



國立中山大學 機械與機電工程研究所

碩士論文

介電質常壓電漿產生器之開發及其於質譜分析之應用

Development of a DBD Plasma Generator and the Applications

for Mass Spectrometry

研究生：楊超榮 撰

指導教授：林哲信 博士

中華民國 九十九 年 一 月

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校機械與機電工程學系碩士班

研究生楊超榮（學號：M963020018）所提論文

介電質常壓電漿產生器之開發及其於質譜分析之應用

經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

謝建仁

陳和發

朱訓鵬

林炳信

指導教授(可免) _____

系主任/所長(可免) _____

目錄

目錄	I
圖目錄	IV
表目錄	VII
摘要	VIII
縮寫表	X
單位符號表	XII
第一章、 緒論	1
1.1 前言與論文架構.....	1
1.2 電漿簡介.....	2
1.2.1 電漿主要分類與特性.....	4
1.3 大氣微電漿於化學檢測之回顧	11
1.3.1 直流電暈放電 (DC glow discharge)	11
1.3.2 感應耦合電漿 (Inductively Coupled Plasmas, ICP)	12
1.3.3 微波電漿 (Microwave induce plasmas, MIP)	14
1.3.4 電容耦合電漿 (Capacitively Coupled Plasma, CCP) .	16
1.3.5 介電質放電電漿 (Dielectric-Barrier Discharge, DBD)	
.....	18
1.4 大氣質譜游離源簡介.....	20
1.4.1 電噴灑游離法 (Electrospray Ionization, ESI)	22

1.4.2 大氣壓化學游離法(Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI)	24
1.4.3 大氣壓力光游離法 (Atmospheric Pressure Photoionization, APPI)	25
1.4.4 大氣壓基質輔助雷射脫附游離法 (Atmospheric Pressure Matrix-assisted Laser Desorption / Ionization, AP-MALDI)	26
1.4.5 即時直接游離法 DART (Direct Analysis in Real Time)	27
1.5 研究動機與目的.....	30
第二章、 實驗原理與方法.....	33
2.1 介電質放電電漿特性.....	33
2.2 質譜基本原理.....	35
2.3 電漿游離機制.....	36
2.4 實驗設計與方法.....	38
2.4.1 電源設計.....	39
2.4.2 微電漿產生器開發.....	42
2.4.3 光譜檢測及電漿特性.....	43
2.4.4 質譜檢測.....	44
2.5 實驗設計與檢測目標.....	47
第三章、 微型常壓介電質放電電漿產生器之電漿特性測試	48

3.1 電漿溫度與離子濃度.....	48
3.2 發射光譜測量.....	52
第四章、 快速質譜檢測與中藥分析及結果討論.....	58
4.1 單一樣本質譜檢測.....	58
4.2 中藥材之快速質譜檢測	61
4.3 複方中藥材快速質譜檢測	64
4.4 結果討論.....	67
第五章、 結論與未來展望.....	69
5.1 結論.....	69
5.2 其他介電質放電電漿游離源的比較	70
5.3 未來展望.....	73
參考文獻	74



圖目錄

圖 1.1 直流放電電漿電流與電壓關係圖	5
圖 1.2 氣體壓力、電極距離乘積與崩潰電壓之關係曲線圖	8
圖 1.3 汞電漿在固定電流電壓下，氣壓與電子、氣體溫度的關係圖	10
圖 1.4 Eijkel 等人的直流電暈放電電漿晶片	12
圖 1.6 ICP 電漿噴蝕 (Plasma Jet) 架構	14
圖 1.8 石英晶片製作的 MIP 電漿檢測器	16
圖 1.9 環狀電極的微波電漿源	16
圖 1.10 電容耦合微電漿晶片	17
圖 1.11 micro-CCP 光譜檢測架構圖	18
圖 1.12 介電質放電電漿晶片	20
圖 1.13 Mircohollow Cathode Discharge (MHCD) 質譜檢測架構	20
圖 1.15 大氣壓化學游離法示意圖	24
圖 1.16 大氣壓光游離法示意圖	25
圖 1.17 AP-MALDI 架構	27
圖 1.19 DART 游離源構造圖	28
圖 1.18 RF 大氣電漿產生器	29
圖 1.19 RF-DART 系統偵測固體揮發樣本架構示意圖	30
圖 2.1 介電質放電電漿的基本架構圖	34

圖 2.3 質譜儀基礎架構示意圖	36
圖 2.4 電源設計圖	40
圖 2.5 IC 555 電路及其產生訊號	41
圖 2.6 介電質電漿產生器架構圖	42
圖 2.7 介電質電漿產生器實體圖	43
圖 2.8 光學發射光譜 (OES) 量測架構圖	44
圖 2.9 介電質電漿產生器之質譜儀檢測架構圖	45
圖 2.10 介電質電漿產生器之質譜儀檢測圖	46
圖 3.1 微型常壓介電質放電電漿產生器在大氣環境所產生的電漿 ..	49
圖 3.2 微型常壓介電質放電電漿產生器產生的氮氣電漿噴焰	49
圖 3.3 氮氣電漿噴焰的溫度與輸出功率關係圖	50
圖 3.4 微型常壓介電質放電電漿產生器於固定操作條件下的總離子 層析圖	51
圖 3.5 微型常壓介電質放電電漿產生器於操作條件下的質譜背景圖	52
圖 3.6 在不同供應電壓下所取得的萃取離子層析圖	52
圖 3.8 微型常壓介電質放電電漿產生器之空氣與氮氣光譜	54
圖 3.9 微型常壓介電質放電電漿產生器測得之氧氣光譜	55
圖 3.10 微型常壓介電質放電電漿產生器測得之氮氣光譜	56
圖 3.11 微型常壓介電質放電電漿產生器測得之氫氣光譜	57

圖 4.1 本實驗電漿游離源結合質譜系偵測乙醇的質譜圖	59
圖 4.2 偵測丙酮的質譜圖	59
圖 4.3 偵測咖啡因的質譜圖	60
圖 4.4 磨碎的咖啡豆所測得的質譜圖	60
圖 4.5 當歸之偵測訊號圖	62
圖 4.6 川芎之偵測訊號圖	62
圖 4.7 丁香之偵測訊號圖	63
圖 4.8 肉桂之偵測訊號圖	63
圖 4.9 當歸混合丁香之偵測訊號圖	65
圖 4.10 當歸與丁香混合萃取溶液的偵測訊號圖	65
圖 4.11 當歸、丁香與肉桂混合之偵測訊號圖	66
圖 4.12 當歸、丁香、肉桂混合萃取溶液的偵測訊號圖	66
圖 5.1 北京清華大學學者張新榮研究團隊研發的 LTP probe	71
圖 5.2 LTP probe 作為質譜游離源進行即時化學分析	71
圖 5.3 Franzke 研究團隊研發的 DBDI.....	72

表目錄

表 3.1 氮氣 OES 對照表.....	54
表 3.2 氧氣 OES 對照表.....	55
表 3.3 氦氣 OES 對照表.....	56
表 3.4 氫氣 OES 對照表.....	57
表 5.1 三種 DBD 游離源比較表.....	72

摘要

電漿技術近年來運用在許多化學檢測，電漿光輝的發光性與等電位離子化的特性，便於使用光譜或質譜分析達成檢測目的，對於運用在各種化學分析的電漿裝置有非常廣泛的研究，不同類型電漿進行檢測的方案也一一被提出，且有趨於微小化的趨勢。

本研究成功研發出微型常壓介電質放電 (Dielectric Barrier Discharge, DBD) 電漿產生器，結合質譜儀，利用此系統進行揮發性化學樣本之質譜檢測，樣本可直接藉由電漿游離源形成離子進入質譜進行快速分析，而不需要複雜的樣本萃取處理。DBD 電漿產生器以內徑 1.5 mm、外徑 3.0 mm、長 50 mm 的玻璃管為主體，管中以一直徑 1 mm 的銅線作為內電極，銅箔包覆管外為外電極，電漿產生於兩電極之間約 25 mm 的管中區域。此電漿裝置電源使用自製電源系統提供 27 kHz, 2000 V 的高頻率高電壓電源，產生電漿的輸出功率需求約為 2.4 W，在正常操作條件下電漿產生氣溫度維持在 50°C 以下。分別使用氦氣、氬氣等惰性氣體作為 DBD 電漿晶片之電漿氣體，並以光譜檢測 (Optical emission spectroscopy, OES) 氦、氬、氮、氧電漿，可得代表不同氣體能階躍升之光譜，證實 DBD 電漿產生器產生電漿之效能。此電漿產生器作為質譜游離源結合質譜偵測，可偵測出小分子有機化學物質，如偵測出乙醇分子量 47。此外多種的中藥材

料如丁香、川芎、當歸等等，亦成功使用此 DBD 電漿/質譜系統測出代表特性之質譜圖，並且混合三種藥材進行測試也成功的辨認出三種藥材組成。

本研究研發的介電質常壓電漿產生器，使用低功率電源，便可產生高離子濃度的常壓電漿作為質譜檢測的游離源。許多傳統質譜游離源需要在真空狀態並要求樣本的前處理，相對於傳統質譜儀的游離源，利用此電漿產生器做游離源可在大氣環境進行操作，且化學樣本可直接藉由電漿游離源產生揮發進入質譜快速分析，而不需要複雜的樣本萃取處理，可減少樣本消耗、加快檢測速度。

關鍵字：介電質放電電漿、光學發射光譜儀、質譜檢測、大氣壓力游離法

縮寫表

APCI : Atmospheric Pressure Chemical Ionization , 大氣壓光離子化游離法

AP-MALDI : Atmospheric Pressure Matrix-assisted laser desorption/ionization , 大氣壓基質輔助雷射脫附游離法

APPI : Atmospheric Pressure Photoionization , 大氣壓力光游離法

BJT : Bipolar Junction Transistor , 雙極性電晶體

CCP : Capacitively Coupled Plasma , 電容耦合電漿

CE : Capillary Electrophoresis , 毛細管電泳

CI : Chemical Ionization , 化學游離法

DART : Direct Analysis in Real Time

DBD : Dielectric Barrier Discharge , 介電質放電

DBDI : Dielectric Barrier Discharge Ionization , 介電質放電游離法

DC : Direct Current , 直流電

EI : Electron Ionization , 電子游離法

ESI : Electrospray Ionization , 電灑游離法

FD/FI : Fiels Desorption / Field Ionoization

GC : Gas Chromatography , 氣相層析

ICP : Inductively Coupled Plasmas , 感應耦合電漿

IMR : Ion-Molecular Reaction , 離子-分子反應

IP : Ionization Potential , 游離能量

LC : Liquid Chromatography , 液相層析

LTP : Low-temperature Plasma , 低溫電漿

MALDI : Matrix-assisted Laser Desorption / Ionization , 基質輔助雷射

脫附游離法

MEMS : Micro Electro Mechanical Systems , 微機電系統

MHCD : Mircohollow Cathode Discharge , 微孔洞陰極放電

MIP : Microwave Induce Plasmas , 微波電漿

MS : Mass Spectrometry , 質譜儀

OES : Optical Emission Spectroscopy , 光學發射光譜儀

RF : Radio Frequency , 射頻

TIC : Total Ion Chromatogram , 總離子層析圖

VUV : Vacuum-ultraviolet , 真空紫外線

單位符號表

A	安培
amu	原子質量單位
cm	公分
cm ³	立方公分
d	電極間距
eV	電子伏特
g	公克
g mol ⁻¹	每莫爾克
GHz	十萬萬赫
ions cm ⁻³	每立方公分離子數
K	絕對溫度
kHz	千赫
kV	千伏特
L min ⁻¹	每分鐘升
MHz	兆赫
ml	毫升
ml min ⁻¹	每分鐘毫升
mm	公釐

mm ²	平方公釐
mm ³	立方公釐
ms	毫秒
mW	毫瓦特
nL s ⁻¹	每秒奈升
nm	奈米
ns	奈秒
°C	攝氏溫度
p	氣體壓力
pg ml ⁻¹	每毫升微微克
pg s ⁻¹	每秒微微克
ppb	十億分率
ppm	百萬分率
SLM	Standard Liter per Minute 每分鐘標準公升
Te	電子溫度
Tg	氣體溫度
Torr	托里切利 (釐米汞柱, mm-Hg)
V	伏特
W	瓦特

μA	微安培
μm	微米
ε	介電系數
γ_{se}	二次電子放射濃度
λ	平均自由路徑
ω	電漿密度

第一章、緒論

1.1 前言與論文架構

自從二十世紀初電漿被發現以來，此種高能量密度的等離子體便被運用在許多科學研究與工業上，在常壓環境下能夠生產的大氣電漿的發展也越來越重要，本研究研發出新式大氣電漿產生器，利用毛細管結構製作低成本的微型介電質放電電漿（Dielectric-Barrier Discharge, DBD）產生器，並利用研發出的電漿技術之離子化能力連結質譜儀偵測來進行小分子生物樣品的分析。

本研究論文架構如下：第一章、緒論，先提出研究背景，再提出電漿的基礎理論與大氣電漿的應用；透過文獻回顧大氣微電漿應用於化學檢測的相關研究，以及各種大氣質譜游離源的介紹，進而提出實驗動機與目的。

第二章、實驗原理與研究方法，說明了本研究所使用的介電質放電電漿特性、電漿游離機制與質譜檢測之原理，並敘述了本研究所研發的微型常壓介電質放電電漿產生器的設計與開發；以及實驗所需的設備與實驗方法。

第三章、微型常壓介電質放電電漿產生器之電漿特性測試，針對本研究所研發之電漿產生器所產生的電漿，進行光學發射光譜（Optical Emission Spectroscopy, OES）測試、電漿溫度量測，透過各

種電漿基本測試結果討論本研究所研發之電漿的特性。

第四章、微型常壓介電質放電電漿運用於快速質譜檢測與中藥分析之結果與討論，使用此電漿產生器作為游離源的質譜系統針對各種質譜檢測與中藥分析之結果與討論。第五章、結論。

1.2 電漿簡介

在物理上，電漿 (Plasma) 意指「完全或部份離子化而其中正負離子數大約相同的氣體」，而「Plasma」一詞源自希臘文，原意指「被塑成的物體」，Plasma 在生理學上意指血漿、生物學上則為原生質，因為此語具有跟隨容器改變自身形狀物質之意。而電漿在 1928 年被美國物理化學家 Irving Langmuir 命名確定，Langmuir 在研究電離化氣體時，在實驗中發現到氣體於電子管中振盪解離後的現象與原生質的膠質振動情形相似，因此 Langmuir 就將所發現的離子化氣體稱為電漿。現今，電漿被廣泛地定義為：完全或部份離子化的氣體；就其組成物種的能量而言，它有別於固態、液態與氣態，又被稱為物質的第四態。電漿產生的原因是由於氣態原子或分子吸收的能量超出一特定值，便會使其外層電子產生游離，而使氣體形成不同程度的離子化狀態，即為電漿。產生電漿的方式一般藉由外加的電場或電磁場提供氣體解離與振盪的能量。在特定的壓力下，氣體分子吸收這些能量後會產生部分離子化反應，形成包含有：氣體原子、離子、電子、受激

態介穩物種 (metastables)、自由基、可見光、紫外光、真空紫外光等多種且複雜的物種[1]。簡而言之，電漿產生的方式是利用高電壓先將單一氣體分子解離成帶電的電子與離子，其中的電子繼續撞擊另一氣體分子再形成更多電子及離子，這樣連續的作連鎖反應，因而產生電漿。

電漿被發現後，開始有許多的學者著手研究電漿的化學及物理特性，以及尋找其相關之應用。科學家發現電漿的產生包含許多不同成分間的作用 (Heterogeneous Interactions)，其中包括紫外線、未解離的中性粒子、活化粒子、電子及離子的反應。尤其是包含了各種具能量的粒子，它們能引發許多特殊的化學與物理的反應。因而電漿可以提供廣泛的應用，例如在半導體積體電路製造方面，舉凡不同材料薄膜的成長及電路的蝕刻皆普遍由電漿技術達成；另外在半導封裝及紡織業方面，則使用電漿清潔及改變材料表面以達到特殊的功能及效果；在環保方面，電漿火炬可以安全固化焚化爐所產生之高污染灰渣；而在科學研究方面電漿也己成為重要的工具，如奈米碳管的成長，微機電的研發等[1]。

傳統的電漿系統必須在真空反應室中產生，真空的目的是為了加大電子與反應氣體之中性粒子碰撞之平均自由路徑，電子平均自由路徑大，碰撞所獲得的能量也較大，因此可在氣體碰撞後造成崩潰效應

而產生電漿。現行電漿技術多為操作在低氣壓（ $10 \sim 10^{-2}$ Torr）之輝光放電（Glow Discharge），操作在一大氣壓的低溫電漿則是現在電漿研究的重要課題。

1.2.1 電漿主要分類與特性

電漿分類方式繁絮，根據氣體壓力、電子溫度以及電漿放電形式的差異各有不同的分類：

I. 氣體壓力的區分：低壓電漿（Low-pressure Plasma） vs. 常壓電漿（Atmospheric- pressure Plasma）

低壓電漿一般又稱為輝光放電（Glow Discharge），在 $10 \sim 10^{-2}$ Torr 的低壓氣態介質下產生，低壓直流放電依其電壓與電流的關係大致上，可以劃分為六個區域如圖 1.1 [2]:

(1) Townsend discharge regime（湯森放電區）

(2) Transition range（過渡區）

(3) Normal glow discharge（正常輝光放電）

(4) Abnormal glow discharge（異常輝光放電）

(5) Transition range（過渡區）

(6) Arc glow discharge（弧光放電）

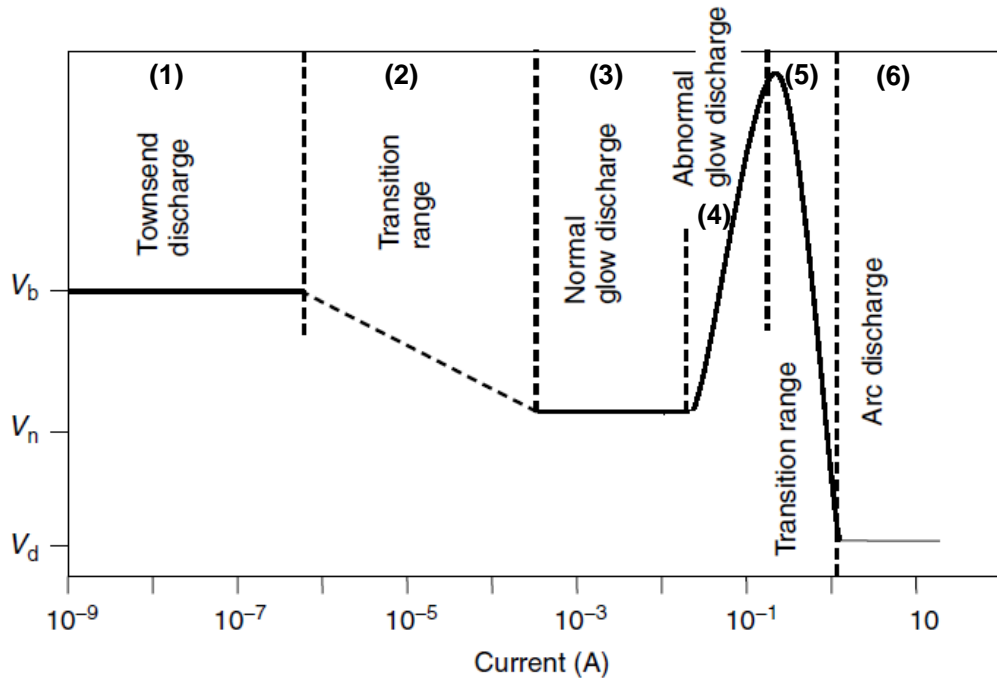


圖 1.1 直流放電電漿電流與電壓關係圖[2]

圖 1.1 中， V_b 是崩潰電壓， V_n 是正常操作電壓， V_d 是電弧放電的操作電壓，橫軸的電流也可以以壓力替換。第一部份的電壓高於崩潰電壓，部份氣體離子化導致低電流放電形成湯森放電區，此時只有產生少數的離子與自由電子，又稱暗放電區 (Dark discharge)。當電流密度或是氣壓增加，進入第一個過渡區，直到電流增強到可維持放電時電壓即下降，此時帶電粒子數量增加，可達成動態平衡而能自續放電，即為正常輝光放電區 (Normal glow discharge)。剛進入正常輝光放電區時，輝光放電並未覆蓋整個陰極，所以電流增加並不會改變電流密度，電壓也不需要增加；當電流持續增加，輝光放電會完全覆蓋整個陰極表面，此時電流增加便會增加電流密度，也需要增加放電

電壓，而進入異常輝光放電區 (Abnormal glow discharge)，一般半導體製程的濺鍍 (sputtering)、蝕刻 (etching) 等技術皆操作在此區域。放電電流持續增加，電流密度極高造成加熱氣體離子撞擊陰極，陰極溫度會愈高，愈容易放出熱電子導致電極間的電弧放電，此區域就稱為電弧放電區 (Arc glow discharge)，一般使用電漿的熔煉、焊接、切割技術皆操作在此區域。三種不同形式的輝光放電在特定的條件下也都可以在大氣壓下產生，而電弧放電多半於大氣壓下操作[2]。

低壓電漿廣泛被運用在各種製程，如濺渡 (Sputter deposition)、電漿輔助物理氣相沈積 (Plasma assisted physical vapor deposition) 及電漿輔助化學氣相沈積 (Plasma assisted chemical vapor deposition) [2]。低壓電漿有以下優點，(1) 由於壓力低可提高分子的平均自由路徑，增加分子碰撞能量，因此所需崩潰電壓低；(2) 可以穩定操作控制電漿放電區域；(3) 電子溫度夠高達到將分子解離的條件，但電漿整體氣體溫度卻容易維持低溫，便於處理耐熱性不佳的材料；(4) 相對高的離子濃度可用於蝕刻與沈積反應；(5) 可在很大的體積內產生平均的電漿。但是低壓電漿需要相對昂貴複雜的真空系統。

常壓電漿則是在 760 Torr，一大氣壓下所產生的電漿，電漿生成之基本要素電子必需有足夠能量才可與中性氣體分子產生非彈性碰撞，藉此誘發出崩潰效應，一大氣壓下電子與粒子二者平均自由路徑

差異的幅度比低壓狀態下縮小多，因此電子很容易與中性氣體分子碰撞散失而無法累積到足夠大的能量來解離氣體以維持電漿。要克服常壓狀態中不利電漿形成的因素，而產生常壓電漿的方式有兩種，一是利用很高的電流使氣體分子加熱，獲得足夠的能量而形成高溫電漿；二是持續供給極大的電場，使電子在兩次碰撞間的有限距離能累積足夠造成解離的能量。

現行使用高電流產生常壓電漿的方式如電漿炬 (Plasma torch) [3, 4]，通以高電流的直流 (DC) 或射頻 (Radio Frequency, RF) 電源 (數十伏特電壓，數百安培電流)，並經由側向通入氣體，在電極間產生高速氣流旋轉，將電漿穩定下來並推向出口，產生極高溫度的連續電弧放電，電漿炬中心溫度可高達數萬 K，由於其超高溫的特性，在工業上被廣泛用於金屬材料的加工、熔接、及鋼鐵與礦石的冶煉等方面，電漿炬也被利用處理各種有害廢棄物。然而電漿炬產生耗能巨大的熱電漿，應用範圍侷限且由於其中大量的電弧放電造成電極壽命短，因此如何以提供高電壓的方式產生穩定的冷電漿也是目前大氣電漿研究的趨勢。

欲了解產生電漿氣壓與電壓的關係，可藉由 Paschen 在 1889 年提出的電極板間產生電漿的崩潰電壓公式 (1-1)：

$$V_b = \frac{B(p \cdot d)}{\ln[A(p \cdot d)] - \ln[\ln(1 + 1/\gamma_{se})]} \quad (1-1) [5]$$

V_b 為崩潰電壓，A 與 B 為常數， γ_{se} 為二次電子放射係數， p 為氣體壓力， d 是電極間距。因為電子在氣體中的平均自由路徑 λ 與氣體壓力 p 成反比，故在平面電極固定距離的情況下，壓力越大， $p \cdot d$ 乘積越大，電漿生成所需崩潰電壓越大。藉由此公式可繪製出在不同氣體環境中，氣體壓力、電極距離乘積與崩潰電壓之關係曲線，稱為 Paschen curves，如圖 1.2[5]。

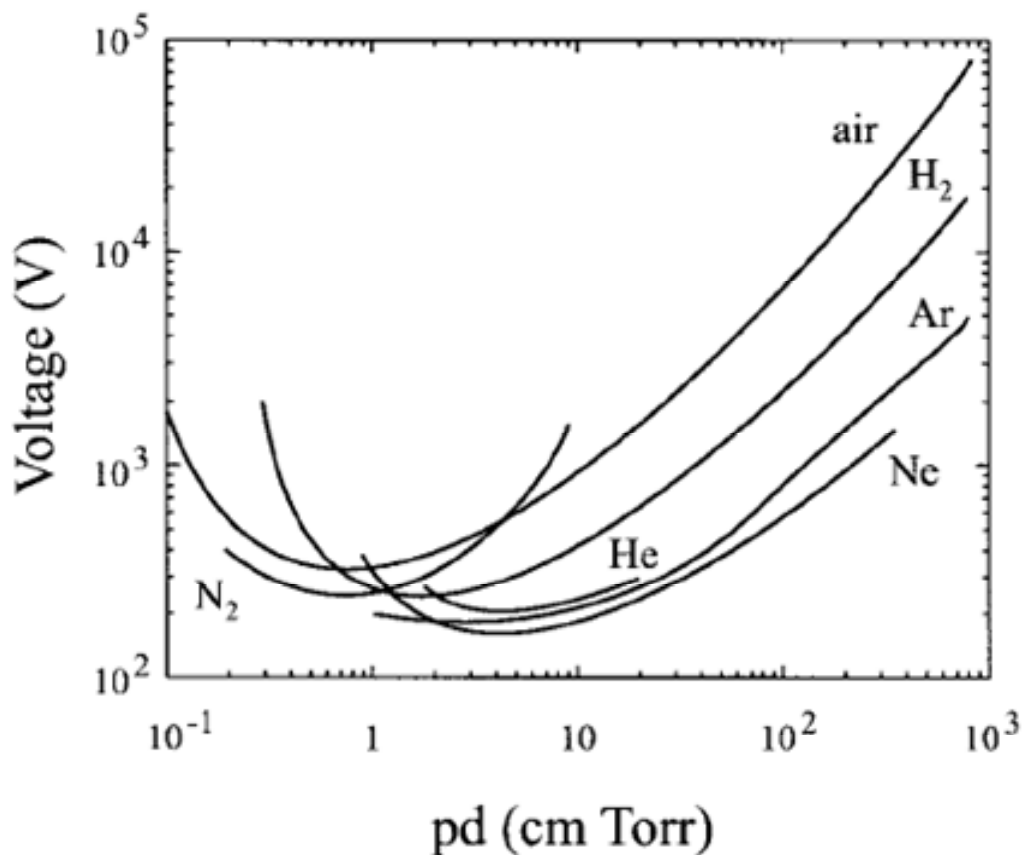


圖 1.2 氣體壓力、電極距離乘積與崩潰電壓之關係曲線圖[5]

由此圖可清楚看出平行板電極在各種氣體環境中，所需崩潰電壓與氣體壓力、距離乘積的關係，若電極板條件相同，則可知崩潰電壓與氣體壓力的關係，在曲線的右半部，壓力越大所需的崩潰電壓也就越大，因此足夠的崩潰電壓是形成常壓低溫電漿的重要條件。

II. 電子溫度的區分：非熱平衡電漿 (Non-thermal Plasmas) vs. 熱平衡電漿 (Thermal Plasmas)

將電漿中的粒子分為電子以及其他粒子（電中性的原子分子、自由基及介穩態粒子等等），當給予產生電漿的電場夠大或較低的壓力造成電子的平均自由路徑大，此時電子得到的動能高於其他粒子，電子溫度會高於氣體溫度，此種狀態下的電漿稱為非熱平衡電漿 (non-equilibrium plasmas)，非熱平衡電漿的氣體溫度通常較低，通常稱之為冷電漿或低溫電漿。熱平衡電漿 (equilibrium plasmas) 則是當電子的平均自由路徑過短，或者所供給的電場過低，使得電子的動能與其他粒子的動能相當，即整體系統的能量呈現出均勻分配，氣體溫度與電子溫度相同，所以稱為熱平衡電漿，而熱平衡電漿的整體能量非常大，電漿溫度高，也可稱為熱電漿[6]。圖 1.3 是固定電流電壓下的汞電漿，隨著氣壓增加而電子溫度與氣體溫度的變化[5]。 T_e 即是電子溫度， T_g 是整體氣體溫度，在相同電流的狀況，此電漿在低壓時 T_e 遠大於 T_g 是屬於非熱平衡電漿；壓力升高，電子平均自由路徑

減短，造成 T_g 與 T_e 漸漸相等，而成為熱平衡電漿；由圖也可看出熱平衡電漿整體氣溫高於非熱平衡電漿。

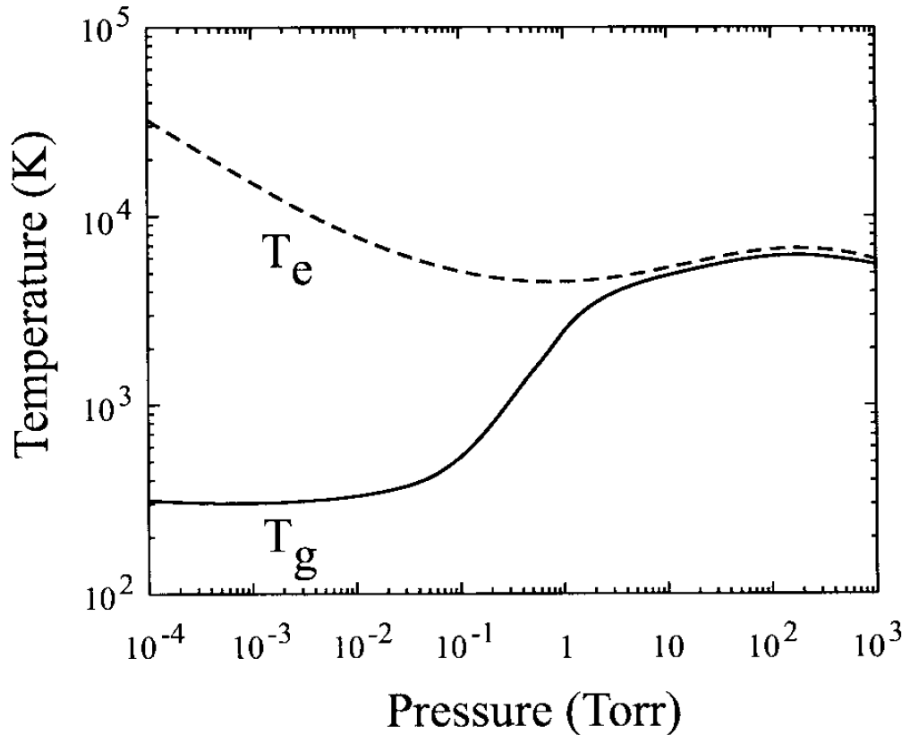


圖 1.3 汞電漿在固定電流電壓下，氣壓與電子、氣體溫度的關係圖[5]。

III. 電漿放電形式的區別：

以電漿放電形式區分可分為：

- (1) 直流電暈放電 (DC Glow Discharge)
- (2) 感應耦合電漿 (Inductively Coupled Plasmas, ICP)
- (3) 微波電漿 (Microwave Induce Plasmas, MIP)
- (4) 電容耦合電漿 (Capacitively Coupled Plasma, CCP)
- (5) 介電質放電電漿 (Dielectric-Barrier Discharge, DBD) 等等各種

不同形式的電漿。

1.3 大氣微電漿於化學檢測之回顧

電漿用途廣泛，此節針對各式大氣壓力下的微電漿放電裝置於化學檢測的應用進行回顧。

1.3.1 直流電暈放電 (DC glow discharge)

直流電暈放電乃利用高壓直流電直接在兩電極間產生電漿，直流電源供應取得簡易，但需要極大的電壓才能達到氣體崩潰形成電漿。直流電暈放電運用在微電漿晶片開發的研究有Eijkel等人在2000開發的直流微電漿晶片[7]，晶片架構如圖1.4，電漿尺寸為 $2 \times 0.45 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ，電源為 9 mW (770 V , $12 \text{ }\mu\text{A}$)，通入氬氣流量 320 nL s^{-1} ，氣體出口連接氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC)，以此系統作OES檢測可測得多種含碳分子的組成，如最低可檢測出濃度 800 ppb 的己烷分子；亦可使用於氣相層析檢測出甲烷等分析物[8]，但由於直流高壓電易產生電弧，破壞電極，造成其壽命較短，點燃時間約可持續2小時。Bessoth等人在2002年也研發了尺寸 $2 \times 0.07 \times 0.07 \text{ mm}^3$ 的微電漿晶片[9]，使用 125 mW 的電源運用於氣相層析檢測，可在鹵代碳氫化合物 (halogenated hydrocarbons) 中檢測出氯的分子，偵測極限為 800 pg s^{-1} 。

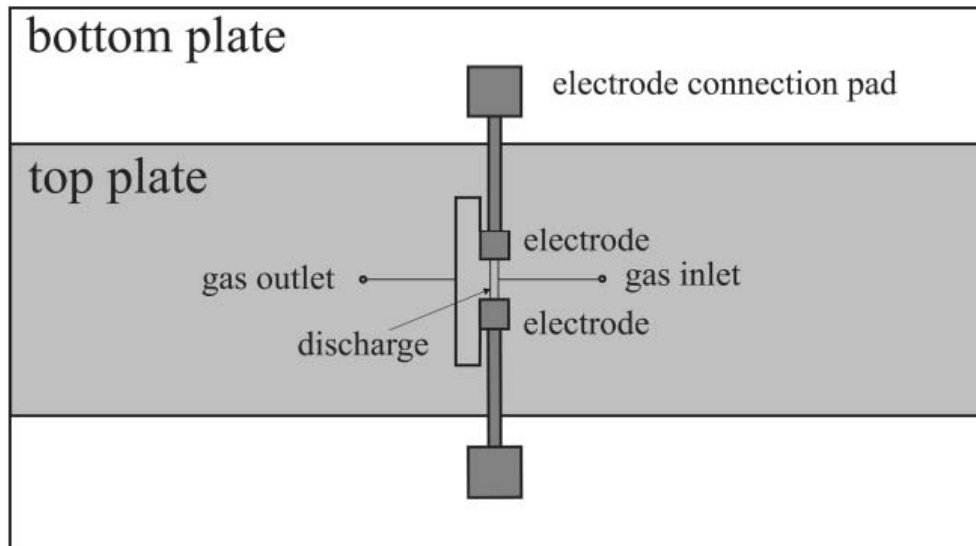


圖 1.4 Eijkel 等人的直流電暈放電電漿晶片[7]

1.3.2 感應耦合電漿 (Inductively Coupled Plasmas, ICP)

感應耦合電漿之電漿產生與維持是用電磁感應產生之電場加熱電漿電子造成游離反應。而電磁感應所需之時變（交流）磁場，是由金屬導線上通交流電流所產生。導線通常繞成圓柱狀或平面型之線圈，而交流電流之頻率多在數十 kHz 至數百 MHz 的範圍。微型化 ICP 在化學分析領域皆有顯著的成果，如學者 Hopwood 與工作團隊 2000 年發表低功率（0.5-20 W, 100-460 MHz）的低壓 micro-ICP [10]，由 5 mm、10 mm 與 15 mm 的線圈組成，如圖 1.5；以低電壓 RF 為電源，通入空氣或氬氣可在反應室中產生穩定電漿。Ichikiet 等學者也發表在陶瓷結構製作的 ICP 電漿噴燄（Plasma Jet）[11]，如圖 1.6，此裝置包含兩個 $15 \times 30 \text{ mm}^2$ 的絕緣層與一個 $1 \times 1 \times 30 \text{ mm}^3$ 的 ICP 放電管道，電源則使用 50 W、144-146 MHz 之 RF，並通入氬氣，此

裝置可利用光纖連接光譜儀測得大於 5 ppm 的氯化鈉溶液，測量原理是利用 ICP 將原子激發而產生輝光，輝光的波形會顯現出特定元素的特徵，此種技術也被稱為 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)。ICP 除了運用在光譜檢測之外，亦常與質譜儀結合使用，稱為 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) [12]，如圖 1.7 為 Buscher 於 2006 發表的 ICP 質譜游離源[13]，ICP 電漿通過離子抽取介面與質譜儀結合，將分析物注入 ICP 電漿中，以電漿作為質譜儀的游離源便可將分析物分解、游離成一價或二價正電荷的原子態離子或化合物離子，連接質譜儀即可測得分析物之原子量。ICP-MS 由於速度快、同時多元素分析、高靈敏度和低偵測極限的優異特性，目前已被廣泛使用各領域的化學檢測。

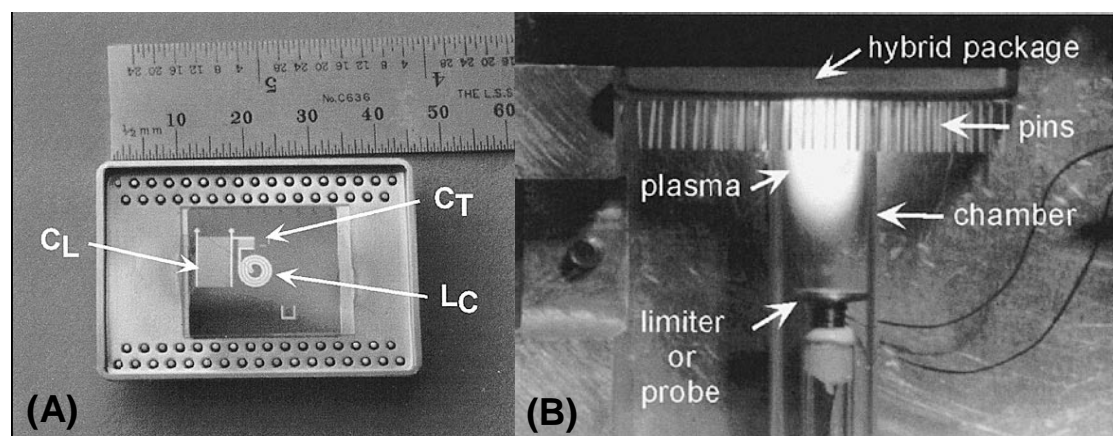


圖 1.5 Hopwood 等人提出的 micro-ICP (A) micro-ICP 的架構 (B) micro-ICP 產生的電漿與檢測系統架構[10]

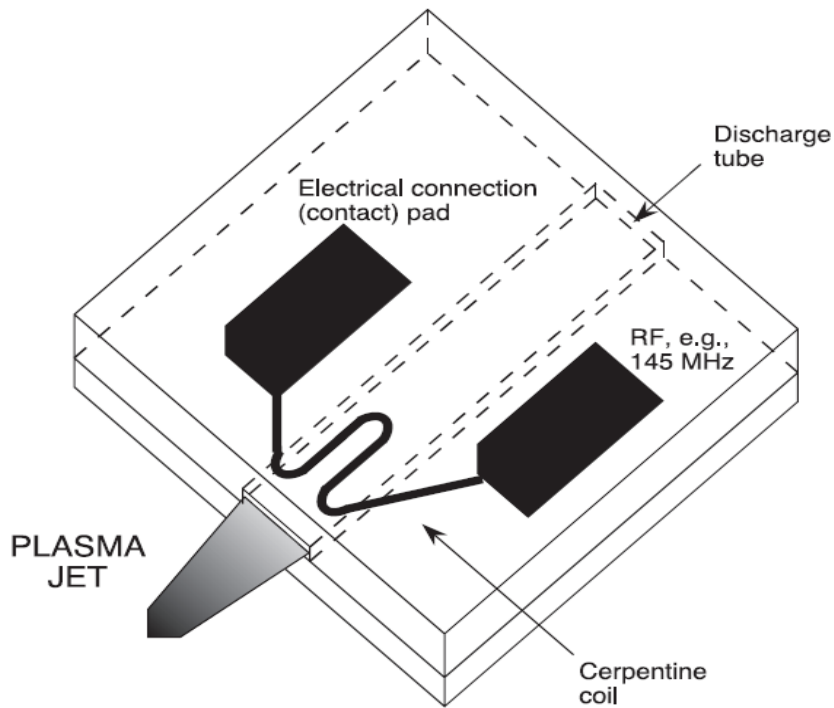


圖 1.6 ICP 電漿噴焰 (Plasma Jet) 架構[11]

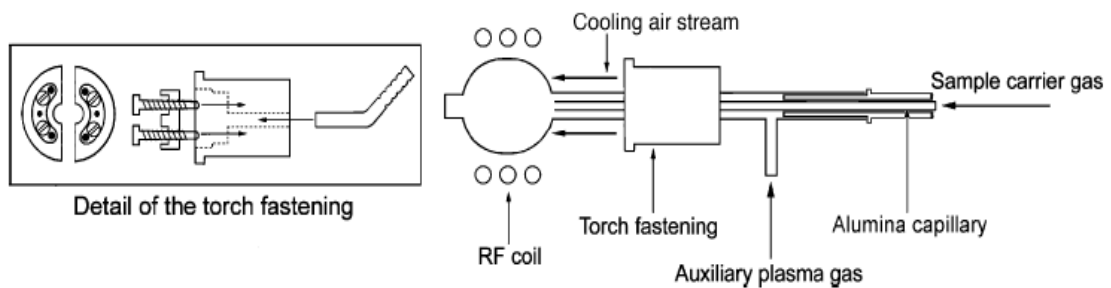


圖 1.7 常壓 ICP 質譜游離源架構圖[13]

1.3.3 微波電漿 (Microwave induce plasmas, MIP)

微波電漿與其他各種電漿架構最大的差異在於並非使用電場解離氣體分子，微波電漿是以電磁波 (2.45 GHz) 激發電漿中的表面波為其機制。考慮由電極，石英板及空氣所組成的三層結構，當電漿密

度滿足 $\omega p > \omega(1+\epsilon)l/2$ 時 (ω : 電漿密度, p : 壓力, ϵ 石英之介電系數), 電磁波在電漿及空氣中會以指數的方式迅速衰減, 因此電磁波能量沿著電漿表面傳遞而構成電漿表面波 (Plasma Surface Wave)。

微波電漿的特點在於可產生高密度電漿, 如以頻率 2.45 GHz 的微波為例, 電漿密度可高於 10^{11} cm^{-3} 。Bilgic 等人利用石英晶片製成 MIP 電漿檢測器如圖 1.8[14], $1 \times 33 \times 90 \text{ mm}^3$ 尺寸的石英晶片依附在一銅板上, 晶片上部也使用 $30 \mu\text{m}$ 厚的銅做為電極, 使用的微波功率 30 W 通入氫氣流率大於 300 ml min^{-1} , 則可維持穩定的微波電漿, 以此設備架設 OES 系統可檢測得 OH、Fe 與大於 50 pg ml^{-1} 的 Hg 等元素。

學者 Iza 等人在 2003 年發表環狀電極的低電源微波電漿源[15]如圖 1.9, 操作壓力於 0.05 Torr 至一大氣壓, 電漿氣體使用氫氣或空氣, 可在功率低於 3W 的電源下產生電漿。此外微波電漿與質譜分析的整合也有顯著的研究成果, 微波電漿的質譜系統稱為 MIP-MS, P. Read 等人在 1997 年便使用氣相層析微波電漿質譜儀 (GC-MIP-MS) 測得鹵素、硫、硒、磷、砷及過度元素等[16], 液相層析微波電漿質譜儀 (LC-MIP-MS) 則可與超音波霧化器結合, 進行即時硒類樣本檢測, 亦可運用於糊狀生物樣本的檢測, 樣本經氣化送入微波電漿質譜儀進行分析。

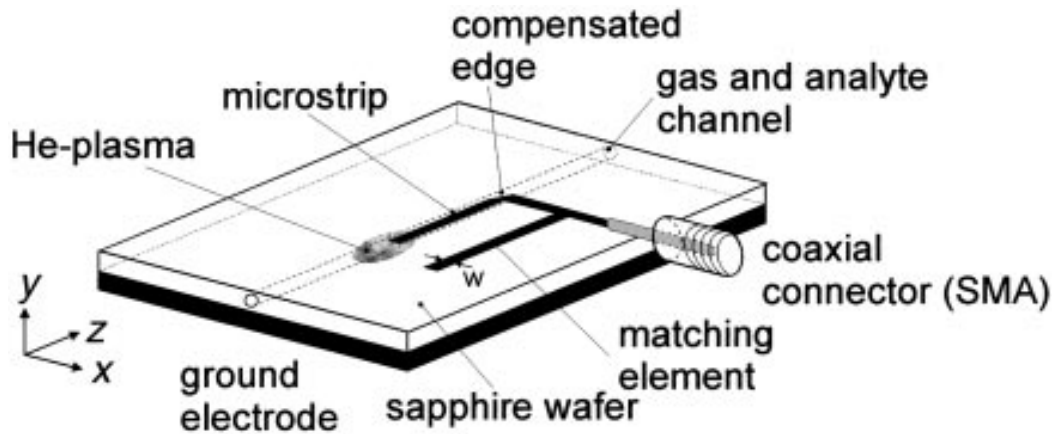


圖 1.8 石英晶片製作的 MIP 電漿檢測器[14]

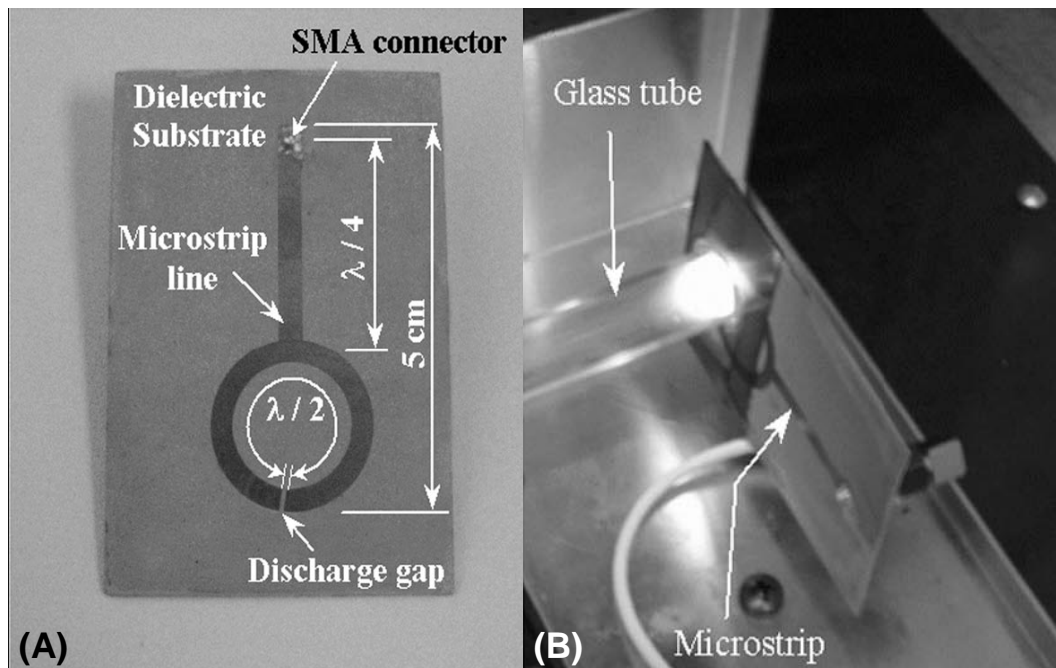


圖 1.9 環狀電極的微波電漿源 (A)晶片架構 (B)電漿產生情況[15]

1.3.4 電容耦合電漿 (Capacitively Coupled Plasma, CCP)

電容耦合電漿是在兩個分開很小距離的金屬電極上通以高頻電源，由於架構類似電子電路中的電容，因此命名為電容耦合電漿，其中一電極連接 RF 電源另一電極接地，兩電極產生的電場達到電極間氣體的崩潰電壓時，氣體離子便會游離造成第二電子相互碰撞，電場

維持一定強度使反應持續進行便可造成電子崩潰而產生電漿，CCP 可在低真空環境中也可在大氣壓中產生電漿。CCP 使用 RF 電源可穩定的產生氬氣電漿以進行化學分析檢測。學者 Bass 等在 2001 年提出玻璃晶片管道中產生 CCP[17]，如圖 1.10，此種 CCP 是以銅片為上下電極，頻率 13.56 MHz 的 RF 為電源，功率 5-20 W，在深 200 或 500 μm 、長 10 mm 的管道中通入氬氣產生電漿以進行 OES 光譜分析或氣相層析。2001 年，學者 Yoshiki 等也發展類似的微電容耦合微電漿（micro-CCP）進行光譜檢測[18]；如圖 1.11，同樣使用頻率 13.56 MHz 的 RF 電源，在 $20 \times 20 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 的玻璃晶片中通入氬氣產生電漿並連接 OES 進行光譜測量。

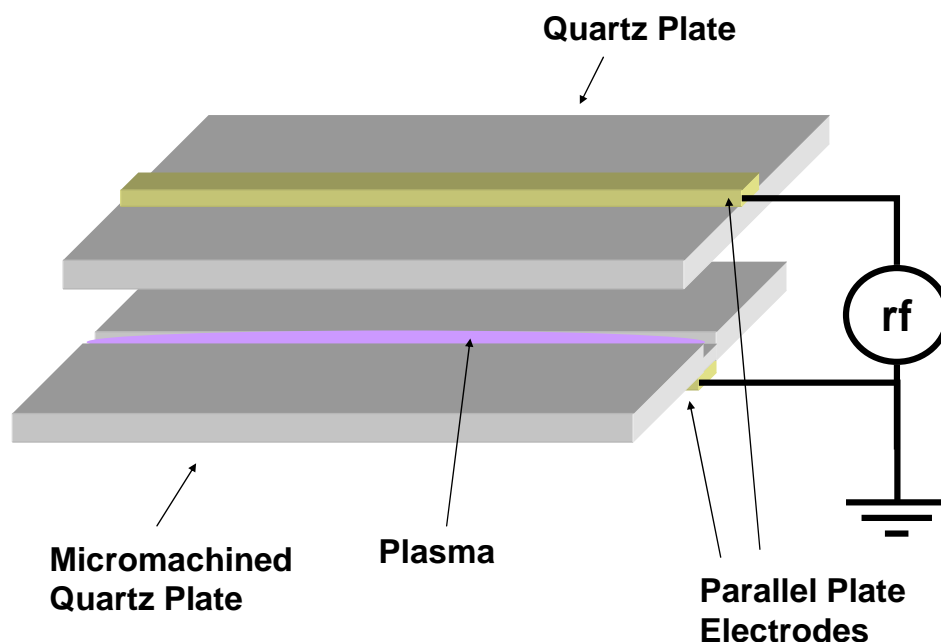


圖 1.10 電容耦合微電漿晶片[17]

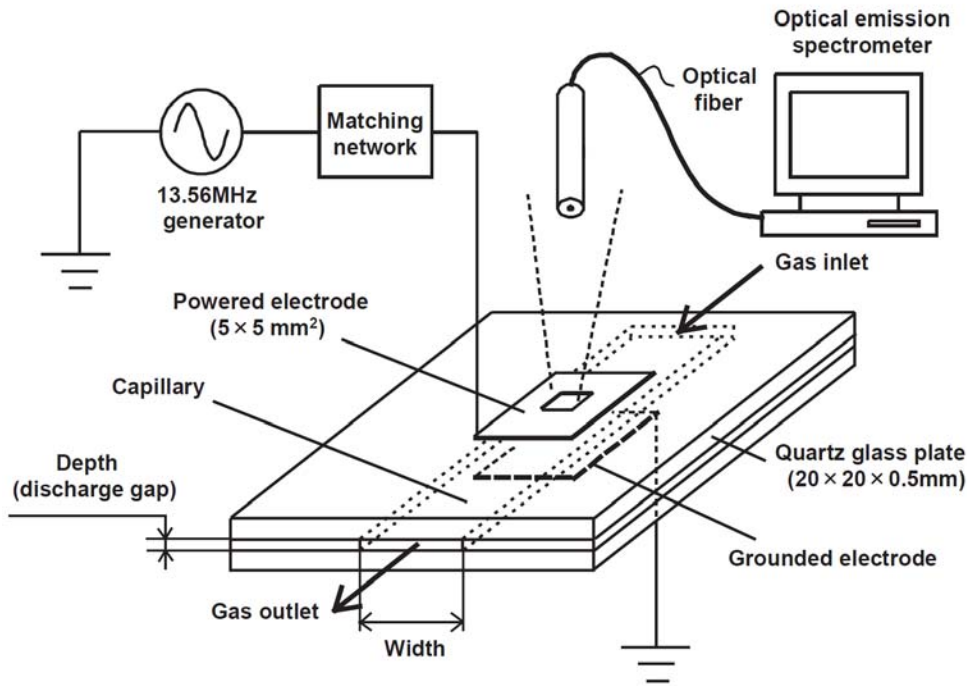


圖 1.11 micro-CCP 光譜檢測架構圖[18]

1.3.5 介電質放電電漿 (Dielectric-Barrier Discharge, DBD)

介電質放電電漿是近年來迅速發展的另一電漿源，介電質放電電漿之主要特徵係在產生電漿的兩電極間至少有一個電極覆蓋具有高介電強度之介電質（如玻璃、石英、陶瓷類），並於兩電極間施予高頻（1 kHz ~ 10 MHz）的高壓電場，以產生放電。當兩電極間電壓達到氣體之崩潰電壓時，電極板間氣體成為導體，介電質之存在則可使放電穩定而產生延時極短（2~4 ns）之微放電，由於微放電之電場極大，使存在氣體間之電子被加速並獲得高能與氣體分子碰撞，使其激化、游離及解離而產生電漿，並生成強反應性的自由基，關於介電質放電電漿的產生方式將於下一章再加以詳細說明。學者 Miclea 等

人研發應用於分析檢測的穩定介電質放電電漿如圖 1.12[19]，此電漿放電裝置包含兩玻璃板覆蓋著鋁電極，電極在分別被 20 μm 厚的玻璃介電層覆蓋，電源使用頻率 5-20 kHz、電壓 750 Vpp 的方波訊號，電源消耗功率小於 1 W；檢測應用於二極體雷射吸收光譜 (Diode Laser Atomic Absorption Spectrometry, DLAAS)，可偵測如 CCl_2F_2 、 CClF_3 與 CHClF_2 等各種氟氯化物中的 Cl、F 含量。此外介電質放電電漿也與氣相層析儀結合進行檢測，以氧氣加入氫氣、氮氣等不同的電漿產生氣體，藉以獲得不同氣體對樣品的詳細分析結果[20]；DBD 電漿晶片也曾被應用於 GC-MS 的質譜游離源[21]。

除了平行電極的介電質放電架構外，學者 Samek 等也於 2004 年發表不同形式的介電質微放電裝置，稱之為微孔洞陰極放電 (Microhollow Cathode Discharge, MHCD) [22]，其結構為兩片金屬電極中間夾氧化鋁為介電質，電漿產生於中心直徑 10 – 500 μm 的小孔洞，使用功率為 1.5 W 的直流電源，此裝置結合質譜儀可偵測出鹵化物與碳氫化合物，如圖 1.13。

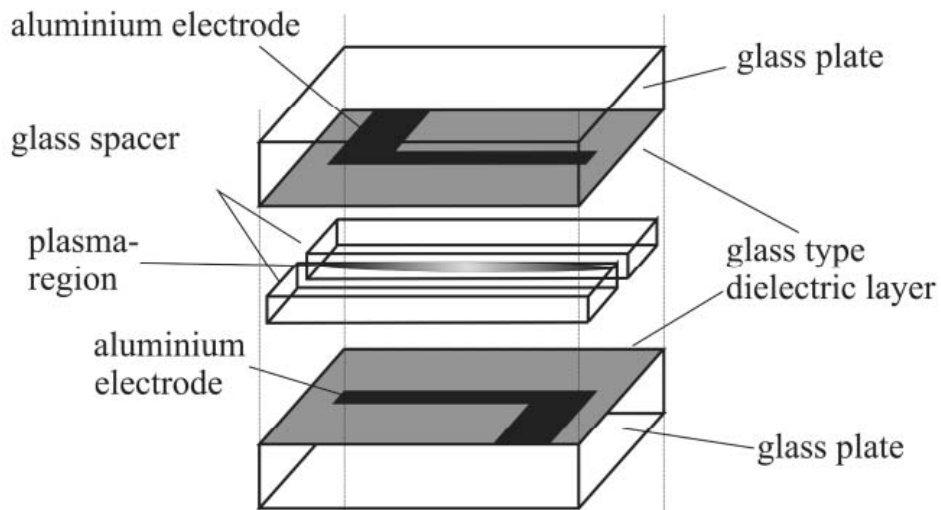


圖 1.12 介電質放電電漿晶片[19]

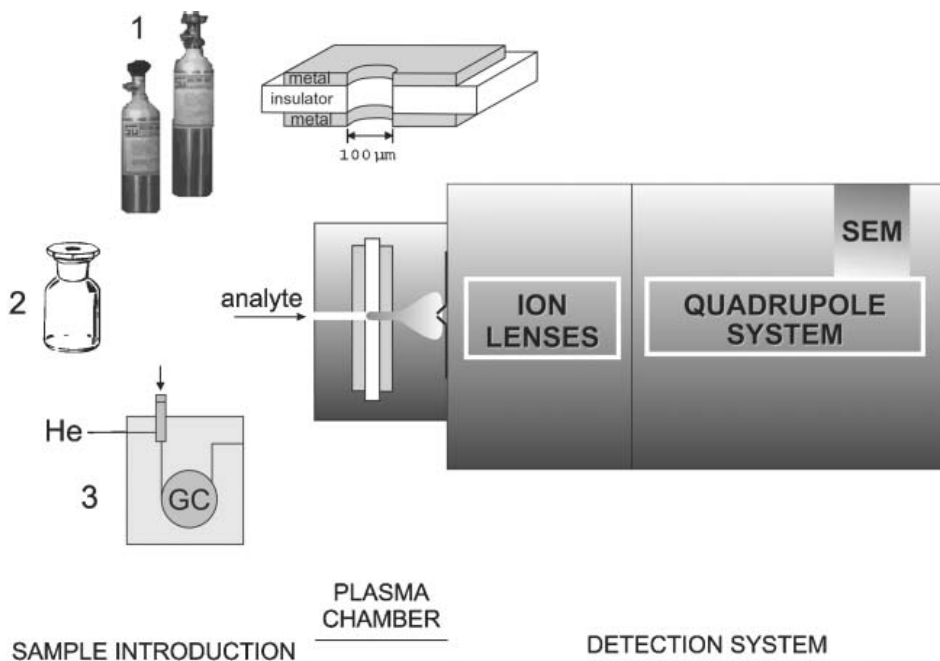


圖 1.13 Microhollow Cathode Discharge (MHCD) 質譜檢測架構[22]

1.4 大氣質譜游離源簡介

質譜儀主要分為三大部份：游離源 (Ion Source)、質量分析器 (Mass Analyzer) 與偵測器 (Detector)；關於質譜原理將於 2.2 節再加以敘述。質譜的游離源對於不同形式的樣本分析及樣本處理方式有

決定性的影響，由於真空環境更有利於原子分子的游離，傳統的游離法多需在真空底下操作如電子游離法 (Electron Ionization, EI)、化學游離法 (Chemical Ionization, CI) 以及 FD/FI (Fields Desorption / Field Ionization)，這些技術皆已經成功被使用。但在真空下的游離源有許多限制，例如在偵測氣體或液體分析物的時候，必需先通過氣相層析儀或注入樣品系統經過特別的設計；分析固體樣本時，要將樣本導入真空下的游離源則必須使用直插式探針 (direct insertion probe)，此探針在使用上有些缺點，易造成真空外洩以及多量分析物的引入會造成游離源的污染。克服真空發展出的游離源即被稱為大氣壓力游離法，大氣壓力游離法比起真空游離法有以下優點：(1) 快速偵測，(2) 可迅速更換樣品，(3) 容易與液相層析 (Liquid Chromatography, LC)、毛細管電泳 (Capillary Electrophoresis, CE) 等分離技術相互連接，(4) 減小真空設備的體積與成本。基於以上優點，大氣壓力游離源不僅帶來更快速的分析，也進一步縮小儀器體積，甚至可發展出攜帶型的質譜儀，大氣壓力游離源成為近年來質譜發展的趨勢。多種大氣壓力游離源也陸續被開發出來，包含有：

(1) 電灑游離法 (Electrospray Ionization, ESI)

(2) 大氣壓化學游離法 (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI)

(3) 大氣壓光離子化游離法 (Atmospheric Pressure Photoionization, APPI)

(4) 大氣壓基質輔助雷射脫附游離法 (Atmospheric Pressure Matrix-assisted laser desorption/ionization, AP-MALDI)

(5) DART (Direct Analysis in Real Time) 等方式，將於以下的篇幅加以回顧。

1.4.1 電噴灑游離法 (Electrospray Ionization, ESI) [23]

電灑游離法是目前最廣泛使用的大氣壓力游離源，在大氣壓下將待測溶液通入一毛細管，藉由外加的高電壓，使毛細管的末端噴嘴處帶正電壓，溶液內的負電荷會被噴嘴處的電壓所吸引，使得在噴口形成的液滴帶有較多的正電荷，因尖端噴嘴帶有高正電壓，會驅使液滴內的正電荷更往液滴的中心集中，此即為帶電液滴 (droplet) 的形成。當帶電液滴的正電荷持續累積累積，直到液滴的表面張力與正電荷所產生的庫倫斥力達到平衡時，將在電灑噴口處可觀察到一錐狀體之泰勒錐 (Taylor Cone)。液態樣本於泰勒錐前端因突破液體之表面張力而產生霧化噴灑之現象，此一現象即為所謂的電噴灑現象 (Electrospray)，電噴灑游離的示意圖如圖 1.14 所示。其所噴出之霧狀液滴將攜帶電荷飛行，其後帶電液滴由於受到電場驅使，在飛行過程中不斷與大量空氣接觸並受到空氣的吹拂，使溶液液滴不斷揮發造

成溶液體積縮小，內部的正離子電荷排斥力漸增，當泰勒錐上的電荷到達雷利極限（Rayleigh limit），此時液體表面的庫倫斥力足以克服液體的表面張力，而將樣品溶液噴灑成為更小的帶電液滴；此相同過程不斷反覆，當達到極小的液滴時，溶液內與正離子間具有足夠引力的分子即有機會隨著正離子單獨脫出，形成氣態分子，而進入質譜儀之質量分析器內進行質荷比的分離。

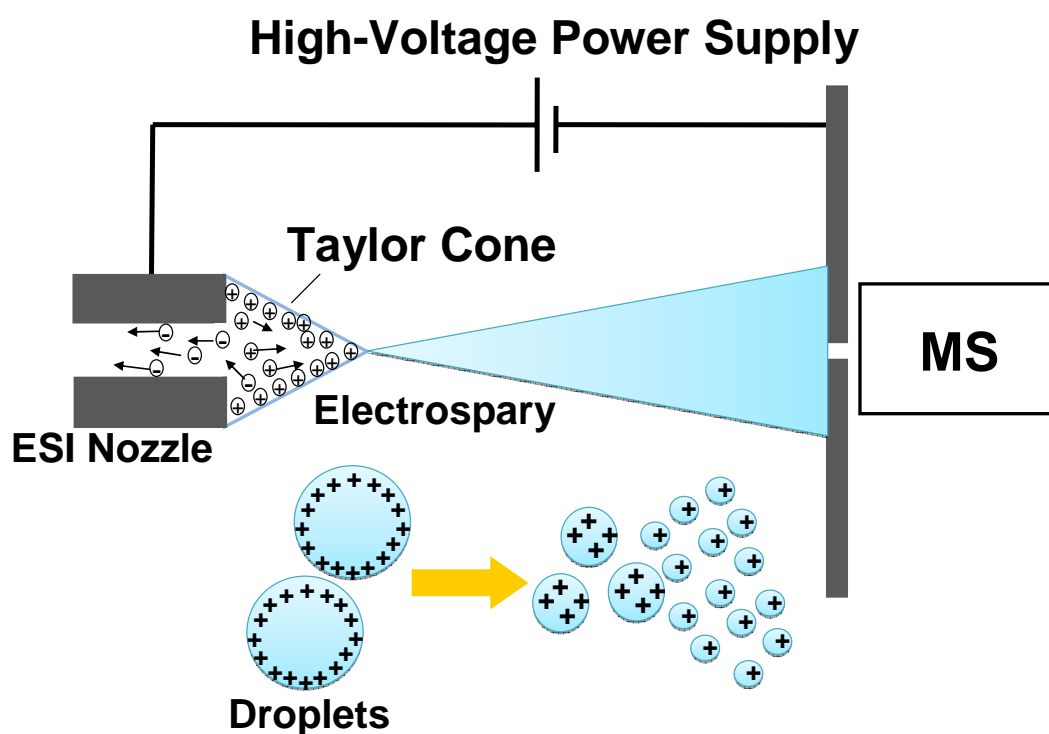


圖 1.14 泰勒錐及帶電液滴形成示意圖[24]

1.4.2 大氣壓化學游離法(Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI)

大氣壓化學游離法使化學游離法 (Chemical Ionization, CI) 的反應可在大氣壓下進行，將分析物和溶劑混合，使其通過霧化器產生微小液滴，液滴在經過一段加熱區時會將溶劑揮發，之後再加以電子束，溶劑液滴會經由電子束產生的放電游離形成溶劑離子，此離子會再與分析物間進行離子-分子反應 (Ion-Molecular Reaction, IMR)，而產生單一電荷之分析物離子，最後再被送到質譜儀偵測。最早設計的游離反應是藉由⁶³Ni-foil產生的電子束來觸發，而這類電子束很快地被產生高電壓 (5-6 kV) 的金屬輝光放電針 (Corona Discharge Needle) 所取代，大氣壓化學游離法的架構如圖1.15[25]。

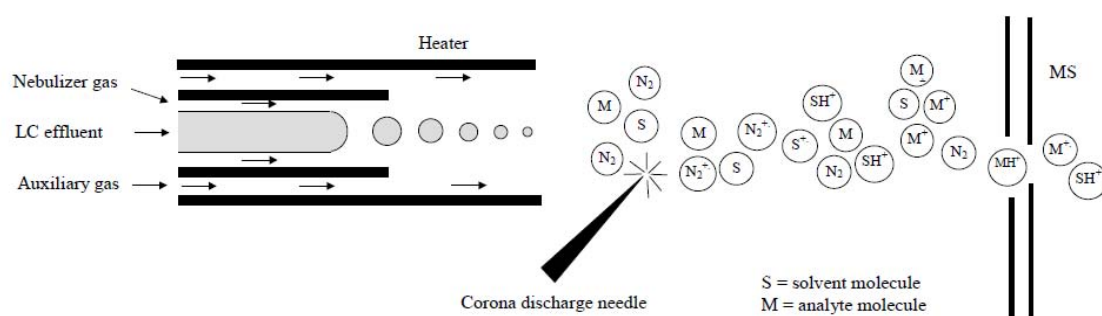


圖 1.15 大氣壓化學游離法示意圖[25]

1.4.3 大氣壓力光游離法 (Atmospheric Pressure Photoionization, APPI)

大氣壓光游離法是用紫外光燈源如氬放電燈 (Krypton discharge lamp)、發射真空紫外線 (Vacuum-ultraviolet, VUV) 光子，使分析物吸收光子，光子能量為10 eV，若其第一能階游離能量 (Ionization Potential, IP) 低於10 eV則會產生游離現象的離子，大氣壓光游離法示意圖如圖1.16[25]。大部分分析物的分子游離能階低於10 eV，而分析過程中使用的氣體與溶劑的游離能階則多半大於10 eV，因此使用大氣壓光游離法時分析物可被選擇性游離，並避免氣體與溶劑的干擾得到單純的背景圖譜。此外，大氣壓光游離法是根據分析物的游離能進行游離，而不同於 ESI 與 APCI 是根據分子極性進行游離，所以 APPI 也可游離低極性的分析物。

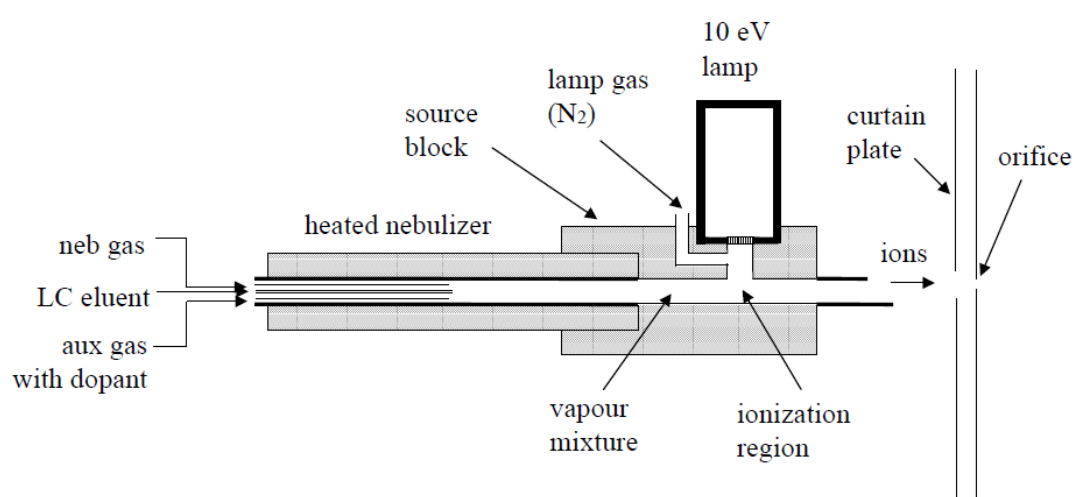


圖 1.16 大氣壓光游離法示意圖[25]

1.4.4 大氣壓基質輔助雷射脫附游離法 (Atmospheric Pressure Matrix-assisted Laser Desorption / Ionization, AP-MALDI)

最早使用以雷射來脫附分析物使其游離的方法並沒有使用基質 (Matrix)，雷射容易破壞分析物，而在1980年代發展出加入基質輔助的基質輔助雷射脫附游離法 (Matrix-assisted Laser Desorption / Ionization, MALDI)，其在於生物分子 (如蛋白質體) 與大分子有機物的質譜分析有良好的功效[26, 27]。使用 MALDI 需先將分析物配製於適當的基質中，再使用雷射撞擊配製好的樣品；基質是用來保護生物分子避免直接被雷射擊滅，且可幫助樣本揮發以及游離。而 AP-MALDI 是在大氣壓力下使用 MALDI 的技術，AP-MALDI 架構如圖 1.17[27]，MALDI 的游離過程必須在 10 mTorr 以下的壓力，AP-MALDI 則是利用高速的氮氣輔助而使游離能在一大氣壓下發生，其樣本配置方式皆同於真空系統的 MALDI，但靈敏度與質譜偵測範圍卻較小。

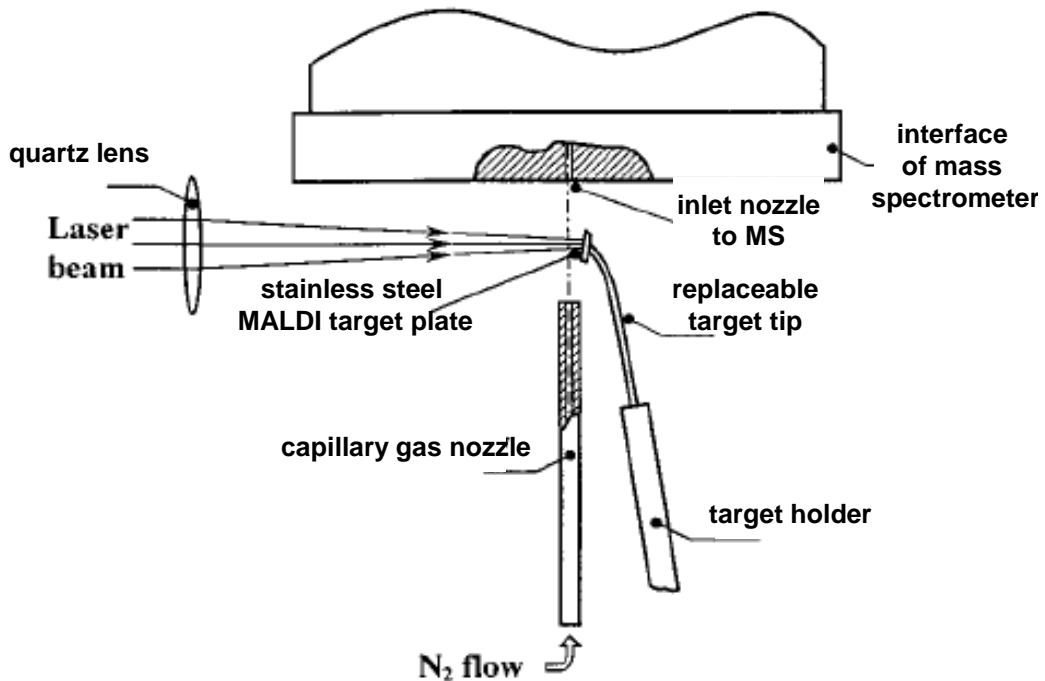


圖 1.17 AP-MALDI 架構[27]

1.4.5 即時直接游離法 DART (Direct Analysis in Real Time)

DART 原理類似大氣壓化學游離法，是第一個以電漿為游離源的商業化大氣壓力游離法[28]，由美國檢測儀器設備商 JOEL 的工程師 J.A. Laramee 以及 R.B. Cody 所開發，利用直流高壓以電暈放電 (Corona Discharge) 的方式來對氬氣進行放電以產生電漿，構造如圖 1.19。尖針電極 (needle electrode) 施加放電電壓為 1~5 kV，通入氬氣流速為 1.5~3 L min⁻¹。將第一個盤狀電極 (perforated disk electrode) 接地，在第二個盤狀電極和網狀電極 (grid electrode) 施加 100~250 V 的正電壓，用來聚焦加速離子並且中和電漿中的電子；

若是要進行負離子的操作模式，則是在兩個電極施加負電壓，以中和電漿中的正離子。產生的電漿會經過一加熱區域，再通過網狀電極將離子被推送至電漿游離源出口，將揮發性樣本放在 DART 出口與質譜儀之間，即可利用 DART 游離源所產生的電漿氣流與分析物表面或所含揮發性成分作用，獲得分析物離子而測得離子訊號。與大氣壓力游離源的最大不同於 DART 可以直接針對固體樣品進行游離，是屬於大氣壓力質譜法（Ambient Mass Spectrometry）。

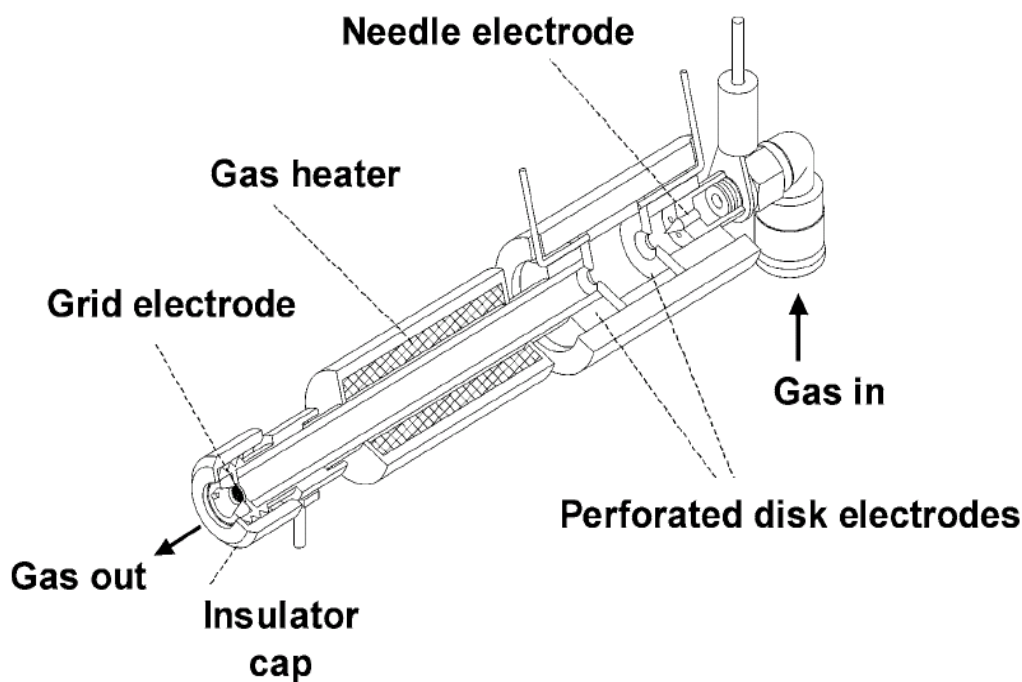


圖 1.19 DART 游離源構造圖[29]

基於 DART 游離源的研究，本實驗室亦成功研發出新式大氣壓力質譜法：射頻直接偵測電漿游離源 RF-DART，電漿源採用相隔 0.5 mm

的兩平板網狀電極，氣體垂直通過網狀電極，電源使用頻率 13.56 MHz 的高頻射頻電源供應器，此大氣電漿產生器在僅 5 SLM 小流量氦氣及 5 W 輸入功率之操作條件下，即可產生穩定均勻的電漿放電，架構如圖 1.18[30]。以此電漿源作為游離源結合三段式四極柱氣相質譜分析儀的 RF-DART 系統架構如圖 1.19 所示，此系統成功地應用在氣體以及固體樣品中揮發性組成的偵測。可以快速取得咀嚼過的口香糖、大蒜、香菸呼氣之氣體樣本訊號；固體樣本中，亦能取得藥材樣本揮發物的質譜訊號，各類樣本皆不需經過繁瑣的前處理步驟。而本游離源僅有氣體輸入，因此質譜儀將不具有傳統游離源所產生的記憶效應，可以對各種樣品進行連續操作，不會因記憶效應影響到下一個樣本的質譜分析訊號。

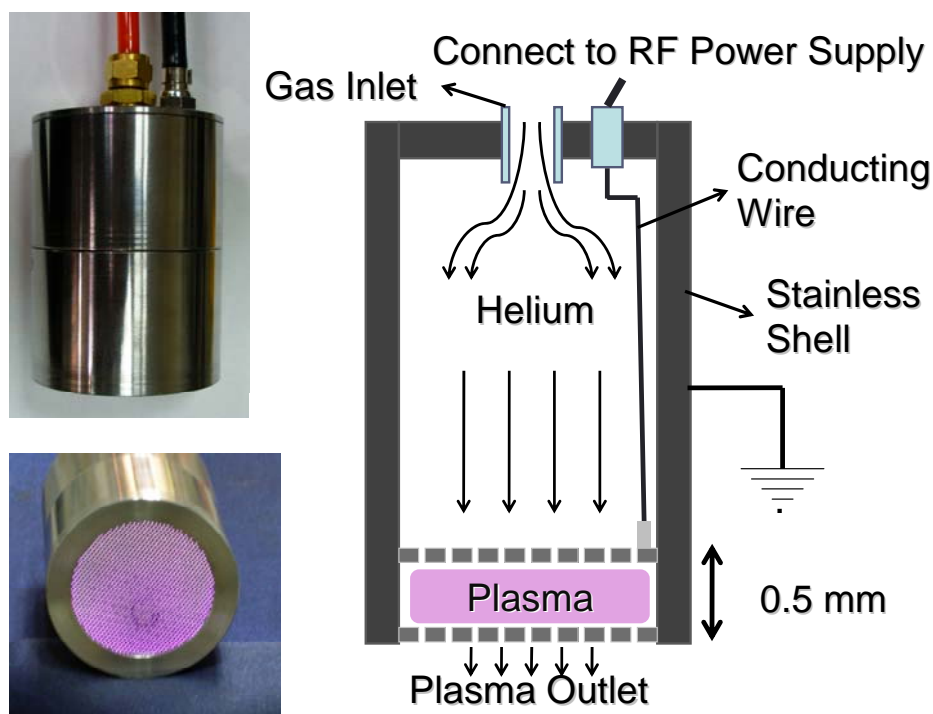


圖 1.18 RF 大氣電漿產生器[30]

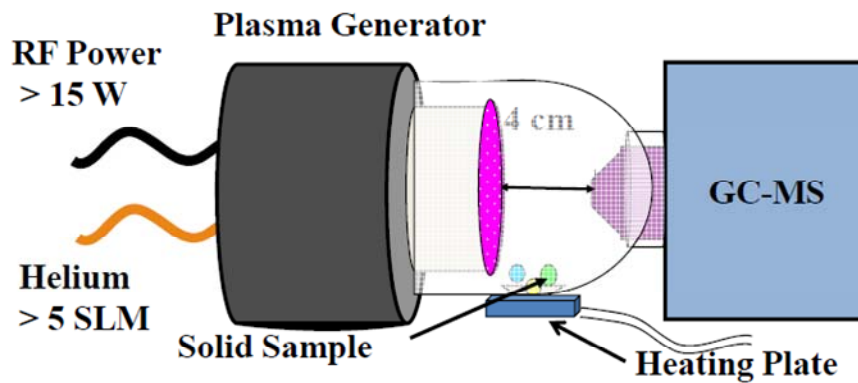


圖 1.19 RF-DART 系統偵測固體揮發樣本架構示意圖[30]

1.5 研究動機與目的

探討電漿的發展以及其在多方面的應用，大氣電漿比起一般傳統真空電漿，大氣電漿最大的特點在於不需要龐大的真空元件，省去真空設備的成本與產生電漿過程中抽真空所花費的時間。大氣電漿在材料沈積、蝕刻、表面改質、表面清潔、無電鍍、電漿接合、化學檢測等方面皆有顯著的成果。而由於微機電系統（MEMS）的發展趨勢，微型化的電漿化學檢測裝置也是許多學者研究的重點，本研究的研究目的，其一便是開發出微小化的新式大氣電漿產生裝置。

回顧以上文獻，可看到許多利用大氣微電漿達成化學檢測的目的，由於電漿為完全或部份離子化的氣體，因此電漿在化學檢測的應用時常與質譜儀（Mass Spectrometry, MS）結合當作質譜檢測的游離源[31]；此外電漿可游離各種樣本的電子，當不同原子的電子在能階躍升時會產生各相對應的特徵光譜，因此電漿亦適合用於光學激發光

譜 (Optical Emission Spectrometry, OES) 分析[31, 32]。使用電漿的化學檢測與傳統光學或非光學化學檢測最大的不同是可直接測得樣本的原子組成，並非只檢測其化學特性[33]，而發展微型的電漿源更帶來低成本、檢測效率高、機動性高與可大量生產等優點，因此微電漿的運用在化學分析領域有極大的重要性與發展潛力。而近年由於各種毒物分析需求增加，質譜檢測在食品安全與化學分析的檢測也越趨重要，例如三聚氫胺毒奶粉事件，傳統檢測方式是通過凱氏定氮法的方法，測定氮原子的含量來間接推算食品中蛋白質的含量，無法有效偵測出食品中毒物，因此需仰賴質譜才能檢測樣本的真實組成[34]。由此顯現質譜檢測在現在生化分析的重要性，而在化學即時分析的研究上，也非常依賴大氣壓游離法的質譜系統。

以上文獻回顧也說明了各種大氣游離源的特色，而現行大部分大氣壓游離源多需要樣本的前處理；在常溫常壓下直接將樣本進行游離不需要任何前處理的游離法則稱為大氣壓力質譜法 (Ambient Mass Spectrometry) [35]，電漿所發展的游離源既屬於大氣壓力質譜法，由於電漿游離源有速度快、即時分析、多成分同時分析、高靈敏度和低偵測極限等優異特性，本研究的研究目的，其二便是利用研發出的大氣電漿裝置作為質譜游離源，達成快速質譜檢測的目標。本研究的檢測目標是利用微型電漿質譜系統進行快速質譜檢測，首先試驗檢測單

一揮發性的液體樣本，以證實電漿的游離效能，而後再針對中藥進行快速檢測，除了可檢測特定單一中藥材的揮發成份之外，使用本研究之電漿質譜系統將可分辨出各種中藥混合在一起的複方藥材。

本研究使用 DBD 為系統電漿源，之所以選用 DBD 乃由於 DBD 電漿所需電源成本，比起 ICP 的高頻高功率電源、CCP 的 RF 電源或是 MIP 的微波電源皆便宜許多，且 DBD 在常壓下便可將空氣解離產生電漿，製程簡易快速。研發出微小化電漿檢測裝置更可達以下目的：

1. 可加速化學分析效率，由於微小化的分析裝置，只需極少的樣本既可短時間內迅速的完成化學分析。
2. 大幅降低分析成本，微小化的化學分析裝置不僅可降低樣本量，能量消耗也相對低了許多，且本研究使用之 DBD 電漿比一般 ICP 或 CCP 電漿有更低的能量消耗，成本可預期的減少許多。
3. 便於攜帶，研發電源供應裝置簡易的電漿裝置，未來可整合攜帶式光譜儀器，將方便田野調查與環境檢測，可以隨時隨地進行檢測而野外採樣的氣體不必回到實驗室中就可即時檢測。

第二章、實驗原理與方法

2.1 介電質放電電漿特性

介電質放電電漿是屬於非熱平衡電漿，可以在大氣壓力下產生，介電質放電電漿之主要特徵是在產生電漿的兩電極間至少一個電極覆蓋具有高介電強度之介電質（如玻璃、石英、陶瓷類），並於兩電極間施予高頻率的高壓電（1 kHz ~ 10 MHz），以產生放電。當兩電極板間電壓達到氣體之崩潰電壓時，電極板間氣體成為導體，介電質之存在則可使放電穩定而產生延時極短之微放電，由於微放電之電場極大，使存在氣體間之電子被加速並獲得高能與氣體分子碰撞，使其激化、游離及解離而產生電漿，並生成不穩定的自由基[36]。

介電質放電電漿產生的架構如圖 2.1。介電質放電電漿的產生步驟，最初當電壓達到電極間氣體的崩潰電壓時所產生的微放電與沒有介電質時的狀況相同，類似兩電極間的電弧放電形式，接著便產生如圓柱型電漿通道的微放電絲（Micro-discharge filament），這些微放電絲接通連接了電極尖端的間隔。而由於介電質的存在，電荷會聚集累積在介電質表面，使得產生微放電區域的電場降低，而使得搭在兩極尖的微放電絲電流中斷，微放電絲維持時間約 10 ns，半徑約 100 μm 。只要不斷提供外界交流電場，新的微放電絲便會在不同的定點持續產生。介電質的功能便是限制單一微放電絲的量，避免放電電荷形成持

續電弧；並使微放電絲可平均分佈在整個電極。

介電質放電電漿是在同一時間內，由無數細小的微放電絲所組成，當電壓提高，並在特定的頻率下，介電質放電便會形成穩定的電漿，其特性與低壓下的輝光放電類似。

由於微放電維持極短的時間，產生低電子能量 ($<1\text{ W}$)，所產生的氣體熱量小 (約 600 K)，介電質放電電漿是屬於非平衡電漿 (冷電漿)，可在一大氣壓中產生，是一極優的高能電子源，產生介電質放電電漿時，所需氣體的崩潰電場相對於 $1\sim 10\text{ eV}$ 電子能量，此範圍能量的電子用來激發原子、分子，以及用來打斷化學鍵正是最理想的，因此介電質放電電漿是理想大氣壓游離源。

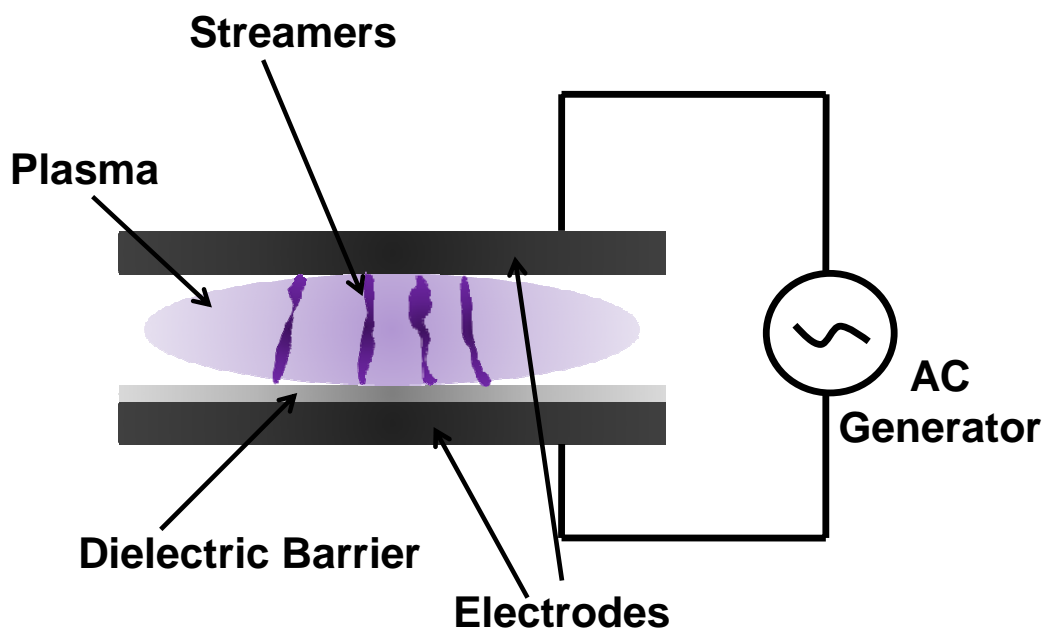


圖 2.1 介電質放電電漿的基本架構圖[7]

2.2 質譜基本原理

質譜儀分為三大部份，如圖 2.2 所表示，第一部份游離源 (Ion Source) 使樣本成為離子進入第二部份質量分析器 (Mass Analyzer)，質量分析器依樣本離子質量/價數 (m/z) 的比例分開它們，最後再由第三部份偵測器 (Detector) 的電腦分析。

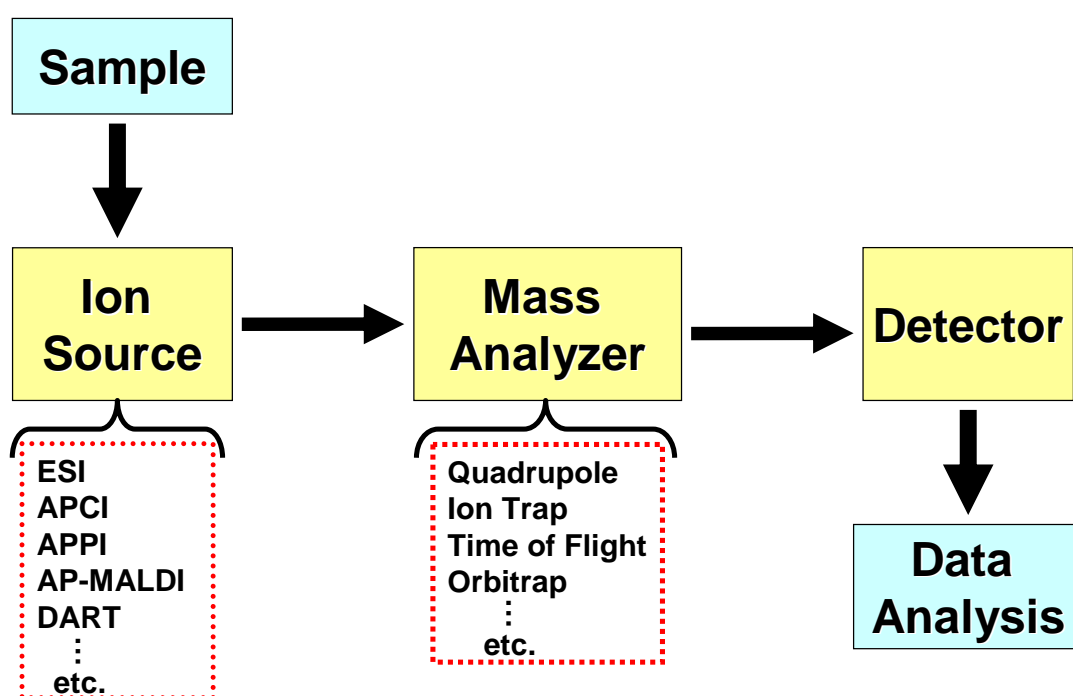


圖 2.2 質譜系統示意圖

傳統質譜架構如圖 2.3，分析物游離後成為帶電離子，經過質譜儀磁場即會產生偏移，而不同質量的分析物離子產生不同的偏移，進入分析端即可檢測出分析物的成份。而近來各式各各樣的質量分析器的發展，如四極柱質譜儀 (Quadrupole)、離子阱 (Ion Trap)、Time of

Flight、Orbitrap 等等，也都是基於電場與磁場的變化造成不同荷值比的離子分離，而在質譜儀的發展中，游離源的演進佔有重要的地位，早期游離源需要龐大的真空設備複雜的樣本備製，現今因應各式大氣質譜的發展，在大氣壓下游離源研究更顯得重要，各種不同的大氣質源如上一章節所提及。

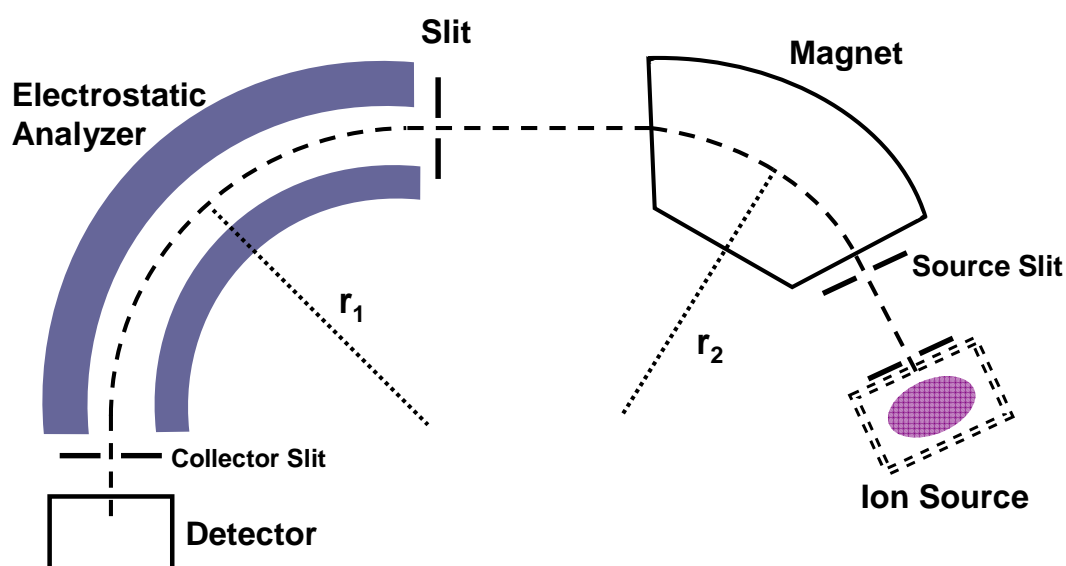


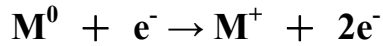
圖 2.3 質譜儀基礎架構示意圖[37]

2.3 電漿游離機制

本研究所使用的電漿游離法是利用電漿反應而造成分析物游離，電漿產生的離子會與分析物進行離子-分子反應 (Ion-Molecular Reaction, IMR)。由於電漿本身是離子化的氣體，其中含有豐富的電子與自由基，有利於離子-分子反應機制的進行。離子-分子反應主要的游離機制為 A. 電子衝擊 (Electron impact) 與 B. 潘寧游離化

(Penning ionization) [2]。

A. 電子衝擊 (Electron impact)



B. 潘寧游離化 (Penning ionization)



M^0 表示分析物或環境中的中性原子； X^0 表示氣體原子； M^+ 是原子游離而成的離子； X^{m*} 則是介穩態的氣體原子。

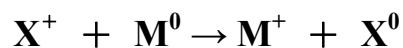
電子衝擊是電子直接去撞擊原子，而電子撞擊的能量高於被撞擊原子的游離能時，則會發生電子衝擊的游離反應，而使原子被碰撞出的離子與電子。

潘寧游離化則是介穩態的氣體原子與穩態的中性原子碰撞，介穩態的氣體原子能量大於穩態的中性原子的游離能，則會產生潘寧游離化而產生中性氣體分子、離子以及電子。

而次要的電漿游離機制則有：

A. 電荷遷移 (Charge transfer)

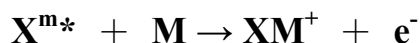
Nonsymmetric



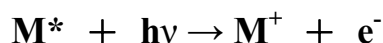
Dissociative



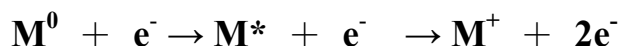
B. Associative ionization



C. Photoionization



D. Cumulative ionization



X^+ 表示氣體正離子； X^0 表示中性氣體原子

電荷遷移 (Charge transfer) 包含 Nonsymmetric 與 Dissociative，是藉由氣體離子與中性原子或分子碰撞造成電荷的遷移而產生離子。Associative ionization、Photoionization、Cumulative ionization 也是不同形式的自由基與電子或光能產生反應而造成游離的不同形式。

2.4 實驗設計與方法

本實驗室發展的 RF-DART 在質譜檢測已有實用性應用[30]，本研究近一步研發使用介電質放電電漿為電漿游離源，發展體積更小型、耗能更小的介電質放電電漿產生器應用於質譜檢測。

介電質放電電漿的電源使用低電壓之 DC 直流電源，經由電壓轉換產生高壓 AC 交流電作為電漿電源，而非使用電漿游離源普遍使用的 13.56 MHz 之 RF 電源，因此可大大降低電能消耗，且介電質放電電漿適合製成微小的電漿架構，微型化的電漿產生器更能降低材料成本且適合發展可攜式的裝置。在介電質電漿產生器的研發與設計方

式，使用玻璃管製作管狀的介電質電漿產生器，管狀的電漿產生器可以方便與質譜入口結合，且製程簡單。

電漿化學檢測的方式主要為光譜檢測與質譜檢測，實驗設計以我們發展的電漿產生裝置分別進行光譜以及質譜檢測。實驗所使用的設備有產生電漿部份的電漿產生器，自組電源供應電路；後端檢測則使用光譜儀與四極柱式質譜儀。

2.4.1 電源設計

一般常壓電漿由於常壓下氣體的平均自由路徑較短，產生的電漿極易與氣體中的中性分子碰撞產生反應而脫離電漿態，所以需要持續供給較大的能量以維持電漿狀態，所需的電源消耗也就較大，通常使用數十瓦至數百瓦的 RF 電源，也因此低耗能的常壓電漿電源是常壓電漿發展中的一大挑戰。而介電質放電電漿由無數自發性的微放電所組成，其半連續性的特性並不需要太高的耗能，且由於微放電的持續時間很短產生的氣體熱轉換也極小，相對而言浪費能量也較少。

本研究利用介電質電漿的特性，研發創新的低成本自製高頻交流電路作為電漿電源，所使用的電源不同於常使用於常壓電漿的 13.6 MHz 的 RF 電源供應系統，而直接使用直流電源供應器通過放大 200 倍的高壓線圈，並利用計時器積體電路 IC 555 產生交流訊號通過 BJT 作為觸發器而輸出高壓高頻的交流電源，電源設計如圖 2.4。

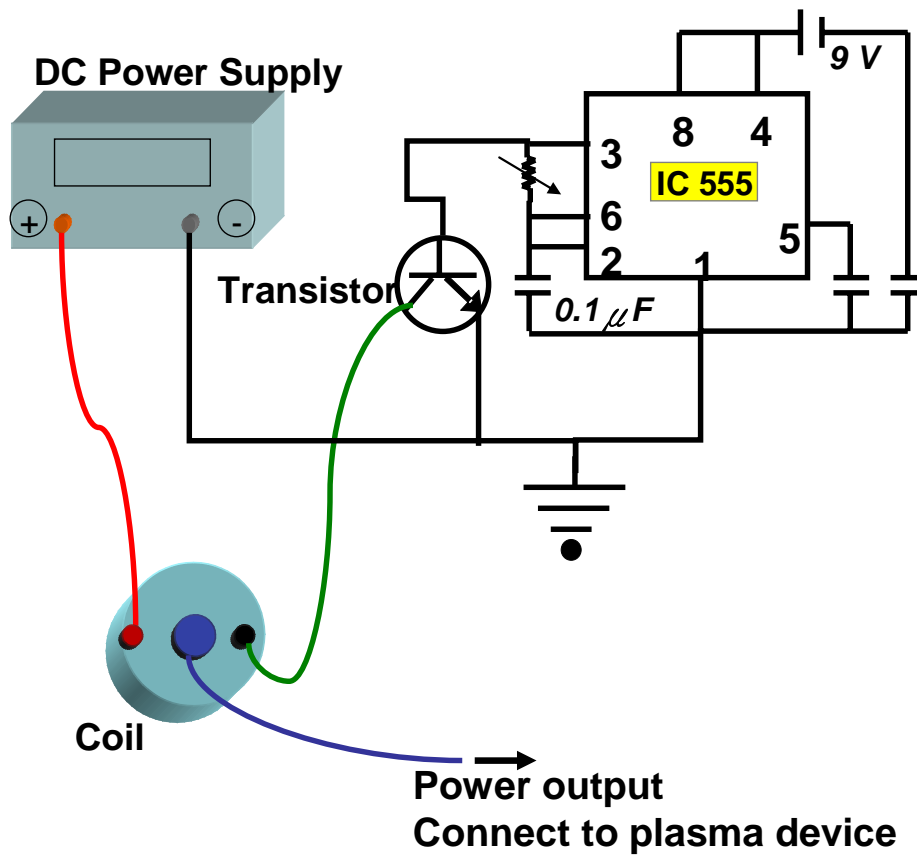


圖 2.4 電源設計圖

組裝此電源使用的零件有：直流電源供應器（GPC-3030D from Good Will Instrument Company）、BJT（D1061, R1B4）、IC 555、可變電阻與電容數個、9 V 電池、高壓線圈（CCL Coil from Ni Dain Electrical Company）。由直流電流供應器供應電源，正極連接高壓線圈，負極連接 BJT 三極體，而 IC 555 的訊號產生電路則提供 14 kHz ~ 58 kHz 的訊號，產生訊號再經由 BJT 而觸發線圈輸出同樣頻率的高壓電流。

IC 555 電路與實際影像如圖 2.5，控制可變電阻使其輸出頻率可在 14~58 kHz 之間，對於微型常壓介電質電漿產生器的最佳頻率則為 27 kHz。本研究所使用微型常壓介電質放電電漿的電源操作參數為：直流電源供應器提供 6 V 的電壓，0.4 A 的電流，2.4 W 的消耗功率；經過自製電路輸入至微型常壓介電質放電電漿電源即為 27 kHz、1200 V 高壓交流電，是以極低的成本便可供給足以產生穩定電漿能量的創新電源。

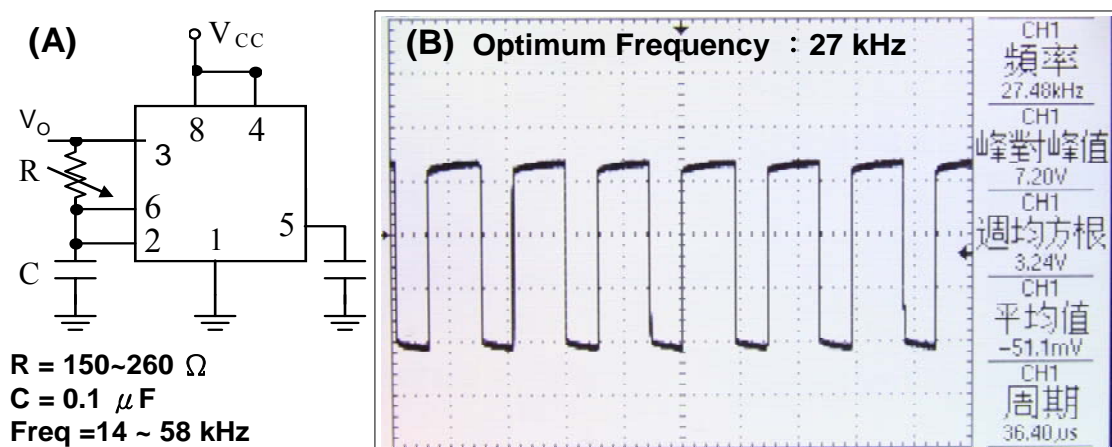


圖 2.5 IC 555 電路及其產生訊號 (A) IC 555 電路圖 (B) 微型常壓介電質電漿產生器的最佳頻率。

2.4.2 微電漿產生器開發

介電質電漿的產生機制如 2.1 節所敘述。本研究使用玻璃管作為電漿產生器主體，電極分別在於玻璃管內外，以玻璃管壁作為介電質。使用玻璃管的尺寸為長 50 mm，內徑 1.5 mm，外徑 3.0 mm；管外貼附 200 μm 厚的銅箔作為接地電極，管內以直徑 1.0 mm 的銅柱作為內部電極，1.5 mm 厚的玻璃管壁則為介電質，介電質放電電漿在電極覆蓋的區域管內產生，電漿產生區域長度約 25 mm；玻璃管後端則有一側管以通入氣體，電漿產生器架構圖如圖 2.6。實際電漿產生器的實體圖片如圖 2.7，電漿產生器之玻璃管被安置在金屬散熱器上，以降低電極溫度，一方面也使電漿產生器整體結構穩定。

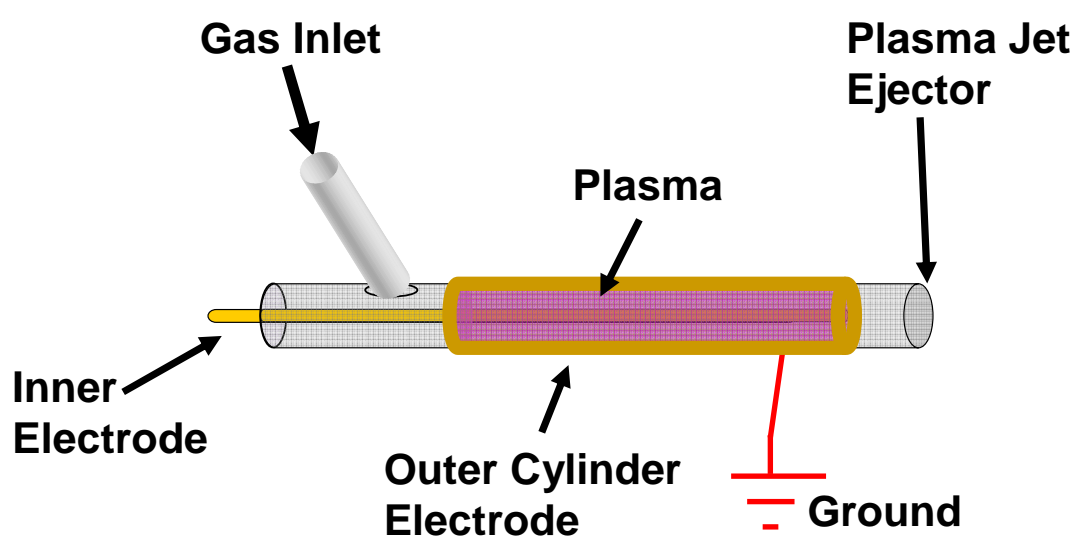


圖 2.6 介電質電漿產生器架構圖

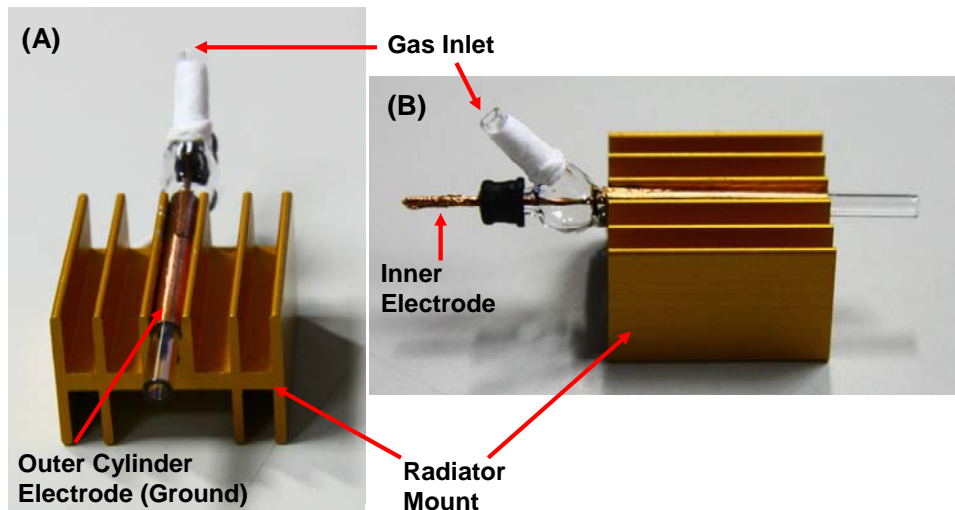


圖 2.7 介電質電漿產生器實體圖 (A)正面 (B)側面

2.4.3 光譜檢測及電漿特性

由於電漿是等離子狀態的氣體，電子在不同的能階游離會產生不同的輝光，不同的氣體以及分析物由於電子游離的能階不同也都會產生不同的輝光特性，因此電漿的發光特性也常被利用於化學檢測，例如 ICP-OES。不同氣體產生的電漿會產生不同波長的輝光，而輝光的波形會顯現出特定元素的特徵，因此光學發射光譜是在探討電漿性質上很重要的檢測方式。

本研究所研發的電漿產生器可使用不同的氣體當作電漿氣體，包含空氣、氧氣、氮氣、氬氣、氖氣，我們也使用 OES 系統檢測不同氣體所形成電漿之不同特性光譜，測量架構如圖 2.8。實驗所使用的光譜儀為 Ocean Optics HR4000 搭配 OOIBase32 光譜處理軟體。

為探討本研究研發之電漿產生器所產生的電漿，我們也使用熱電

偶測量不同電源能量下產生電漿的溫度；以及使用質譜儀的層析功能觀察不同電源能量下產生電漿的離子濃度。

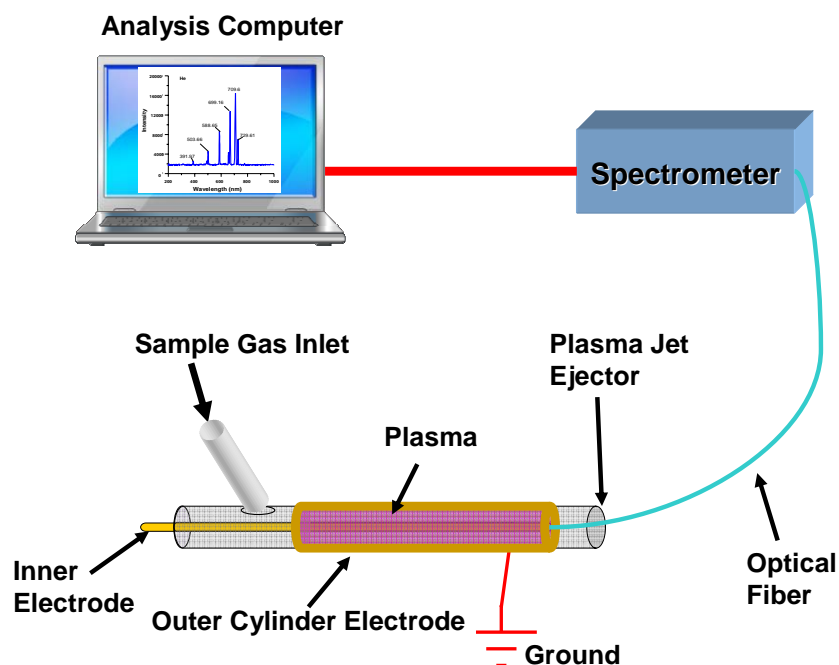


圖 2.8 光學發射光譜（OES）量測架構圖

2.4.4 質譜檢測

MS 質譜檢測使用 Micromass (Waters) 公司的 Quattro LC 系統三段式四極柱質譜儀，質量掃瞄範圍在 3~4000 amu。介電質電漿產生器與質譜儀連接方式如圖 2.9，電漿產生器玻璃管的出口向下連接置放樣本的玻璃球（直徑約 12 mm），玻璃球開口再與質譜口結合。樣本給予方式則是將固體切碎成小部份或是直接將液體樣本置放於樣本玻璃球內，使介電質電漿產生器形成的冷電漿噴蝕直接對樣本進行游離反應，經由電漿游離的離子則從質譜儀的圓錐狀入口進入質量檢測器而進行檢測。

進行質譜偵測時，使用氦氣為電漿產生氣體，是因為氦氣再常壓下的崩潰電壓比氮氣與空氣低很多，可參考圖 1.2 得知，雖然介電質電漿產生器也可利用空氣以及氮氣產生電漿，但在相同的電源消耗下電漿離子密度過低難以作為游離源；而另一種惰性氣體氬氣的崩潰電壓更低於氮氣，但由於氬氣的亞穩態分子游離能階亦低，容易在短時間內造成電漿內過大的電流而產生放電破壞電漿產生器的電極以及結構，氦氣具有能量較高的氦亞穩態能階 (~ 20 eV)，能儲存更多之放電能量，並可藉由壽命較長的亞穩態氦氣分子來達成更有效率的離子-分子反應，因此氦氣為介電質電漿產生器作為大氣游離源時最佳的電漿產生氣體。

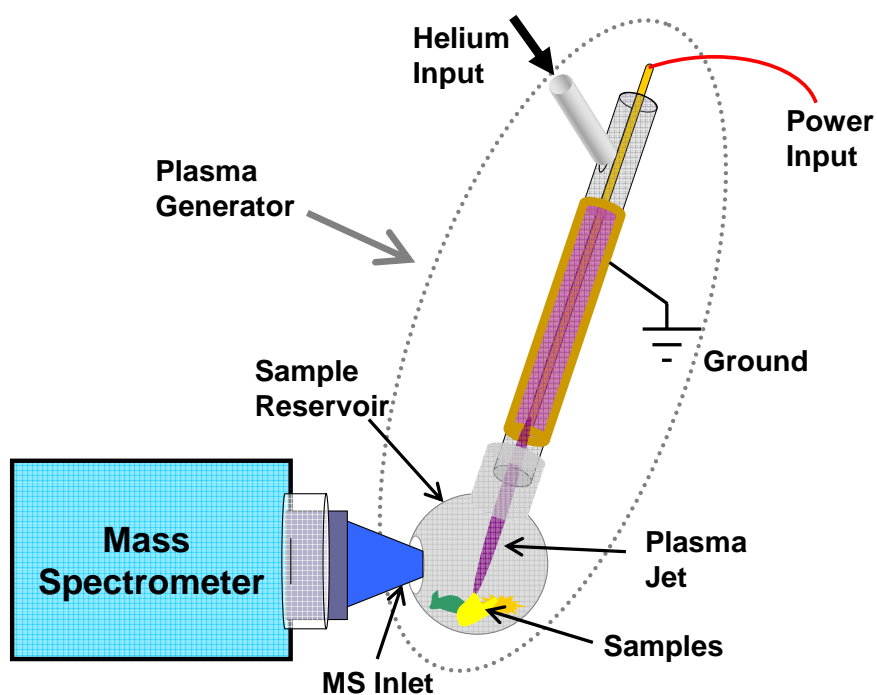


圖 2.9 介電質電漿產生器之質譜儀檢測架構圖

實驗首先使用酒精、丙酮、咖啡因等揮發性強之液態化學物質進行分析，進一步可以則可進行各種複合式固體物質的分析，如各式食品或中藥材等等。此裝置在常壓下無須通入其他氣體，利用空氣即可解離成電漿，但離子濃度甚低作為質譜儀游離源穩定性不足，因此實驗操作條件通入流量 500 mL min^{-1} 的氦氣幫助提高離子濃度，足夠量的氣體流量亦可形成電漿噴焰的狀態，使電漿焰直接與樣本接觸，離子濃度可達 $10^9 \text{ ions cm}^{-3}$ 以上。介電質電漿產生器之質譜儀檢測實體圖如圖 2.10，由圖中可見明顯的電漿噴焰以及其作用於液體樣本與固體樣本的實際狀況。

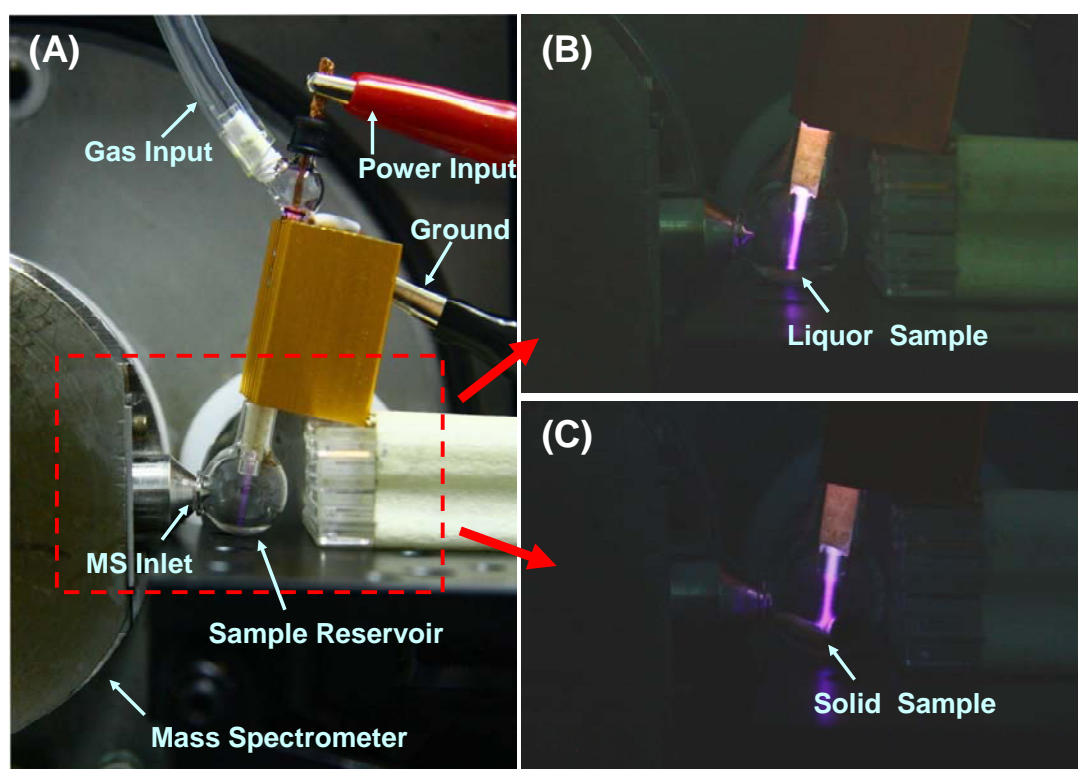


圖 2.10 介電質電漿產生器之質譜儀檢測圖 (A)電漿產生器與質譜儀的連接 (B)電漿噴焰作用於液體樣本 (C)電漿噴焰作用於固體樣本。

2.5 實驗設計與檢測目標

在實驗設計方面，除了不同氣體基本的光譜檢測，實驗第一部份目標欲利用此介電質電漿-質譜系統檢測出單一液態化學物質，如酒精、丙酮、咖啡因，目標在於測出 10^9 ions cm^{-3} 以上的離子濃度，並要清楚看出單一化學物質的質譜圖，以驗證此系統即時質譜檢測的功效。第二部份再利用此系統直接分析中藥特性，檢測單方中藥的質譜，直接檢測乾藥，可快速檢測中藥質譜，實驗檢測的藥材有：當歸、川芎、丁香、肉桂，使用量控制在 0.3 g 以內。傳統分析中藥材的方式，必須進行樣品前處理（如萃取、過濾、濃縮），最後再以 LC/MS 或 GC/MS 來偵測，在整個前處理過程繁雜，且分析的時間冗長，利用本研究之介電質電漿-質譜系統不需樣品前處理，可快速偵測分析中藥材中的揮發性組成。第三部份檢測則混合中藥並比對單藥與複方中藥的質譜。偵測的混合中藥為當歸和丁香。除了直接測試乾藥外，本研究亦以傳統煎煮中藥的方法萃取中藥溶液後加以檢測，萃取方法為 0.5 g 當歸和 0.5 g 丁香加入 5 ml 的水加熱至 150°C 煮滾後持續加熱 10 分鐘。實驗使用第二種複方中藥為當歸、丁香以及肉桂，三種藥材直接切碎混合後放入樣本玻璃球中檢測，亦針對三種藥材的萃取溶液做檢測，萃取方法為 0.5 g 當歸、0.5 g 丁香和 0.5 g 肉桂加入 7.5 ml 的水加熱至 150°C 煮滾後持續加熱 10 分鐘。

第三章、微型常壓介電質放電電漿產生器之電漿特性測試

本章實驗測試將微型常壓介電質放電電漿產生器之操作條件設定直流電源供應器供應 6 V 的電壓，電源消耗功率為 2.4 W，通入氣體 500 ml min⁻¹ 的氬氣，測試電漿的溫度與其離子濃度；並對空氣、氧氣、氮氣、氬氣、氖氣等氣體產生的電漿進行 OES 檢測，以探討微型常壓介電質放電電漿產生器之電漿特性。

3.1 電漿溫度與離子濃度

微型常壓介電質放電電漿產生器，在大氣環境中未通入其他氣體時，便可產生穩定電漿，游離環境中空氣的狀況如圖 3.1，呈現紫色的電漿，電源頻率 27 kHz、電壓 1200 V、功率 2.4 W。

圖 3.2 則為微型常壓介電質放電電漿產生器產生氬氣電漿噴焰的影像，電源參數與未通入氣體時相同，氬氣流量每分鐘 500 ml。將電漿噴焰以樣本玻璃球罩住，利用熱電耦於玻璃球內測量其溫度，圖 3.3 即為氬氣電漿溫度與輸出電源量的 XY 散佈圖，說明微型常壓介電質放電電漿產生器所產生氬氣電漿噴焰在不同功率下的溫度，初始室溫為 28°C，溫度上升與電源供應量呈現線性趨勢，決定係數 (R^2) = 0.98218。以本裝置的操作參數來看，當電源為 2.4 W 時，溫度約 48°C，屬於低溫電漿。

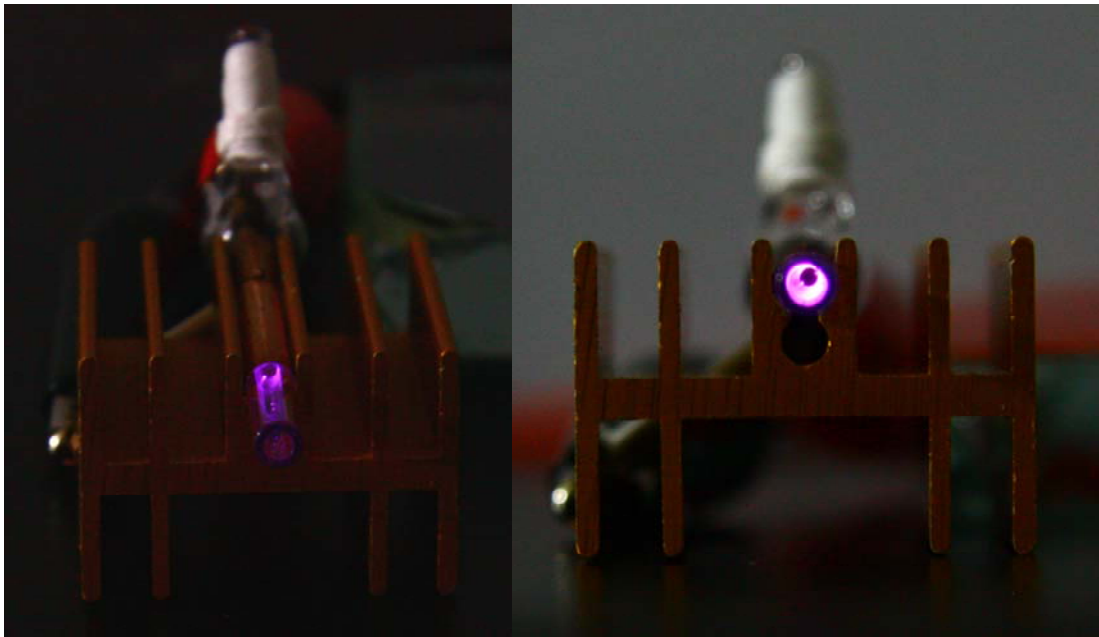


圖 3.1 微型常壓介電質放電電漿產生器在大氣環境所產生的電漿

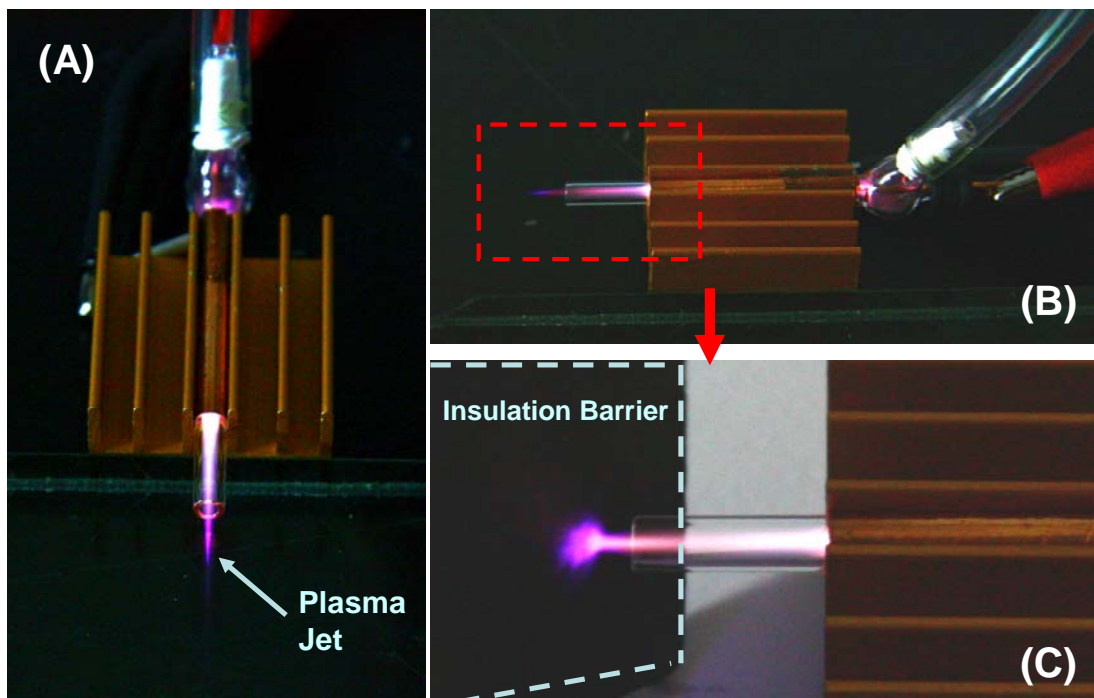


圖 3.2 微型常壓介電質放電電漿產生器產生的氮氣電漿噴燄 (A)產生電漿噴燄的電漿產生器正面 (B)側面 (C)以絕緣板阻擋電漿噴燄。

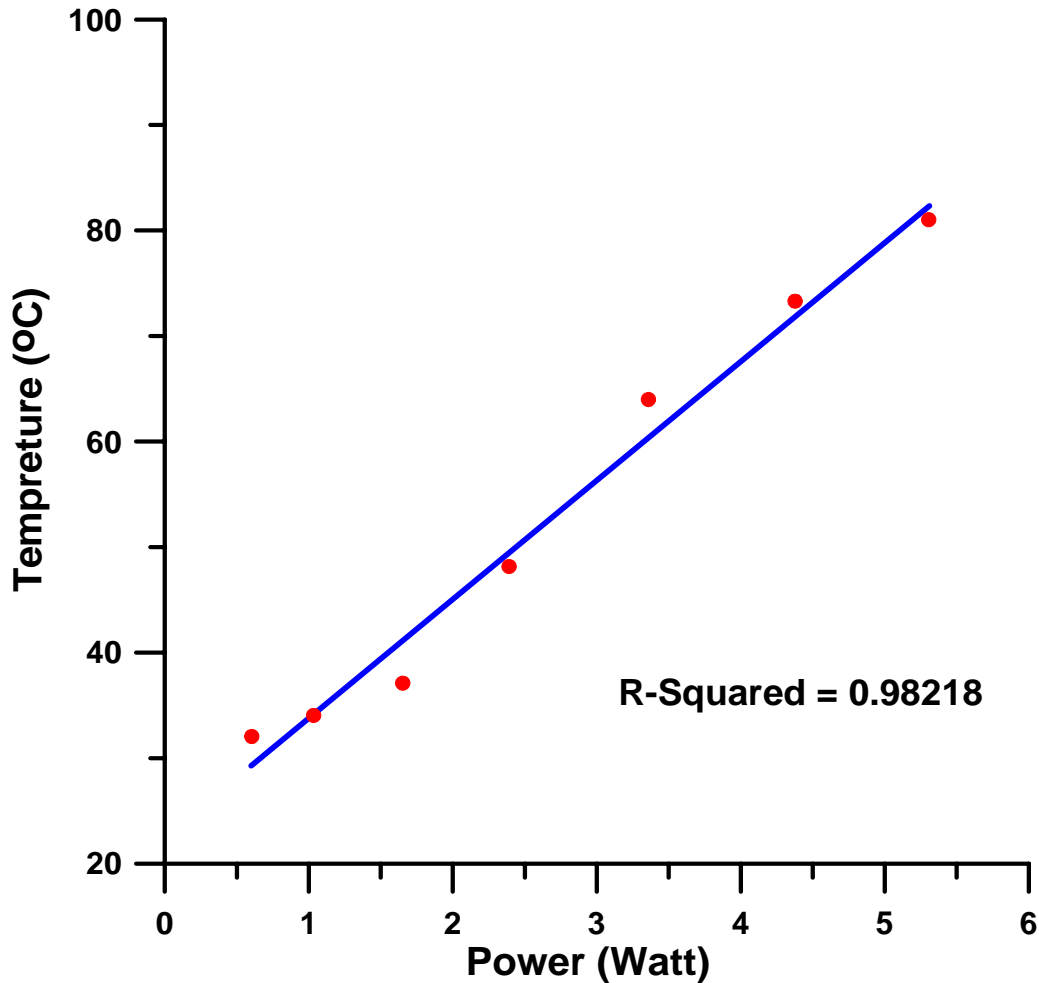


圖 3.3 氬氣電漿噴管的溫度與輸出功率關係圖

圖 3.4 是利用質譜儀的層析功能量測微型常壓介電質放電電漿產生器的總離子層析圖 (Total Ion Chromatogram, TIC)，固定電源 (直流電源供應器 6 V 的電壓，0.4 A 的電流，共 2.4 W 的電量)、氬氣流量 (500 ml min^{-1})，裝置持續運行五分鐘，總離子層析圖顯現總離子濃度最高達 $3.94 \times 10^9 \text{ ions cm}^{-3}$ ，且在五分鐘內最低離子濃度亦有 $3.5 \times 10^9 \text{ ions cm}^{-3}$ ，整體離子濃度高且穩定，並符合游離源 $10^7 \text{ ions cm}^{-3}$ 以上的需求[38]。

圖 3.5 是微型常壓介電質放電電漿產生器於操作條件下（電源 2.4 瓦，氬氣流量 500 ml min^{-1} ）的質譜背景圖，其中有 m/z 37 與 m/z 59 的波峰，此為本裝置電漿之特徵質譜。

圖 3.6 是利用質譜儀針對本裝置電漿所產生的特徵分子離子 m/z 37 所作的萃取離子濃度層析圖，並每分鐘將直流電源供應器增加一伏特的電量，可看出電源增加時分子離子量為 37 的萃取離子濃度也成步階式增加，亦表示電漿強度隨電源增加而也所增強，當直流電源供應器輸入電壓大於 7 V 時，電漿離子濃度達飽和，未隨電源增大跟增強。

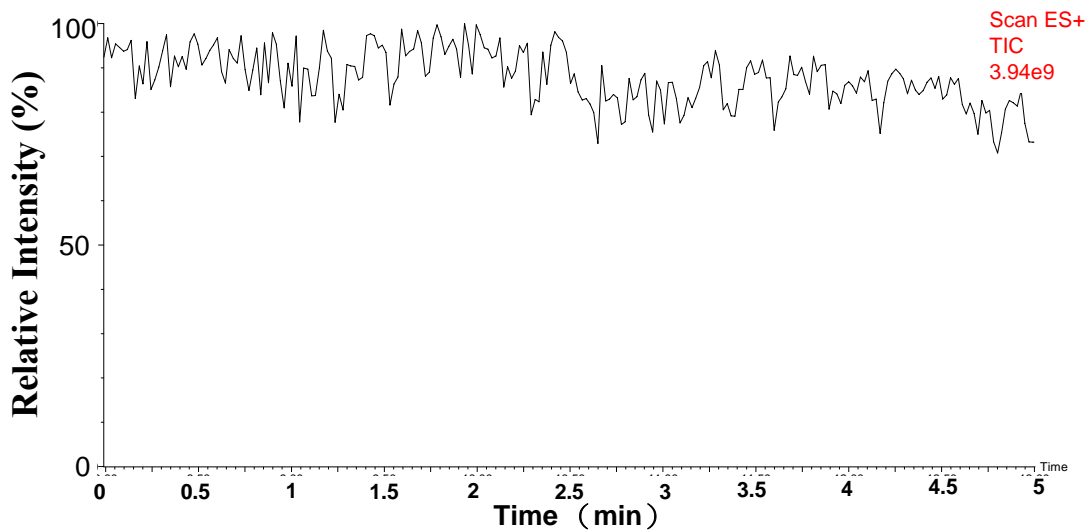


圖 3.4 微型常壓介電質放電電漿產生器於固定操作條件下（電源 2.4 W，氬氣流量 500 c.c./min ）連續運行 5 分鐘的總離子層析圖。

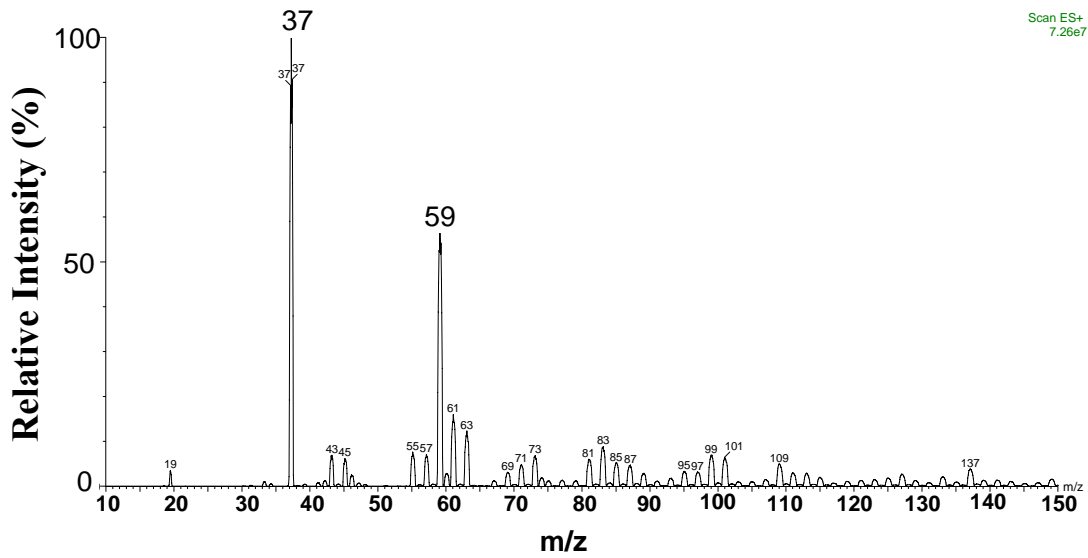


圖 3.5 微型常壓介電質放電電漿產生器於操作條件下的質譜背景圖

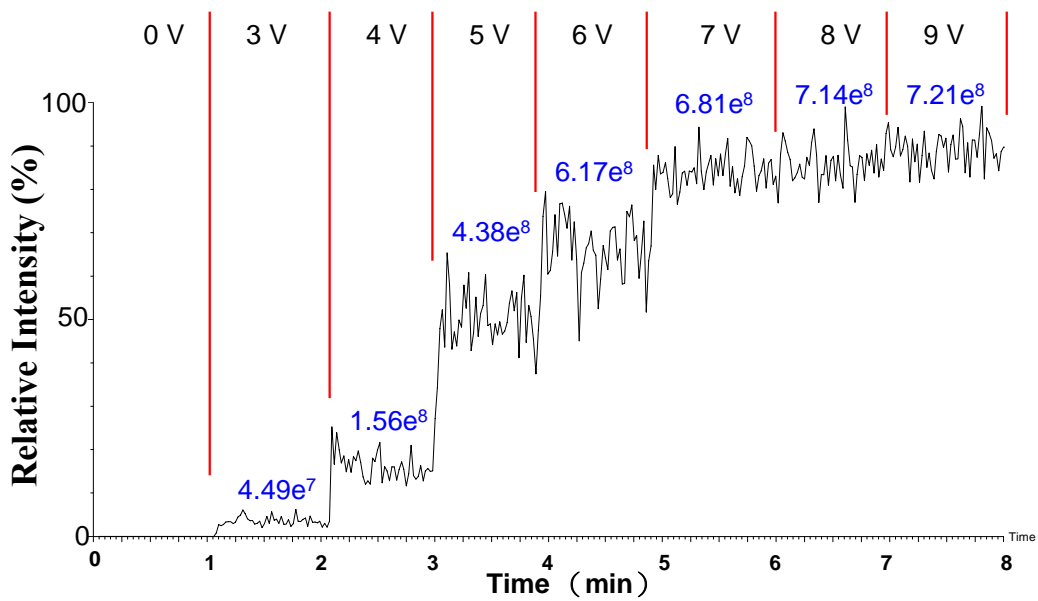


圖 3.6 在不同供應電壓下所取得的萃取離子層析圖 ($m/z : 37$)。

3.2 發射光譜測量

圖 3.8~3.11 分別是空氣、氮氣、氧氣、氬氣以及氫氣的 OES 圖譜，電漿產生器電源操作參數如 3.1 節，除空氣以外，氣體流量皆為

500 ml min⁻¹，光譜儀的積分時間設定 500 ms。

微型常壓介電質放電電漿產生器在大氣環境未通入氣體時測量光譜如圖 3.8(A)，得到在波長在 316.46 nm、337.7 nm、356.5 nm、380.08 nm 有四組明顯的波峰值，與 B. Mitra 等人在 2005 發表使用微電弧電漿光譜檢測裝置的測試結果相符[39]。

圖 3.8(B)為通入氮氣的光譜，其波峰與未通入氣體只有空氣時產生的電漿光譜相似，唯峰值更高，可看出空氣中大部份組成為氮氣，因而得到相似的波峰，分析測得的光譜可知各光譜峰值所代表的能階躍升，如表 3.1。

圖 3.9 顯示通入氧氣產生的電漿光譜，氧氣電漿的光譜顯示波長 200 nm 至 1100 nm 之間都有很平均的強度，但在波長 779.75 nm 處亦可見代表氧氣特性之波峰，其能階躍升如表 3.2 所示；氮氣光譜如圖 3.10 與表 3.3 可明顯看出波長 699.16 nm、709.6 nm 經本裝置游離的氮氣光譜；而通入氫氣進行檢測獲得的光譜及其代表能階變化如圖 3.11 與表 3.4。以上光譜代表的能階躍升皆比對美國國家標準與技術研究院 (NIST) 物理實驗室所製作的原子光譜資料庫[40]，且獲得皆獲得相符合的氣體光譜。

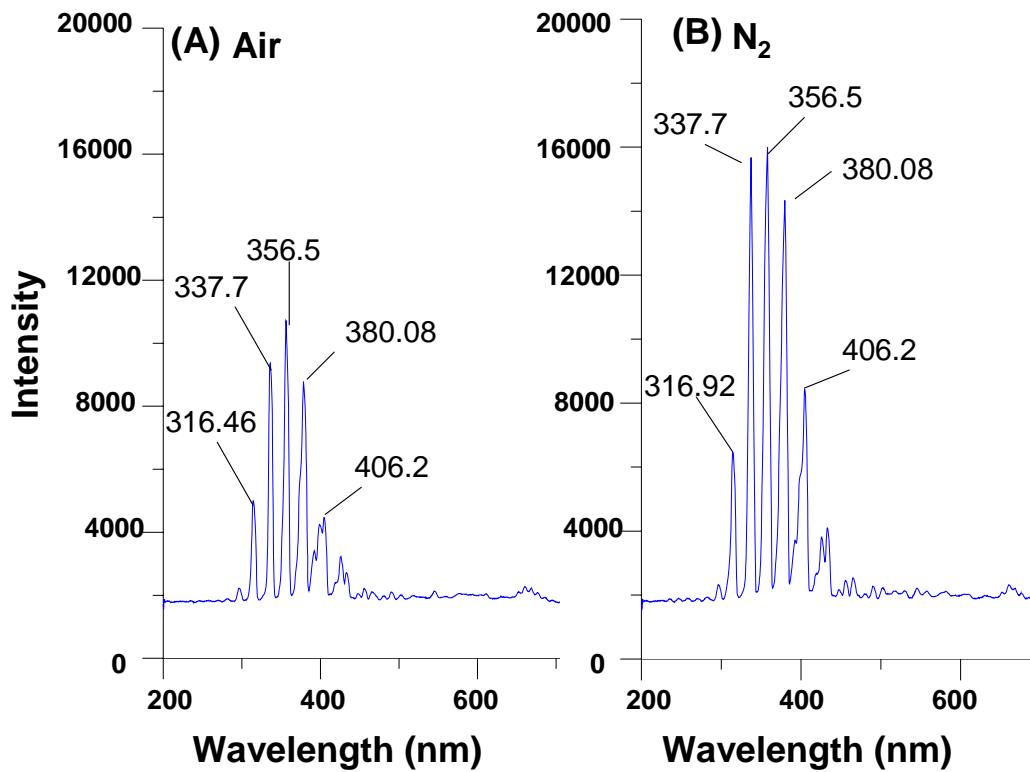


圖 3.8 微型常壓介電質放電電漿產生器在常壓環境下未通入氣體獲得之光譜(A)與(B) 通入氮氣測得之光譜。

表 3.1 氮氣 OES 對照表[40]

Observed Wavelength (nm)	Ionization Stages	Configurations
316.137	N V	$1s^2 5p - 1s^2 6s$
337.407	N III	$2s 2p(^3P^o) 3s - 2s 2p(^3P^o) 3p$
359.359	N II	$2s^2 2p(^2P^o) 3p - 2s^2 2p(^2P^o) 4s$
379.297	N III	$2s 2p(^3P^o) 3p - 2s 2p(^3P^o) 3d$
405.776	N IV	$1s^2 2s 3p - 1s^2 2s 3d$
426.400	N I	$2s^2 2p^2(^3P) 3p - 2s^2 2p^2(^1D) 3d$

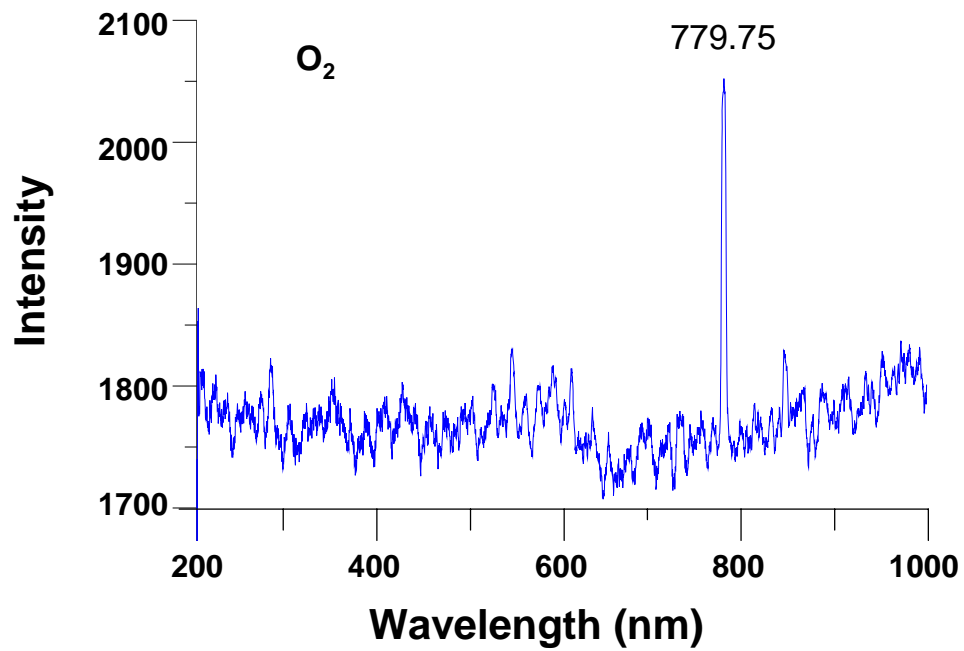


圖 3.9 微型常壓介電質放電電漿產生器測得之氧氣光譜。

表 3.2 氧氣 OES 對照表[40]

Observed Wavelength (nm)	Ionization Stages	Configurations
779.999	OIV	$2s2p(^1P^o)3d - 2p^2(^3P)3s$

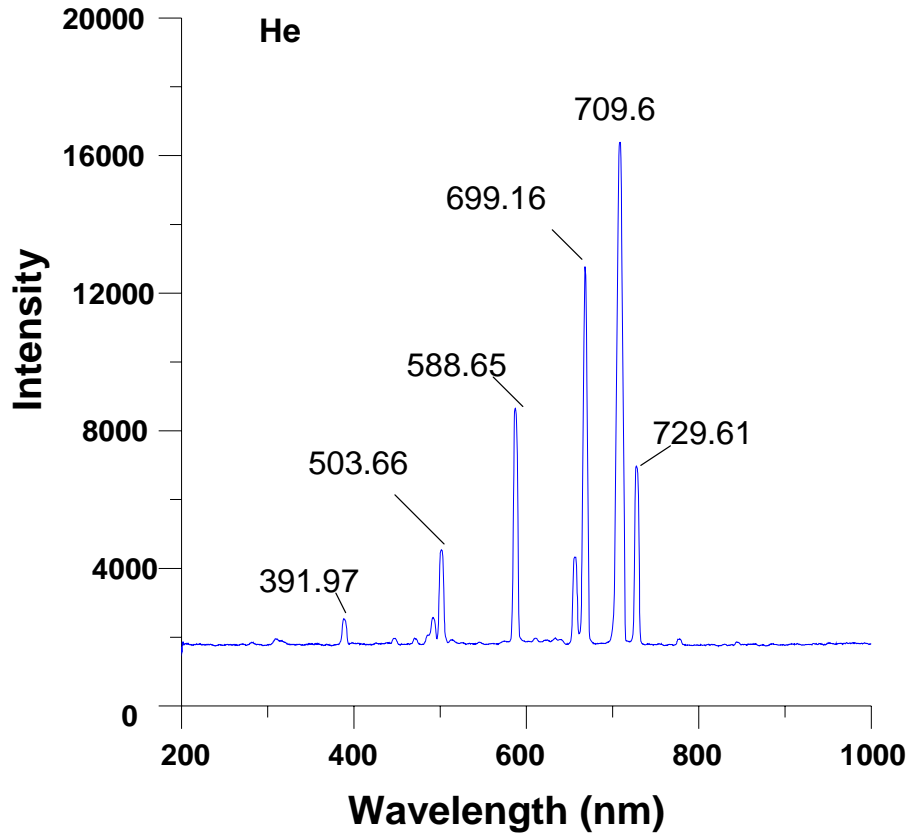


圖 3.10 微型常壓介電質放電電漿產生器測得之氦氣光譜。

表 3.3 氦氣 OES 對照表[40]

Observed Wavelength (nm)	Ionization Stages	Configurations
392.654	He I	$1s2p - 1s8d$
504.774	He I	$1s2p - 1s4s$
587.597	He I	$1s2p - 1s3d$
706.571	He I	$1s2p - 1s3s$
728.135	He I	$1s2p - 1s3s$

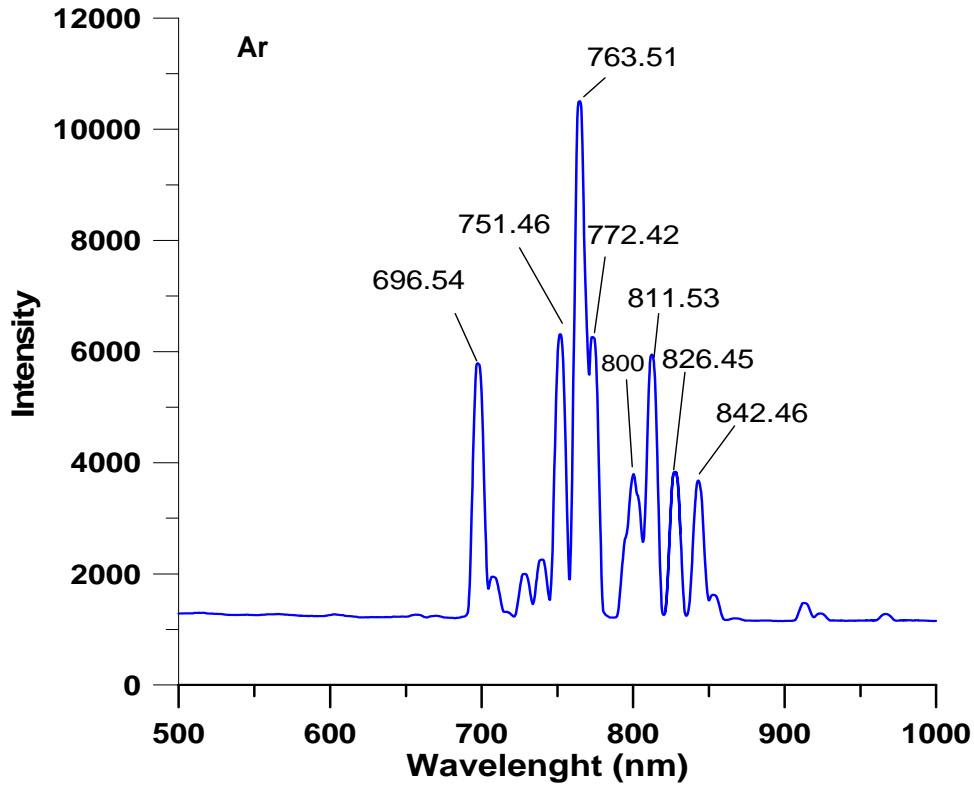


圖 3.11 微型常壓介電質放電電漿產生器測得之氬氣光譜。

表 3.4 氬氣 OES 對照表[40]

Observed Wavelength (nm)	Ionization Stages	Configurations
696.543	Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$
751.465	Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$
763.511	Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$
772.421	Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$
800.616	Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$
811.531	Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$
826.452	Ar I	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$

第四章、快速質譜檢測與中藥分析及結果討論

4.1 單一樣本質譜檢測

微型常壓介電質放電電漿產生器/質譜系統所形成的質譜背景如圖 3.5，有 m/z 37、 m/z 59 的特徵質譜訊號；而離子濃度亦如圖 3.4 中所示，離子濃度在 3.5×10^9 至 3.94×10^9 ions cm^{-3} 之間。以下實驗操作條件皆為輸出電壓 6 V、功率 2.4 W，氮氣流量：500 ml min^{-1} 。

圖 4.1~4.3 所示是微型常壓介電質放電電漿質譜系統所偵測單一成份的結果，將液態樣本滴入樣本玻璃球，實驗架構如圖 2.9 所示。圖 4.1 是直接偵測乙醇的結果，可得 m/z 47 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ， $M = 46 \text{ g mol}^{-1}$ 加一個正離子)、 m/z 75、 m/z 93 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dimer)、 m/z 121、 m/z 139 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ trimer) 的離子訊號，可以清楚推斷樣本為乙醇。圖 4.2 為本系統偵測丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ， $M = 58 \text{ g mol}^{-1}$) 的質譜圖，可得 m/z 42、 m/z 59 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)、 m/z 99、 m/z 117 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ dimer) 等離子訊號。圖 4.3 為偵測濃度為 10^{-2}M 的咖啡因 ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ ， $M = 194 \text{ g mol}^{-1}$)，亦可在圖譜中輕易讀出 m/z 195 代表咖啡因的訊號。

圖 4.4 則是直接偵測固體樣本所得的結果，使用樣本為市售烘培後的咖啡豆，磨碎後放入樣本玻璃球中以相同的方式進行質譜檢測，可讀得 m/z 195 代表咖啡因的離子訊號，以及其他咖啡中芬香物質的離子訊號。

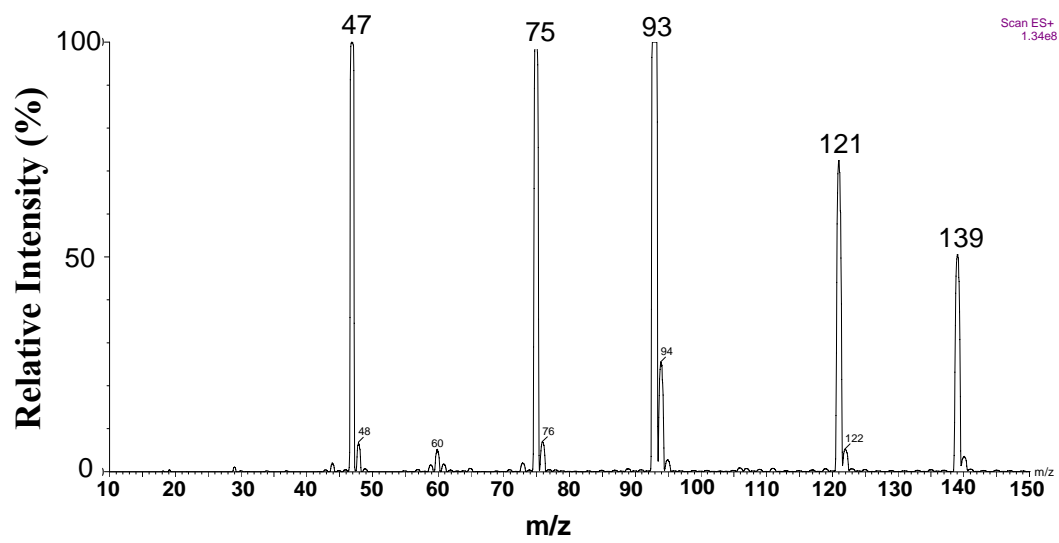


圖 4.1 本實驗電漿游離源結合質譜系偵測乙醇的質譜圖

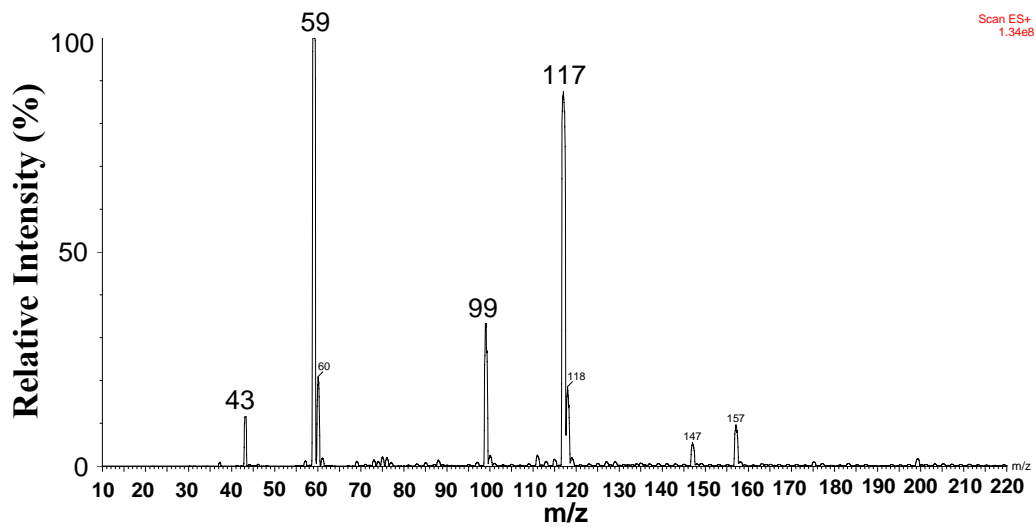


圖 4.2 偵測丙酮的質譜圖

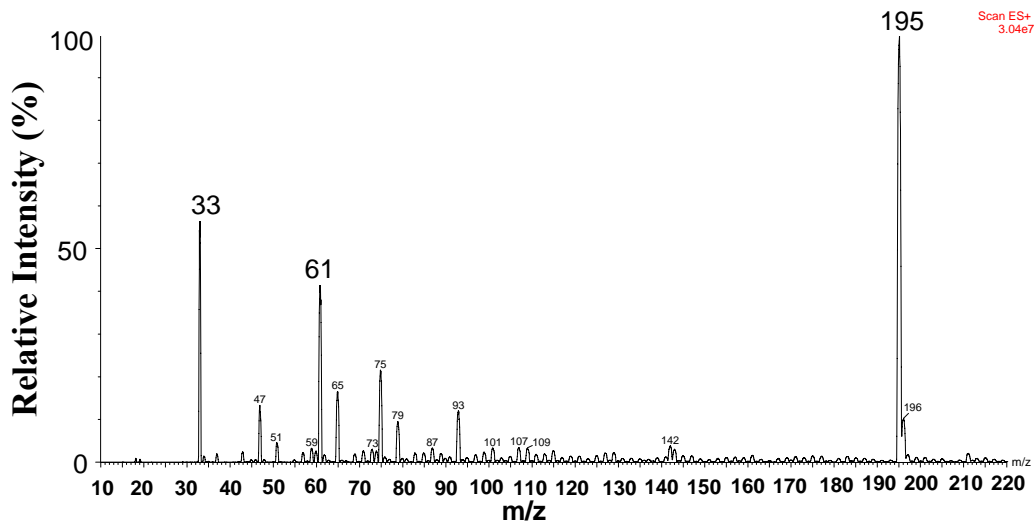


圖 4.3 偵測咖啡因的質譜圖

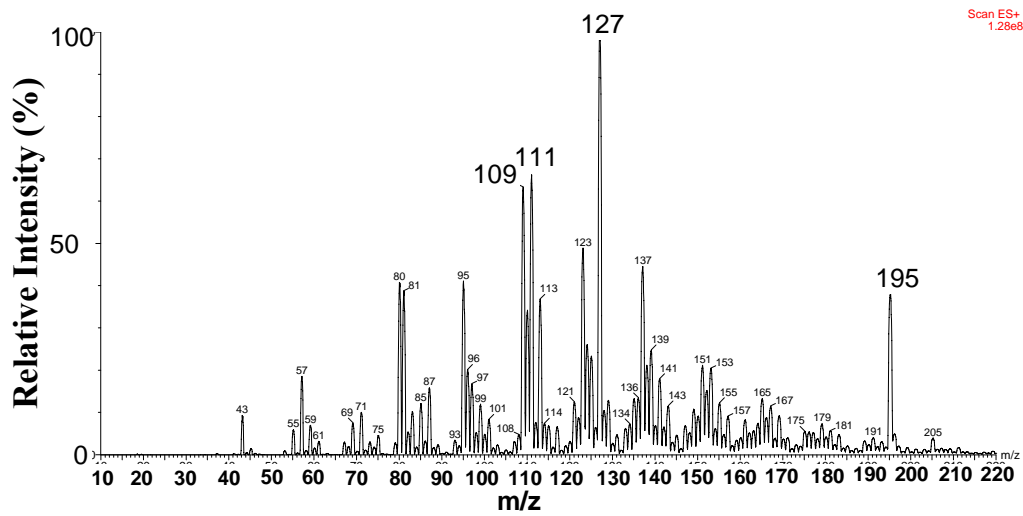


圖 4.4 磨碎的咖啡豆所測得的質譜圖

4.2 中藥材之快速質譜檢測

利用本系統直接使用切碎的乾藥材進行快速質譜檢測，圖 4.5 為當歸的偵測結果，可得當歸所含之揮發性物質的離子訊號，包括有藁本內酯 (Liqustilide, m/z 191)、丁烯基酞內酯 (Butylidene Phthalide, m/z 189)，及其他未知揮發性成分的離子訊號[41-44]。

川芎的偵測結果如圖 4.6 所示，可以得到川芎中主要揮發性物質如丁烯基酞內酯 (Butylidene Phthalide, m/z 189)、4,5-二氫-3-丁基苯酞 (4,5-dihydro-3-butylphthalide, m/z 193)、阿魏酸 (Ferulic Acid, m/z 195)、藁本內酯 (Liqustilide, m/z 191) 的離子訊號，及其他一些未知揮發性成分的訊號[41, 45-47]。

丁香之偵測訊號為圖 4.7，可得丁香中的揮發成份丁香酚 (Eugenol, m/z 164)、乙醯丁香酚 (Acetyl Eugenol, m/z 207)、甲基水楊酸 (Methyl Salicylate, m/z 153)、香草精 (Vanillin, m/z 153)、丁香烯 (Caryophyllenel, m/z 203) 以及其他揮發成份的訊號。

肉桂之偵測訊號為圖 4.8，可得肉桂中的揮發成份香豆精 (Coumarin, m/z 147) 肉桂醛 (Cinnamic Aldehyde, m/z 133)、黃樟油素 (Safrole, m/z 163)、丁香酚 (Eugenol, m/z 164) 以及其他揮發成份的訊號。

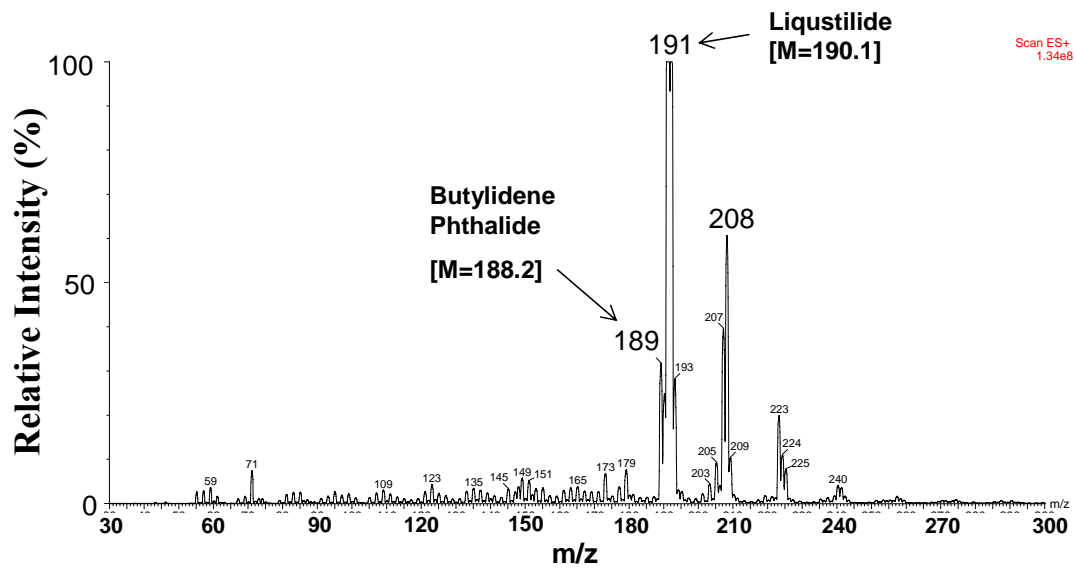


圖 4.5 當歸之偵測訊號圖

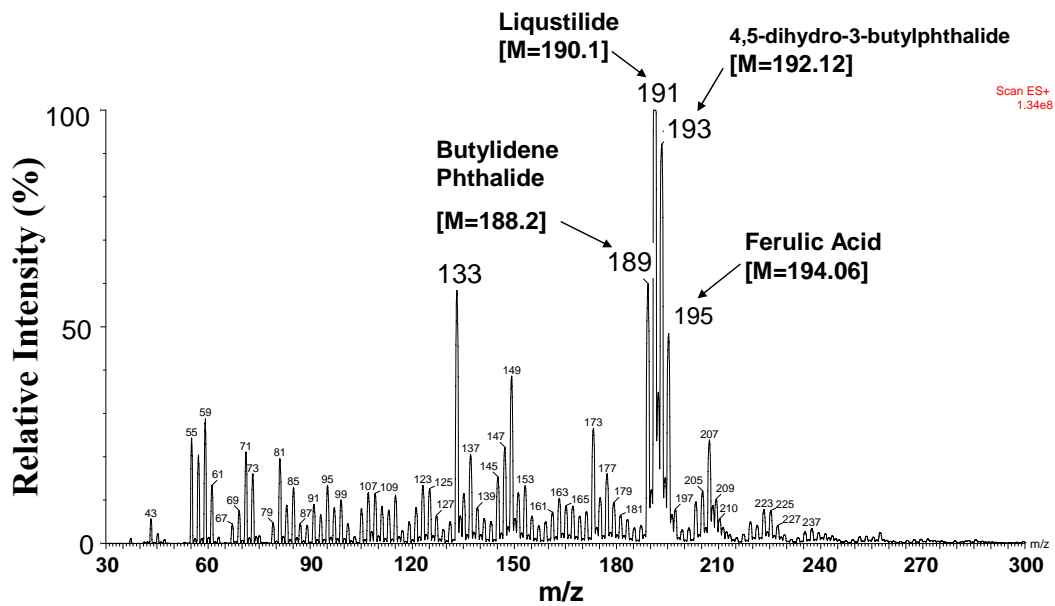


圖 4.6 川芎之偵測訊號圖

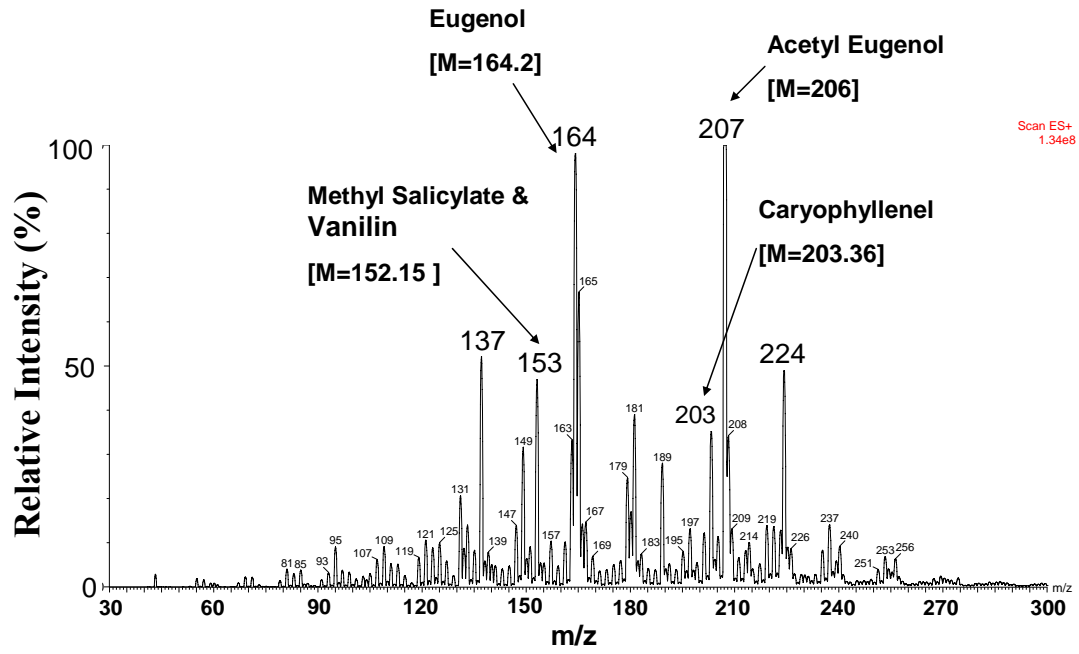


圖 4.7 丁香之偵測訊號圖

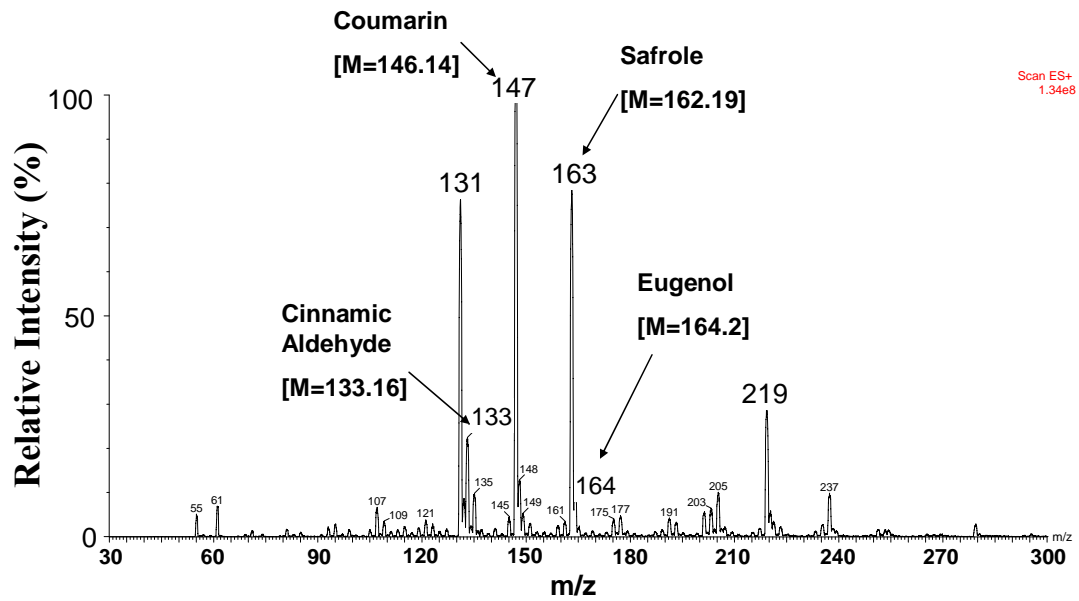


圖 4.8 肉桂之偵測訊號圖

4.3 複方中藥材快速質譜檢測

取兩種藥材混合進行複方藥材的質譜檢測結果如圖 4.9，混合剪碎的當歸以及丁香進行檢測，以(★)符號代表來自當歸的訊號，(◆)符號代表來自丁香的訊號，兩者皆有的成份產生之訊號則以(●)表示。將複方質譜圖與前列當歸、丁香兩種單方藥材質譜圖相比較，可發現混合了兩種藥材，依然不需要進行任何前處理直接偵測仍可同時取得兩種藥材的質譜訊號。接著將兩種藥材經由傳統煎煮中藥的方式萃取藥材，兩種藥材各取 0.5 g，加 50 ml 的清水煮沸十分鐘，取 1 ml 的萃取溶液進行檢測，其偵測訊號圖如圖 4.10。比較圖 4.9 以及圖 4.10 可發現萃取複方中藥的離子訊號與未萃取前所測得的離子訊號大致相符合，但訊號數量較少強度也較低，也說明以煎煮方式雖可將中藥材的成份萃取成溶液，亦無法避免某些成份的散失；而以微型常壓介電質放電電漿產生器為游離源的質譜系統最大的優勢便是可忽略前處理步驟，迅速準確地直接對固體樣本進行分析。圖 4.11 則為混合當歸、丁香與肉桂等三種藥材進行偵測的訊號圖譜，同樣地，以傳統煎煮中藥的方式備製三種混和藥材的萃取溶液進行偵測，偵測圖譜為圖 4.12。可看出代表肉桂的訊號： m/z 207、 m/z 219 經過煎煮萃取之後便無法偵測出來，而直接利用固體乾藥進行測試，由於肉桂的氣味濃厚，其代表離子訊號相對另外兩種藥品的訊號強度也更高。

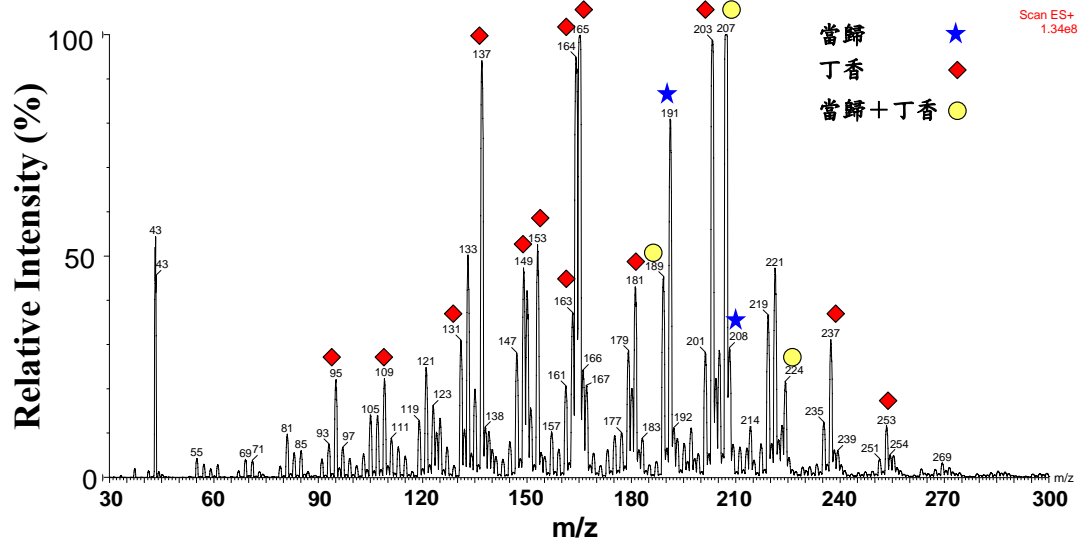


圖 4.9 當歸混合丁香之偵測訊號圖

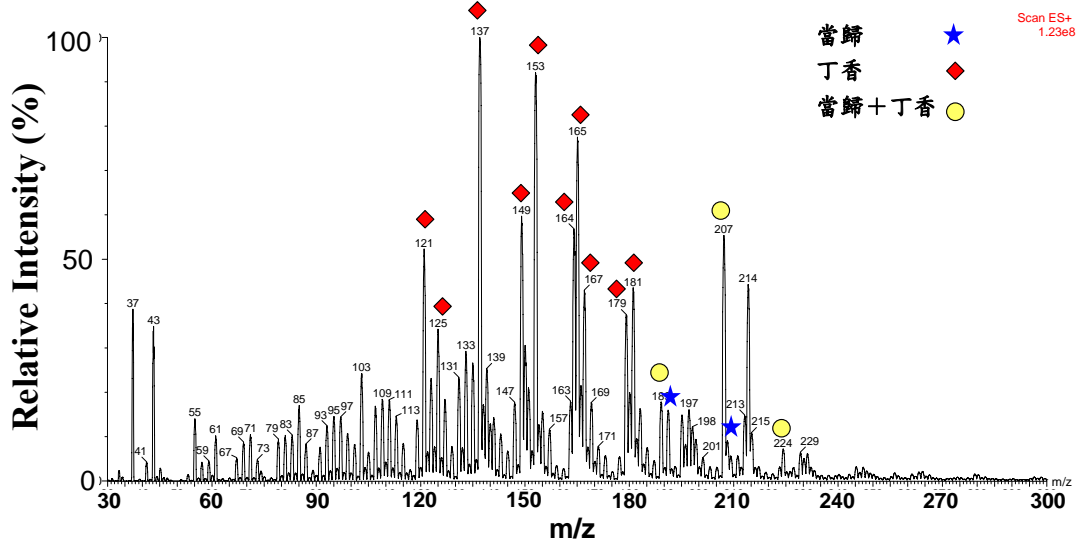


圖 4.10 當歸與丁香混合萃取溶液的偵測訊號圖

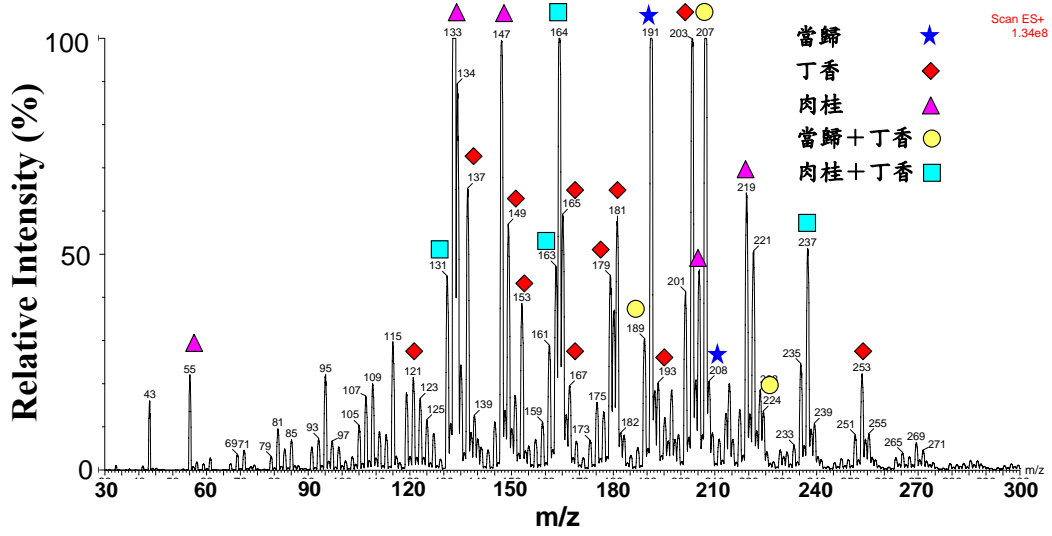


圖 4.11 當歸、丁香與肉桂混合之偵測訊號圖

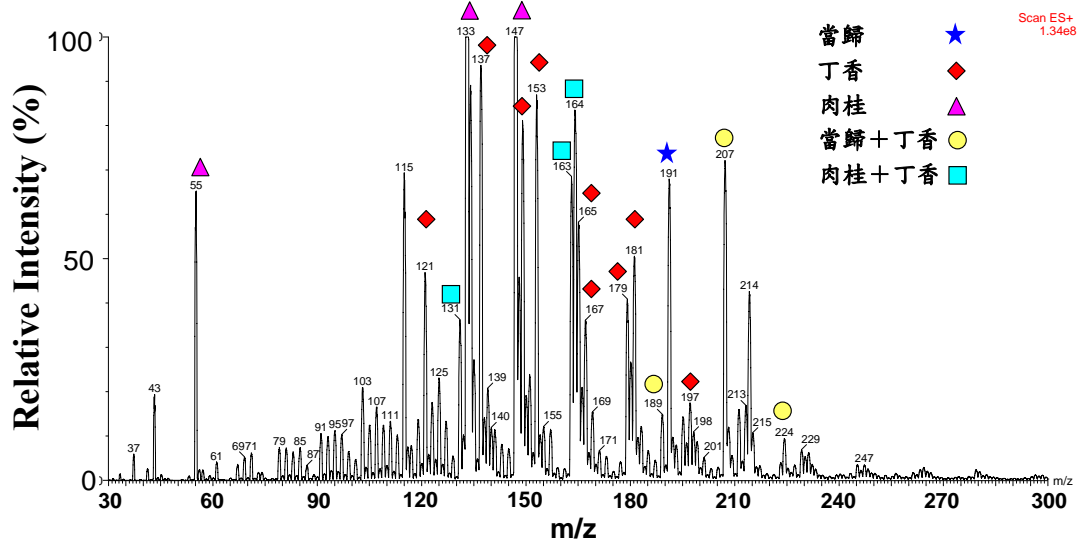


圖 4.12 當歸、丁香、肉桂混合萃取溶液的偵測訊號圖

4.4 結果討論

本研究的實驗中測試了自行研發的微型常壓介電質放電電漿產生器所產生電漿的基本性質，介電質放電電漿的電源只需很小的功率輸出（2.4 W）便能產生穩定的電漿噴焰，而於輸出功率 1 W 至 5.5 W 時，電漿溫度在 30°C 至 80°C 之間，是屬於低溫電漿，而非如同傳統大氣電漿炬屬於高溫電漿。

實驗操作條件設定直流電源供應器供應 6 V 的電壓，電源消耗功率為 2.4 W，通入氣體 500 ml min⁻¹ 的氬氣，以此條件下產生的氬氣電漿噴焰溫度為 48°C，連接質譜儀產生穩定的總離子濃度高於 3.5×10^9 ions cm⁻³，此外可測出波峰於 m/z 37 與 m/z 59 的特徵質譜，針對特徵質譜的分子量 37 做萃取離子層析圖，亦可看出輸入電源強度與電漿強度的關係。

微型常壓介電質放電電漿產生器與光譜儀連結分別通入空氣、氬氣、氧氣、氬氣以及氬氣取得不同的 OES 圖譜，也可從圖譜看出不同氣體產生的電漿有擁有不同的特徵光譜，並比對美國國家標準與技術研究院（NIST）物理實驗室所製作的原子光譜資料庫證實微型常壓介電質放電電漿產生器結合 OES 系統實驗的正確性。

而在快速質譜檢測的應用，則利用新式微型常壓介電質放電電漿產生器作為質譜游離源，開發出介電質電漿快速質譜檢測系統。利用

此系統檢測單一液態化學物質如乙醇、丙酮、咖啡因等皆得到良好的質譜訊號，接著利用此系統檢測各式中藥材，其中單一藥材，當歸、川芎、丁香、肉桂等皆可偵測出藥材中小分子成份；將當歸、丁香以及肉桂混和成複方藥材亦得到其中個別藥材的訊號。傳統對於中草藥等分析物的分析，是以不同組成的溶劑萃取分析物內部所含的化學成分，濃縮後再以 GC/MS 或 LC/MS 來鑑定內部化學組成，前處理過程不但繁瑣，也需要花費很長的時間。本系統可以直接偵測樣本中的揮發性成分，不需要任何前處理，且只需要將玻璃樣本槽清潔後再烘乾，即可立即進行下一次偵測，不會殘留前次樣本的訊號，不具有傳統游離源的記憶效應的缺點，可以對各種樣品進行連續操作。實驗也比較萃取複方藥材與直接檢測結果的差異，離子訊號的分佈基本差異不大，但以煎煮方式萃取過後的藥材難免有些成份的佚失，因此針對小分子揮發性物質的檢測，未經處理的樣本可得較完整的圖譜。本實驗研發的介電質電漿質譜系統主要偵測目標在於確認分析物的成分，在於定性的檢測方面可得良好的成果，而無法達到定量的分析；介電質電漿質譜系統由於電漿游離性質的限制，只能偵測小分子揮發性物質，實驗結果顯現在 m/z 300 以上偵測不到訊號，對於大分子成份未能達到快速檢測的效果，但對於各種小分子樣本皆能達到簡易快速的檢測效果，可滿足各種小分子揮發性物質的快速檢測。

第五章、結論與未來展望

5.1 結論

電漿運用在化學分析的技術非常廣泛，不論是 ICP、CCP 或是 DBD 都有其產生的優勢，隨著日新月異的技術，電漿檢測裝置不外乎是追求更微型的裝置，在使檢測裝置能有更小的體積的同時，降低設備的成本也就顯得非常重要。本研究旨在研發出體積小、耗能低、製作簡易的微型常壓介電質電漿產生器，並利用其進行化學分析。本研究研發之微型介電質放電電漿裝置在長 50 mm，內徑 1.5 mm，外徑 3.0 mm 的玻璃管內即可產生穩定的電漿，且微型介電質放電電漿架構極為簡單且價格低廉，不必運用複雜的製程即可完成架構。以自組電路提供的電源僅以 2.4 W 的輸出功率即可達成電源為高頻 RF 之其他種類電漿所進行的運用。

第三章實驗結果呈現此微型常壓介電質電漿產生器可在大氣環境中產生穩定的冷電漿，通入氬氣形成電漿噴焰有高濃度的離子訊號 (10^9 ions/cm³ 以上)，將電漿產生器結合 OES 系統，通入不同的氣體也可獲得各氣體的特徵光譜，可利用此電漿系統進行 OES 化學檢測。

第四章實驗利用此微型常壓介電質電漿產生器作為質譜游離源進行各式樣本的質譜分析，成功地分析了各式液體、固體樣本，在中藥快速檢測方面，偵測了當歸、川芎、丁香、肉桂等單方以及複方藥

材並可獲得各藥材小分子成分的離子訊號；依照實驗結果與此游離源原理，此快速質譜檢測系統可以分析廣泛的揮發性物質，簡而言之，只要有強烈味道或是可被游離的小分子物質，皆可利用此系統進行快速質譜檢測，例如火藥、咖啡、茶葉、藥片、毒品…等等。

5.2 其他介電質放電電漿游離源的比較

在本研究進行同時，許多研究團隊也研發類似的介電質電漿游離裝置，如北京清華大學學者張新榮研究團隊研發的低溫電漿探針（low-temperature probe, LTP probe）[48]以及德國學者 Franzke 研究團隊研發的介電質放電游離源（dielectric barrier discharge ionization, DBDI）[49]。

張新榮研究團隊研發的 LTP probe 如圖 5.1，利用內徑 2.3 mm 外徑 3.6 mm 的石英管為主體，內外電極一樣使用銅柱以及銅箔包覆，利用此 LTP probe 進行即時化學反應的監測如圖 5.2。Franzke 研究團隊研發的 DBDI 如圖 5.3 所示，則是使用內徑 500 μm ，外徑 1.2 mm，長 30 mm 的玻璃毛細管為主體，並在毛細管外包覆鐵氟龍的筒狀結構，而 DBDI 作為游離源的原理與本研究之 DBD 電漿產生器相同，藉由氬電漿產生的離子-分子反應而獲得分析物 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 的正離子。

5.1 針對電漿電源與裝置結構方面比較了本研究研發之 DBD 電漿產生器與其他兩種 DBD 游離源，可看出三者結構類似，但本研究的 DBD

電漿產生器還是有其電源上的獨特性，使用極低成本的自製電路，耗能 2.4 W 便可使用在大氣游離法的應用，且電路組裝簡易，直流電源供應的部份可輕易使用電池取代，更適於發展成可攜式的設備。

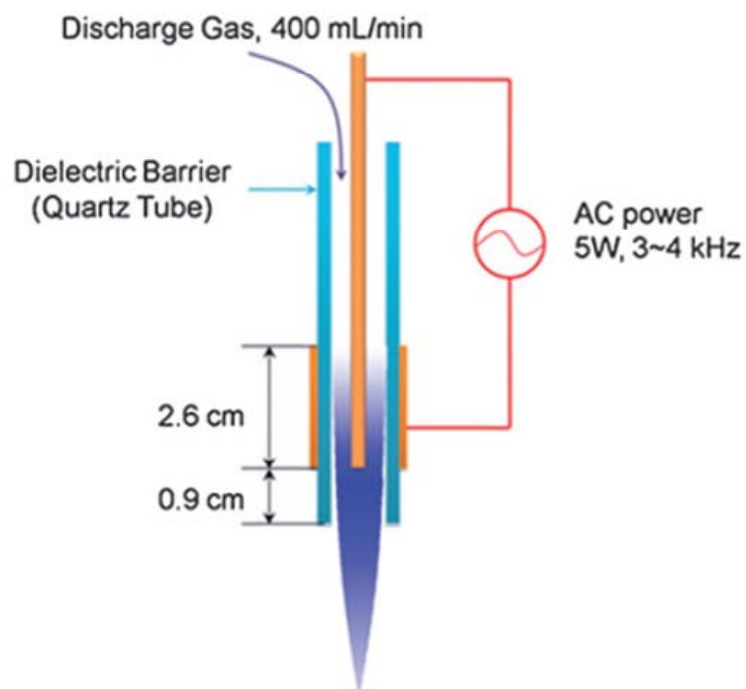


圖 5.1 北京清華大學學者張新榮研究團隊研發的 LTP probe[48]

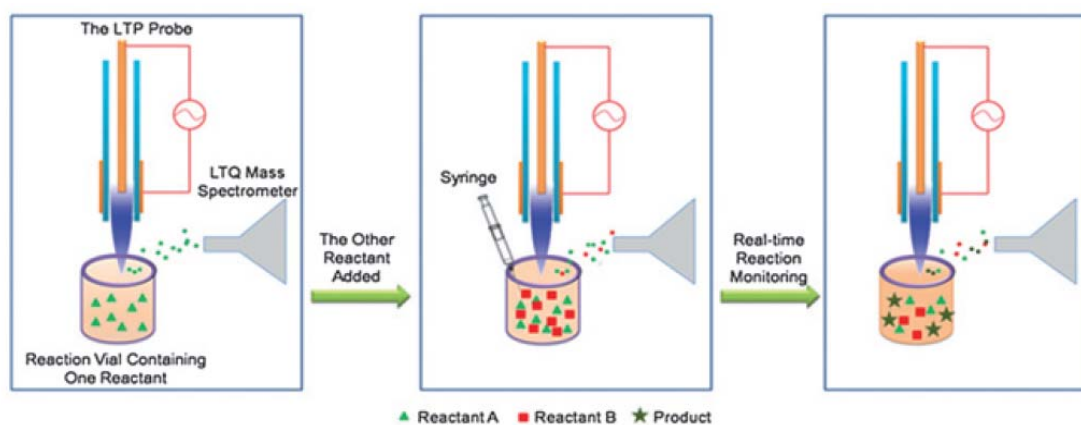


圖 5.2 LTP probe 作為質譜游離源進行即時化學分析[48]

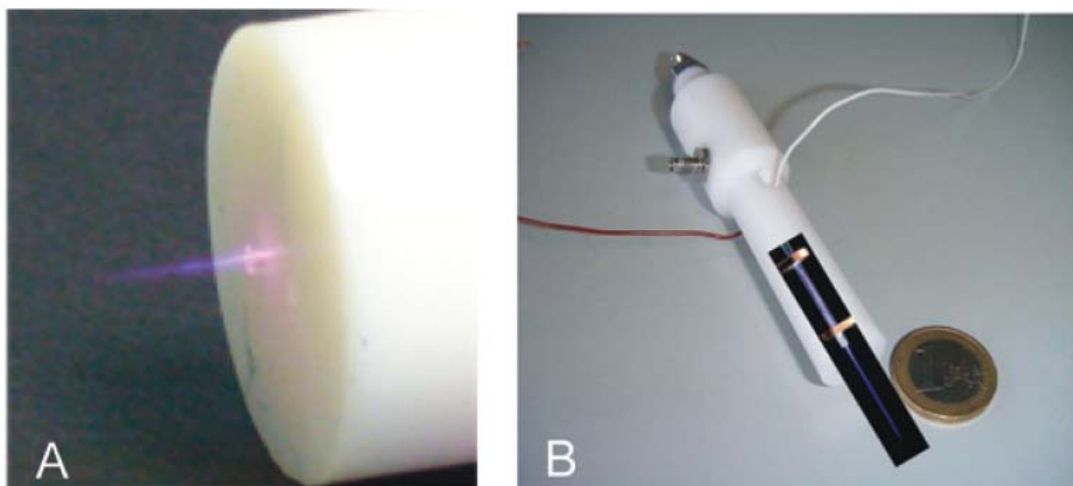

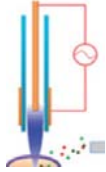
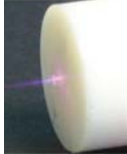


圖 5.3 Franzke 研究團隊研發的 DBDI[49] (A) 產生的 DBD 電漿錐
(B) 毛細管安裝於鐵氟龍圓柱內

表 5.1 三種 DBD 游離源比較表

	Dimensions	He Flow Rate	Voltage	Frequency	Power
DBD Plasma Generator 	L : 50 mm i.d. : 1.5 mm o.d. : 3.0 mm	500 ml min^{-1}	1.2 kV	27 kHz	2.4 W
LTP Probe[48] 	L : 70 mm i.d. : 2.3 mm o.d. : 3.6 mm	400 ml min^{-1}	3.4~4.5 kV	3~4 kHz	5 W
DBDI[49] 	L : 30 mm i.d. : 500 μm o.d. : 1.2 mm	150 ml min^{-1}	5 kV	35 kHz	non-reported

5.3 未來展望

對於微型常壓介電質電漿產生器的未來方向以及發展建議：

1. 微型常壓介電質體積小、耗能少，並可快速直接對樣本進行游離，未來可與攜帶式的小型常壓質譜檢測器的技術整合成攜帶型的常壓質譜系統，可對於實驗室外採集的樣本直接進行檢測，對於田野調查的快速便利性有很大的幫助。
2. 由於微型常壓介電質電漿產生器作為游離源最大的缺點便是無法游離大分子成份，因此將來可結合 ESI 以及雷射輔助游離使得質譜分析更多元，讓多種不同性質的樣本可在同一系統中完成分析。
3. 微型常壓介電質電漿產生器的製程簡易，稍微改變架構，使用更為小的毛細管，或改為平面介電質架構便可製作於微管道晶片上，並可在晶片中整合成微型全分析系統（Micro Total Analytical System），在 Lab on chip 的觀念下發展出整合性的微奈米化學檢測系統，可將微流體毛細管電泳管道結合介電質電漿於同一晶片同時進行電泳分離以及質譜分析，使化學檢測使用更簡易且快速的方式達成。

微型常壓介電質電漿產生器的未來發展，勢必可以運用於更多方面的化學檢測。

參考文獻

- [1] 賴耿陽, "電漿工學的基礎," 復文書局, 2002.
- [2] R. Kenneth Marcus and J. A. C. Broekaert, *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [3] S. P. Kuo, E. Koretzky, and L. Orlick, "Design and electrical characteristics of a modular plasma torch," *Ieee Transactions on Plasma Science*, vol. 27, pp. 752-758, 1999.
- [4] S. P. Kuo, E. Koretzky, and R. J. Vidmar, "Temperature measurement of an atmospheric-pressure plasma torch," *Review of Scientific Instruments*, vol. 70, pp. 3032-3034, 1999.
- [5] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, "The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources," *Ieee Transactions on Plasma Science*, vol. 26, pp. 1685-1694, 1998.
- [6] S. P. Rainer Hippler, Martin Schmidt, Karl H. Schoenbach *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications*: Wiley-VCH, 2001.
- [7] J. C. T. Eijkel, H. Stoeri, and A. Manz, "An atmospheric pressure dc glow discharge on a microchip and its application as a molecular emission detector," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 15, pp. 297-300, 2000.
- [8] J. C. T. Eijkel, H. Stoeri, and A. Manz, "A dc microplasma on a chip employed as an optical emission detector for gas chromatography," *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 2547-2552, 2000.
- [9] F. G. Bessoth, O. P. Naji, J. C. T. Eijkel, and A. Manz, "Towards an on-chip gas chromatograph: the development of a gas injector and a dc plasma emission detector," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 17, pp. 794-799, 2002.
- [10] J. A. Hopwood, "Microfabricated inductively coupled plasma generator," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 9, pp. 309-313, 2000.
- [11] T. Ichiki, T. Koidesawa, and Y. Horiike, "An atmospheric-pressure microplasma jet source for the optical emission spectroscopic analysis of liquid sample," *Plasma Sources Science & Technology*, vol. 12, pp. S16-S20, 2003.
- [12] R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, and A. L. G. a. C. E. Taylor, "Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements," *Analytical Chemistry*, vol. 52, pp. 2283-2289, 1980.

- [13] A. Scheffer, R. Brandt, C. Engelhard, S. Evers, N. Jakubowski, and W. Buscher, "A new ion source design for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 21, pp. 197-200, 2006.
- [14] A. M. Bilgic, U. Engel, E. Voges, M. Kuckelheim, and J. A. C. Broekaert, "A new low-power microwave plasma source using microstrip technology for atomic emission spectrometry," *Plasma Sources Science & Technology*, vol. 9, pp. 1-4, 2000.
- [15] F. Iza and J. A. Hopwood, "Low-power microwave plasma source based on a microstrip split-ring resonator," *Ieee Transactions on Plasma Science*, vol. 31, pp. 782-787, 2003.
- [16] P. Read, H. Beere, L. Ebdon, M. Leizers, M. Hetheridge, and S. Rowland, "Gas chromatography microwave-induced plasma mass spectrometry (GC-MIP-MS): A multi-element analytical tool for organic geochemistry," *Organic Geochemistry*, vol. 26, pp. 11-17, 1997.
- [17] A. Bass, C. Chevalier, and N. W. Blades, "A capacitively coupled microplasma (CC mu P) formed in a channel in a quartz wafer," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 16, pp. 919-921, 2001.
- [18] H. Yoshiki and Y. Horiike, "Capacitively coupled microplasma source on a chip at atmospheric pressure," *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, vol. 40, pp. L360-L362, 2001.
- [19] M. Miclea, K. Kunze, G. Musa, J. Franzke, and K. Niemax, "The dielectric barrier discharge - a powerful microchip plasma for diode laser spectrometry," *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, vol. 56, pp. 37-43, 2001.
- [20] K. Kunze, M. Miclea, J. Franzke, and K. Niemax, "The dielectric barrier discharge as a detector for gas chromatography," *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, vol. 58, pp. 1435-1443, 2003.
- [21] A. Michels, S. Tombrink, W. Vautz, M. Miclea, and J. Franzke, "Spectroscopic characterization of a microplasma used as ionization source for ion mobility spectrometry," *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, vol. 62, pp. 1208-1215, 2007.
- [22] O. Samek, V. Margetic, N. von Wiren, A. Michels, K. Niemax, and R. Hergenroder, "Femtosecond laser analytical mass spectrometry applied to plant samples," *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 79, pp. 957-960, 2004.
- [23] M. Yamashita and J. B. Fenn, "Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, pp. 4451-4459, 1984.

- [24] W. Henderson, B. K. Nicholson, and L. J. McCaffrey, "Applications of electrospray mass spectrometry in organometallic chemistry," *Polyhedron*, vol. 17, pp. 4291-4313, 1998.
- [25] T. Kauppila, "Atmospheric Pressure Photoionization-Mass Spectrometry," in *Faculty of Pharmacy*. vol. Doctor Helsinki: University of Helsinki, 2004.
- [26] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, and a. T. Yoshida, "Protein and Polymer Analysis up To m/z 100000 by Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry," *Rapid Commun. Mass Spectrom*, vol. 2, p. 151, 1998.
- [27] M. Karas and F. Hillenkamp, "Laser Desorption Ionization of Proteins with Molecular Masses Exceeding 10000 Daltons," *Analytical Chemistry*, vol. 60, pp. 2299-2301, 1988.
- [28] R. B. Cody, J. A. Laramee, and H. D. Durst, "Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions," *Analytical Chemistry*, vol. 77, pp. 2297-2302, 2005.
- [29] R. B. Cody, J. A. Laramee, J. M. Nilles, and H. D. Durst "Direct Analysis in Real Time (DARTtm) Mass Spectrometry," *JEOL News*, vol. 40, pp. 8-12, 2005.
- [30] 許維仁, "低溫大氣電漿系統之開發及其應用," in *機械與機電工程所*. vol. 碩士 高雄: 國立中山大學, 2007.
- [31] V. Karanassios, "Microplasmas for chemical analysis: analytical tools or research toys?," *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, vol. 59, pp. 909-928, 2004.
- [32] J. Franzke, K. Kunze, M. Miclea, and K. Niemax, "Microplasmas for analytical spectrometry," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 18, pp. 802-807, 2003.
- [33] E. H. Evans, J. A. Day, W. J. Price, C. M. M. Smith, K. Sutton, and J. F. Tyson, "Atomic spectrometry update. Advances in atomic emission, absorption and fluorescence spectrometry and related techniques," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 18, pp. 808-833, 2003.
- [34] A. Makarov, E. Denisov, A. Kholomeev, W. Baischun, O. Lange, K. Strupat, and S. Horning, "Performance evaluation of a hybrid linear ion trap/orbitrap mass spectrometer," *Analytical Chemistry*, vol. 78, pp. 2113-2120, 2006.
- [35] R. G. Cooks, Z. Ouyang, Z. Takats, and J. M. Wiseman, "Ambient Mass Spectrometry." vol. 311, 2006, pp. 1566-1570.
- [36] U. Kogelschatz, "Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, pp. 1-46, 2003.
- [37] R. M. Smith, *Understanding mass spectra: a basic approach*: John Wiley and

- Sons, 2004.
- [38] 陳亮村, "開發以大氣壓力質譜法對各式樣本中揮發性成份的分析," in *化學所*. vol. 碩士 高雄: 國立中山大學, 2007.
- [39] B. Mitra and Y. B. Gianchandani, "The detection of chemical vapors in air using optical emission spectroscopy of pulsed microdischarges from two- and three-electrode microstructures," *Ieee Sensors Journal*, vol. 8, pp. 1445-1454, 2008.
- [40] P. Laboratory, "NIST : Atomic Spectra Database," National Institute of Standards and Technology, USA.
- [41] 鍾傳祥 and 梁頌培., "中成藥當中當歸、川芎的氣相質譜鑑別的研究," *中成藥*, vol. 19, pp. 32-35, 1997.
- [42] 陳飛 and 姚成., "當歸化學成分研究進展," *中醫藥研究*, vol. 18, pp. 51-54, 2002.
- [43] 李用珍., 劉彩虹., and 董紅軍., "當歸化學成分的研究," *實用中醫藥雜誌*, vol. 20, pp. 105-106, 2004.
- [44] 林茂, 朱朝德, 孫慶民, and 方起程, "當歸化學成分的研究," *藥學學報*, vol. 14, pp. 529-533, 1979.
- [45] 王文祥, 顧明, 蔣小崗, 顧正綸, and 范盤生, "川芎化學成分研究," *中草藥*, vol. 33, pp. 4-5, 2002.
- [46] 肖永慶, 李麗, 游小琳, and 谷口雅顏., "川芎化學成分研究," *中國中醫藥雜誌*, vol. 27, pp. 519-522, 2002.
- [47] 劉紀云, 王文彤, and 朱迺金., "川芎的研究發展," *天津藥學*, vol. 3, pp. 29-33, 1991.
- [48] X. Ma, S. Zhang, Z. Lin, Y. Liu, Z. Xing, C. Yang, and X. Zhang, "Real-time monitoring of chemical reactions by mass spectrometry utilizing a low-temperature plasma probe," *Analyst*, vol. 134, pp. 1863-1867, 2009.
- [49] H. Hayen, A. Michels, and J. Franzke, "Dielectric Barrier Discharge Ionization for Liquid Chromatography/Mass Spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 81, pp. 10239-10245, 2009.