



國立中山大學機械與機電工程研究所

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

創新對稱型介電質放電大氣電漿游離源於

質譜分析之應用

Novel Symmetric Dielectric Barrier Discharge Atmospheric  
Pressure Plasma Ion Source for Mass Spectrometry Applications

研究生：江政鴻 撰

Cheng-Hung Chiang

指導教授：林哲信 博士

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 101 年 7 月

July 2012



國立中山大學機械與機電工程研究所

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

創新對稱型介電質放電大氣電漿游離源於

質譜分析之應用

Novel Symmetric Dielectric Barrier Discharge Atmospheric  
Pressure Plasma Ion Source for Mass Spectrometry Applications

研究生：江政鴻 撰

Cheng-Hung Chiang

指導教授：林哲信 博士

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 101 年 7 月

July 2012

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

研究生江政鴻（學號：M993020058）所提論文

創新對稱型介電質放電大氣電漿游離源於質譜分析之應用  
Novel Symmetric Dielectric Barrier Discharge Atmospheric Pressure  
Plasma ion source for Mass Spectrometry Applications

於中華民國 101 年 7 月 31 日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：

召集人 朱訓鵬 朱訓鵬

委員 林哲信 林哲信

委員 曾韋龍 曾韋龍

委員 傅龍明 傅龍明

委員 謝淑貞 謝淑貞

委員 \_\_\_\_\_

指導教授(林哲信) 林哲信 (簽名)

## 誌謝

在研究所的這兩年，要感謝的實在太多了。首先要感謝林哲信教授，這兩年的提攜與指導，讓學生在研究大氣電漿的過程中不至於迷失徬徨，也謝謝林哲信教授給予我許多機會可以接觸不同領域的研究，增添自己知識上的深度與廣度，同時也充分給予我的展現研究成果的機會與空間，引導我對自己的未來期許不同以往的願景，並且在健康生活上給予叮嚀和鼓勵，讓我在學術上與生活上都留下許多深刻且精彩美好的體驗與成長。

特別感謝口試委員朱訓鵬教授、傅龍明教授、曾韋龍教授及謝淑貞教授，於百忙之中抽空前來指導論文，使得本研究得以更加完善。感謝林世偉、郭書銘、潘致戎、康峻維及李和政學長，平日在實驗和儀器操作方面的指導；也要感謝化學所的鄭儲念、張修獻學長，在質譜儀的觀念及操作上的協助。還要感謝所有學弟妹及同學，在我需要幫忙的時候給予我協助。

家人對我念碩士班的鼓勵，讓我深深感動，不僅僅在心靈上與經濟上給予最大支持，更在我迷惘想放棄時鼓勵我堅持下去。兩年來的起起伏伏，謝謝家人與朋友的鼓勵和支持，讓我順利安心地完成碩士學業。這麼多人的支持、鼓勵，我點滴心頭，讓我像是站在巨人的肩膀上，我深深感覺到自己的渺小。我由衷的感謝，感謝每一位幫助我的人。我願把這份榮耀和你們分享，謝謝！謝謝你們。也衷心祝福所有的人一切順利、身體安康。

政鴻 謹致

民國一百零一年七月

## 中文摘要

質譜儀在分析微量物質的定性及定量上，幾乎無法被其他分析技術所取代的特性，例如一般氣體感測器的偵測極限很難低於 1 ppm，同時靈敏度、選擇性、壽命、靈敏度及穩定性都不甚理想，但若改以質譜儀偵測，則可達到 0.01 ppm 以下的偵測極限。且由於質譜儀之特性，可同時分析同一樣本中數百種物質，這是其他單一氣體感測器量測方式所完全無法達到的。

本研究運用介電質大氣電漿放電技術於環境質譜分析，改良一般文獻中常見直線形介電質電漿噴頭，透過改變其幾何配置及驅動相位，成為一新型 T 形介電質平衡放電電漿噴頭。運用此平衡設計，可使驅動電漿放電之高電壓正負對消，使電漿與出口端之電位差為零，且由於不使用金屬接地消除高壓，故沒有降低離子濃度的問題。基於以上特性，本研究之主要目標為比較傳統直線形電極與本研究獨創之新型 T 形電極之不同，包括質譜、光譜以及一些基本電性量測，並藉由改變電極設計、電壓、溫度、氣體流量、氣體流速、介電質管徑等參數，比較其差異並探討最適合之參數。

結果顯示，本研究開發之創新 T 形電極設計，透過消除出口處高壓放電噴蝕，確實可大幅降低樣本氧化及碎裂之情況至 20% 以內，因而提高質譜圖可讀性及碎片干擾，進而降低偵測極限，特別是對於某些帶有苯環及長碳鏈樣本。且實驗結果證實，本研究所開發之常壓電漿游離系統可長時間持續產生高達  $10^7 \text{ ions}\cdot\text{cm}^{-3}$  之離子濃度。本系統可直接對氣體、液體樣本進行質譜游離分析，該測試不需繁複傳統質譜分析所需的樣本前處理步驟，便可得到明確且辨識度高之質譜訊號。本文除介紹常壓電漿放電裝置之基本原理及架構外，並利用許多樣品測試，以進行所不同電漿質譜游離系統之效能驗證。

關鍵字：大氣壓化學游離法、氬氣放電、介電質放電電漿、質譜、快速檢測

## Abstract

Qualitative and quantitative analysis of trace substances determined by Mass spectrometry has unique advantages which can't be replaced. For example, the detection limit of common gas sensors are difficult to lower than 1 ppm, and the sensitivity, selectivity, period of use and stability are not ideal. The detection limit of mass spectrometer is general low to 0.01 ppm. Furthermore, all substances in the sample can be simultaneous analysis by mass spectrometer, but single gas sensor measurements cannot.

In this study, dielectric barrier discharge plasma is used in environmental mass spectrometry analysis. This study develops an innovative balanced T-shaped dielectric barrier discharge (DBD) plasma generator for generating atmospheric plasma to replace the linear type plasma generator. Through the change of the geometric configuration and the drive phase develop T-shaped dielectric barrier discharge plasma, the balanced design can fully cancel the high potential and noise.

The main objective of this study for the more traditional linear electrodes of the study's original novel T-shaped electrodes of different, including mass spectrometry, spectroscopy, and some basic electrical measurements, and by changing the electrode design, voltage, temperature, gas flow, gas flow rate, diameter and other parameters of the dielectric, and compare their differences and to explore the most suitable parameters.

The results showed that T-shaped design of the research and development of innovation through the elimination of the exit pressure put EFI flame can indeed significantly reduce sample oxidation and generate fragments of the situation, and thus improve the mass spectrum of readability and debris interference, thus improving the detection limit, especially for some with a benzene ring and long-chain carbon samples. The experimental results confirm that the development of the Institute of Atmospheric Pressure Plasma free system can be prolonged to produce high concentrations of plasma gas as a free source of the mass spectrometry system, and provides more than  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  ion concentration. MS-free analysis of the system can be directly on the gas, liquid and solid samples, the test do not need complicated traditional mass spectrometry analysis of the required sample pre-treatment steps, you can get a clear identification of high mass spectrometry signal. In addition to introducing the basic principles and structure of the

atmospheric pressure plasma discharge device, and take advantage of many samples test for the different plasma mass spectrometry free system performance verification.

Keywords : APCI, Helium Discharge, Dielectric Barrier Discharge Plasma, Mass spectrometry, Rapid detection



# 目錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	ii
Abstract.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
表目錄.....	x
縮寫表.....	xi
單位符號表.....	xii
第一章、緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 常壓電漿技術結合環境質譜游離法簡介.....	2
1.3 氬氣常壓電漿應用於質譜游離源技術文獻回顧.....	5
1.4 氬氣電漿游離源分類與改良.....	9
1.5 研究動機與目的.....	13
第二章、實驗原理.....	17
2.1 氬氣電漿簡介.....	17
2.2 氬氣電漿對其他氣體之游離機制.....	20
2.3 介電質放電電漿特性.....	22
第三章、實驗方法.....	25
3.1 電源驅動器開發.....	25
3.2 DBD 電漿頭設計架構.....	28
3.2.1 直線形介電質電漿產生器.....	28
3.2.2 創新 T 形介電質電漿產生器.....	30
3.3 電漿特性量測設備.....	31
3.4 電漿密度量測.....	32
3.5 質譜分析.....	34
3.6 整體架構.....	34
3.6.1 自組裝氬氣電漿驅動器部分.....	36



3.6.2 氣體供應部分.....	37
3.7 實驗藥品及樣品.....	37
第四章、 結果與討論.....	38
4.1 基本特性量測.....	38
4.1.1 高頻脈衝產生器及升壓變壓器之波形量測.....	38
4.1.2 蘭姆探針量測.....	43
4.1.3 不同裝置對光譜訊號之影響.....	44
4.1.4 紅外線熱像儀.....	46
4.1.5 電漿產生器出口浮壓量測.....	47
4.1.6 質譜量測參數.....	48
4.2 不同入口電壓對兩種裝置總離子濃度之影響.....	48
4.3 不同功率下對離子濃度之影響.....	50
4.4 不同裝置對整體背景雜訊之影響.....	51
4.5 不同裝置對背景訊號中水簇離子及氦離子之影響.....	54
4.6 不同裝置對雙鍵斷鍵之影響.....	56
4.7 不同裝置對氮氧化物及氧化物之影響.....	59
4.8 塑化劑快速檢測.....	60
第五章、 結論與未來展望.....	62
5.1 結論.....	62
5.2 未來展望.....	62
參考文獻.....	64

# 圖目錄

圖 1-1	基於電噴灑游離法與大氣化學游離法的各種游離源[5]	3
圖 1-2	DESI 環境質譜游離源[7, 8]	3
圖 1-3	DART 大氣電漿質譜游離源[9]	4
圖 1-4	PADI 質譜游離源[11, 12]	5
圖 1-5	DBDI 游離法架構圖[15]	6
圖 1-6	(a) FAPA 之電極設計 (b)FAPA 使用氬氣作為放電氣體[16]	7
圖 1-7	LTP 大氣質譜游離源[19]	7
圖 1-8	HAPGDI 大氣質譜游離源[23]	8
圖 1-9	DBDI 氬氣電漿質譜游離源[24]	8
圖 1-10	DCBI 大氣餘輝放電游離源[25]	9
圖 1-11	三大類型之介電質電漿電極設計	11
圖 1-12	(a)一般介電質電漿放電 (b)遠離電漿式介電質電漿放電	12
圖 1-13	改良型毛細管流動大氣餘輝放電游離源[18]	12
圖 1-14	不同電壓下對背景雜訊之影響	14
圖 2-1	各種原子之游離能[34]	18
圖 2-2	氬原子的 LS-coupling[35]	18
圖 2-3	氬原子的 Singlet State 和 Triplet State 及對應之特徵波長[35]	19
圖 2-4	Rothe 設計的 DC 直流放電[36]	20
圖 2-5	Zelevinsky 等人所製做的氬氣亞穩態產生裝置[37]	20
圖 2-6	一般直管電漿出口處對空氣放電光譜分析	21
圖 2-7	氬氣及氬氣之激發光譜[38]	22
圖 3-1	本研究中所開發之雙輸出脈衝產生器	26
圖 3-2	高壓升壓線圈	27
圖 3-3	於示波器上所見波型	27
圖 3-4	(a)CCFL 內電極 (b)EEFL 外電極	29
圖 3-5	傳統直線形電漿產生電極(a)示意圖 (b)電極照片 (c)實際工作圖	30
圖 3-6	創新 T 形平衡電漿產生電極示意圖	30

圖 3-7	HVP39pro 1000:1 高壓探棒 .....	32
圖 3-8	一標準之蘭姆探針量測曲線[40] .....	33
圖 3-9	(a)Bruker esquire 6000 Plus Ion Trap 質譜儀 (b)Agilent 6410 Triple Quadrupole 質譜儀 .....	34
圖 3-10	兩種氬氣電漿質譜游離源架構圖 .....	35
圖 3-11	自製可調式加熱器結合電漿電極與驅動器 .....	35
圖 3-12	高壓脈衝產生過程 .....	36
圖 3-13	GPD-4303S 可調式直流電源供應器 .....	36
圖 3-14	(a)浮球流量計 (b)New-Flow 電子式質量流量控制器 .....	37
圖 4-1	Trek 公司出產的 Model 5/80 高壓放大器 .....	38
圖 4-2	NE555 驅動 IRF730 MOSFET 之電路圖 .....	39
圖 4-3	NE555 輸出 100 kHz 之方波至 IRF730 時之波形 .....	39
圖 4-5	輸入 7 V 方波，由 40 到 120 kHz，升壓變壓之輸出波形(上半部)與輸入波 形 (下半部) .....	41
圖 4-6	輸入 7 V 方波時之最大輸出電壓約 7600 V <sub>pp</sub> (3800 V <sub>m</sub> ) .....	42
圖 4-7	輸入 7 V 方波時，升壓變壓器在不同頻率時之輸入電流與輸出電壓 .....	42
圖 4-8	不同電壓下之電流-電壓曲線 .....	43
圖 4-9	(a)一般直線形電極之光譜圖 (b)T 形電極之光譜圖 .....	44
圖 4-10	一般直線形電極距離對光譜圖之影響 .....	45
圖 4-11	(a)創新 T 形平衡電漿產生電極 (b)運作時之實際情況 .....	46
(c)	創新 T 形平衡電漿產生電極之熱像儀圖 .....	46
圖 4-12	T 形平衡電漿產生電極在不同瓦數與氬氣流量下的氣體溫度 .....	47
圖 4-13	兩種裝置出口處之浮壓 .....	48
圖 4-14	周圍環境之不穩定氣流對 .....	49
圖 4-15	入口電壓對總離子濃度之影響 .....	50
圖 4-16	兩種裝置之電壓對離子濃度之影響 .....	51
圖 4-17	(a)TIC 圖(b)分子量由 50 - 500 之背景雜訊圖 (c)寶礦力水得質譜圖 (d) 寶礦力水得扣背景質譜圖 .....	53
圖 4-18	一般直線形電極 n=1~18 之水簇分子對背景雜訊之影響 .....	55

圖 4-19	T 形電極之 n=1~18 之水簇分子背景雜訊.....	56
圖 4-20	(a)改良式 T 形介電質放電長鏈脂肪酸質譜圖 (b)傳統介電質放電長鏈脂肪酸質譜圖.....	57
圖 4-21	(a)改良式 T 形介電質放電長鏈脂肪酸質譜圖 (b)傳統介電質放電長鏈脂肪酸質譜圖.....	58
圖 4-22	(a)一般質線型電極 (b)T 形電極，量測二苯胺之質譜圖.....	59
圖 4-23	(a)一般質線型電極 (b)T 形電極，量測 C = 16 之直鏈烷之質譜圖.....	60
圖 4-24	(a)寶礦力水得質譜圖 (b)摻入 5 ppm DEHP 之寶礦力水得質譜圖.....	61



## 表目錄

表 1-1	電噴灑游離法與大氣化學游離法游離法適用之樣本[6].....	3
表 1-2	由電場產生之游離機制[10].....	4
表 1-3	三大類型之介電質電漿電極設計.....	11
表 2-1	氮氣之亞穩態能階之能量與生命週期[35].....	19
表 2-2	常見材料之介電強度.....	23
表 3-1	NE555 及 TLC555 之差異.....	26
表 4-1	質譜背景訊號中常見之塑化劑.....	52



## 縮寫表

APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization	大氣壓光離子化游離法
APPI	Atmospheric Pressure Photoionization	大氣壓力光游離法
CCP	Capacitively Coupled Plasma	電容耦合電漿
CI	Chemical Ionization	化學游離法
DART	Direct Analysis in Real Time	直接即時分析
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
DCBI	Desorption Corona Beam Ionization	脫附電暈束游離源
EI	Electron Ionization	電子游離法
ESI	Electrospray Ionization	電灑游離法
GC	Gas Chromatography	氣相層析
ICP	Inductively Coupled Plasmas	感應耦合電漿
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	Mircrohollow 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
d	電極間距
eV	電子伏特
GHz	十萬萬赫
g	公克
K	絕對溫度
kHz	千赫
kV	千伏特
L	公升
MHz	兆赫
mL	毫升
mm	公釐
ms	毫秒
mW	毫瓦特
nm	奈米
ns	奈秒
°C	攝氏溫度
p	氣體壓力
ppb	十億分率
ppm	百萬分率
SLM	Standard Liter per Minute 每分鐘標準公升
Torr	托里切利 (釐米汞柱, mm-Hg) V 伏特
W	瓦特
$\mu$ A	微安培



# 第一章、緒論

## 1.1 前言

質譜儀在微量物質的定性及定量上，有著無法被其他分析技術取代的特性，例如應用於有機氣體分析時，一般的氣體感測器偵測極限很難低於 1 ppm，同時靈敏度、選擇性、壽命、靈敏度、穩定性都不佳，但若以質譜儀偵測，則可達到 0.01 ~ 1 ppm 偵測極限，且由於質譜儀之特性，故可在同一時間內分析同一樣本中數百種物質，除了偶爾需要定時保養之外，完全不會有一般氣體感測器效能會隨時間衰退的問題，這是其他量測方式所完全無法達到的。

但是質譜分析法需使用一游離源使樣品游離帶電，此過程往往需要複雜費時的前處理程序。傳統質譜分析法在面對需要大量及快速偵測的應用時，就會遇到瓶頸。而大氣電漿質譜游離法可以直接在大氣中進行樣本游離，且過程完全不需要抽真空或是進行隔離，所以可以快速連續的分析大量樣本，而且不需進行前處理，因而大幅的提升了質譜的量測效能。舉例來說，應用於食品及藥品中有害物質的快速篩檢時，並不需要太低的偵測極限或是準確的定量分析，而只需要初步的定性分析即可，若於初步檢測中被檢測到，才視樣品需求進行下一步驟的精密定性及定量分析。

傳統質譜將分析樣本引進游離源時，需要在高真空下進行，在使用上有許多限制，而且無法即時更換樣本；相較之下，環境質譜游離法其游離過程可以直接暴露在大氣中進行，例如實驗室中或是野外環境，而不需要抽真空或是進行隔離。環境質譜游離法允許我們即時、原地、連續的分析樣本，有著速度快、樣品消耗低、毋需抽真空之優點，而且很少或甚至不需要進行前處理，更換樣品亦相當容易，因此大幅的提升了質譜的量測效率。

本研究中針對環境質譜游離開發數種不同型式的氦氣電漿游離源，由於先前已有許多類似的研究被提出，因此接下來我們將會比較各類型的氦氣電漿游離源，包括電極設計、電壓、頻率...等等參數，以歸納出最適合的參數以及電極設計。



## 1.2 常壓電漿技術結合環境質譜游離法簡介

而大氣電漿技術(Atmospheric Pressure Plasma)，可以不須經由抽真空的過程即能於正常大氣壓力下產生電漿，而能使一般工業使用電漿擺脫真空電漿對欲處理樣品的種種限制，及降低時間和成本，提高經濟效益。這類電漿產生方法主要利用極短間距的兩電極，通過高電位差的直流電或高頻率的交流電來當作電漿產生區塊，由於電漿本身即是一種不穩定的粒子系統，必需有足夠的二次電子供應才能持續產生，在充滿中性氣體分子的常壓大氣中，一旦失去外界能量供應，很快就會脫離電漿態。為避免這類反應發生，電漿產生區塊通常裝置於一狹小空間中，如空心圓筒，一方面減少與常壓大氣的接觸面積，另一方面，對於使用單一氣體做為反應氣體來源的裝置，可確保大量的反應氣體進入電漿產生區塊。

質譜分析法需使用一游離源使樣品游離帶電，以液體及固體來說，此一過程往往需要樣本前處理的程序。因此傳統質譜分析法在面對需要大量及快速偵測的應用時，就會遇到瓶頸。故「環境(Ambient)」質譜游離法，即是直接在大氣環境中使樣本進行游離帶電並進行偵測，游離過程完全不需要抽真空，至於是否需要隔離則視樣本的濃度即周圍環境之干擾程度。由於可以快速連續的分析大量樣本。而且不需進行前處理的特性，所以大幅的提升了質譜的量測效能。

故「常壓」電漿與「環境」質譜游離法，兩者皆具有快速、低成本、高效能之特性，故將兩者結合為一即可成為一優良質譜游離源。舉例來說，應用於食品及藥品中有害物質的初步快速篩檢時，並不需要太低的偵測極限或是精密的定量分析，而只需要初步的定性分析至 1 ppm 即可，整個過程可於 10 秒以內完成，效率極高。若於初步檢測中被檢測到，才視樣品需求進行下一步驟的精密定性及定量分析。

根據已發表的文獻，大致上可將環境質譜游離法分為電噴灑游離法(Electrospray ionization, ESI)[1, 2]與大氣壓化學游離法(Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI)[3, 4]兩大系統，如圖 1-1 所示：

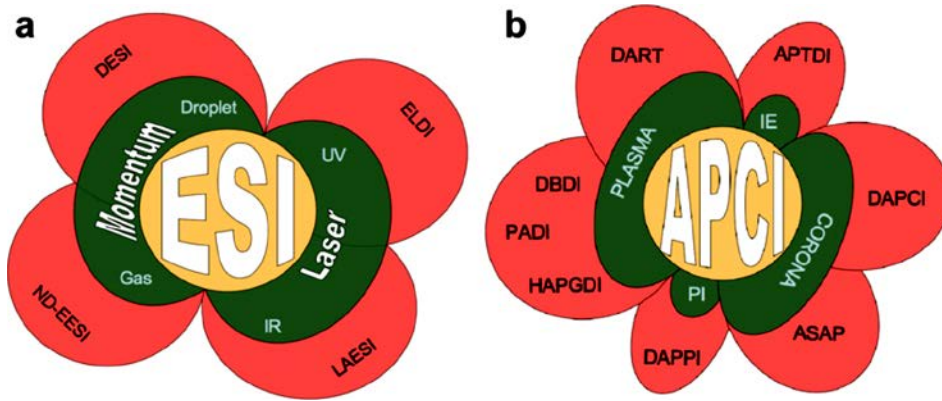


圖 1-1 基於電噴灑游離法與大氣化學游離法的各種游離源[5]

表 1-1 電噴灑游離法與大氣化學游離法游離法適用之樣本[6]

相關技術	電噴灑游離法(ESI)	大氣壓化學游離法(APCI)
適用	高極性化合物、大分子、蛋白質、肽類、低聚核苷酸等生物分子；胺類、季銨鹽等；含雜原子化合物如氨基甲酸酯	偵測弱極性/中等極性的小分子，如脂肪酸，鄰苯二甲酸等；含雜原子化合物如氨基甲酸酯、脲等
不適用	於極端非極性化合物如苯等，代表性的游離法如 ESI 及 ELDI	不適用非揮發性樣品；熱穩定性差的樣品，代表性的游離法如 ASAP 及 DAPCI。

2002 年時，Tankats 等人將開發出脫附電噴灑游離法 (Desorption Electrospray Ionization, DESI) [7, 8]，此法主要是利用高速氮氣流中混入 1:1 的甲醇與水溶液(之中再添加 1%的醋酸或是 0.1%的醋酸水溶液)，並施加 4 kV 的高壓電，此法不同於以往 ESI 技術僅能測量極性物質，脫附電噴灑游離法技術同時也可以分析非極性物質。



圖 1-2 DESI 環境質譜游離源[7, 8]

2005 年時 JOEL USA 公司的兩位工程師 Laramée 與 Cody 發展出 DART (Direct Analysis In Real Time) [9]。其原理是運用高壓直流在兩金屬圓盤間進行放電產生氦氣電漿，電壓為 1–5 kV，在出口端附有加熱功能並可切換正負離子模式。主要應用於化學試劑的監測，並做為有毒化學物質的感測器。此法成功的分析了上百種化學藥劑，目前也已經成功的商品化，隨後亦有多種類似的技術被開發出來。

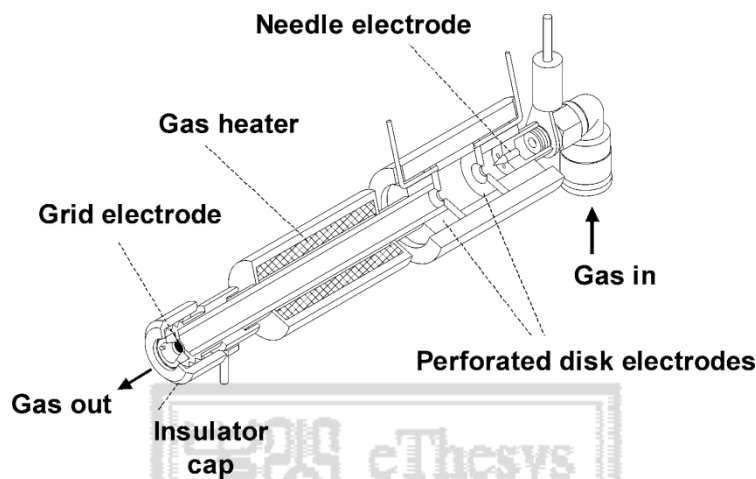


圖 1-3 DART 大氣電漿質譜游離源[9]

有學者將電場放電的游離機制分為電噴灑、尖端放電以及電漿三類[10]，如表 1-2 所示。但事實上根據本實驗研究，要產生完全的尖端放電或是完全的電漿是相當困難的，大部份的電漿游離源都會帶有這兩種效應存在，因此我們之後也會針對這兩種效應做更詳細的探討。

表 1-2 由電場產生之游離機制[10]

Energy Source	Electric Field		
	ESI	Corona discharge	Plasma
Energy Carriers	Charged Droplets	Charged Droplets or Gaseous Molecules	Plasma
Primary Ions	Protons	Protons, Electron	Charged Species
Target Molecules	Polar Species	Polar/Non-polar Species	Polar/Non-polar Species
Ions Formed	$[M+H]^+$	$[M]^+, [M+H]^+$	$[M]^+$
Hardness	+	++	++

### 1.3 氦氣常壓電漿應用於質譜游離源技術文獻回顧

大氣質譜游離技術有相當多種，而本研究則著重於探討大氣質譜游離技術中的氦氣電漿質譜游離技術，除了上一節已介紹過之 DART 氦氣電漿質譜游離源，以下為近年來在相關文獻上所提到之重要技術簡介：

2007 年 McCoustra 等人開發出電漿輔助脫附/游離法 (Plasma-Assisted Desorption/Ionization, PADI) [11, 12]，此技術不同於 DART [9]、DAPCI [13] 及 ASAP [14] 等技術是使用高電壓電暈放電來產生離子，而是由射頻 13.56 MHz 所放電產生，其電壓約為 300 V，功率約為 5 W。由於高頻且低電壓的特性，故可以產生高濃度、低溫的電漿。且分析物可以更直接的與電漿接觸，避免高壓對空氣放電時所產生的額外干擾，而使得質譜圖型的背景更為乾淨、容易分析。

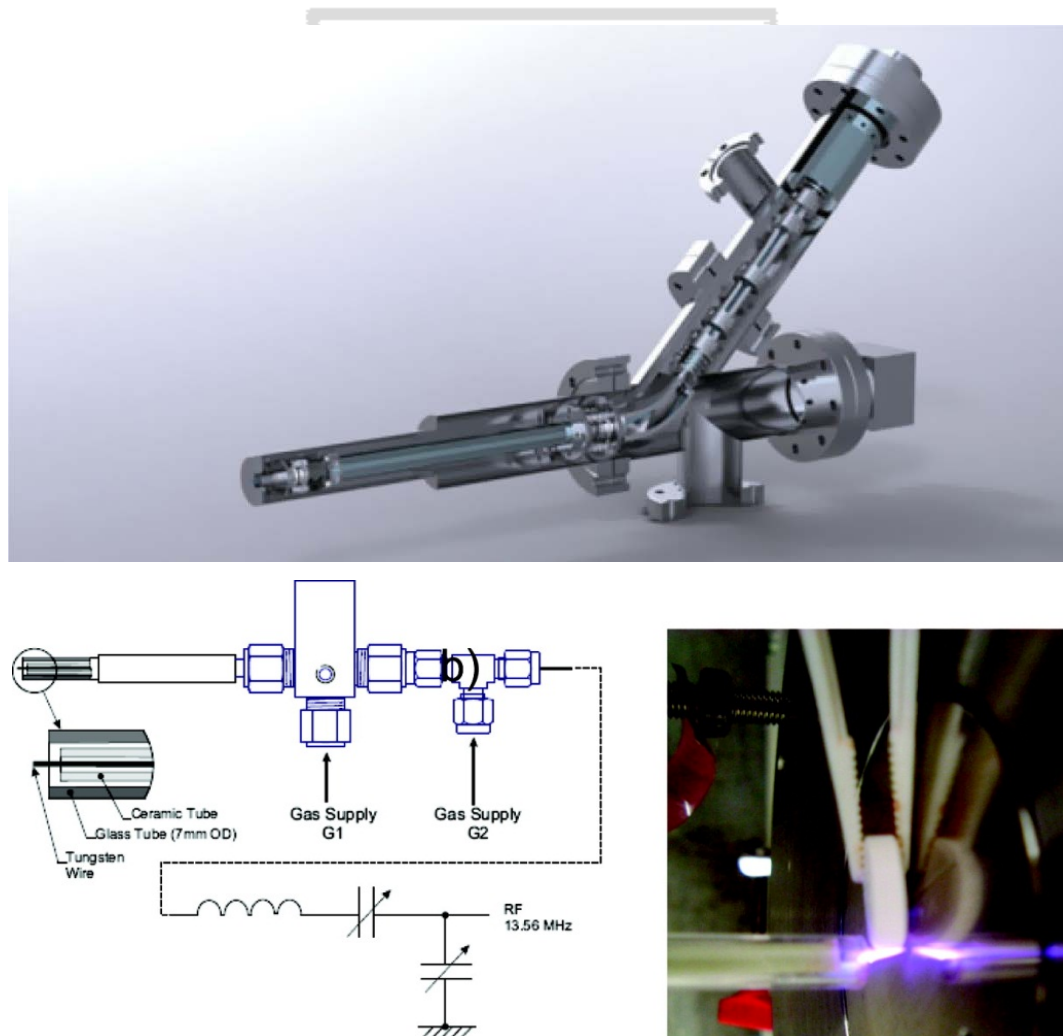


圖 1-4 PADI 質譜游離源[11, 12]

2007 年中國的 Na 等人開發出 DBDI (Dielectric Barrier Discharge Ion Source)[15]，此法是在長 20 mm，內徑 0.2 mm 之不鏽鋼金屬管內通入氮氣或其他氣體，並在針端上施加 3500 至 4500 V，頻率為 20.3 kHz，功率為 30 W 之高壓交流電源。而放置樣品之玻璃片作為介電質，介電質上方可放置各種樣本，下方則為一接地銅片，做為參考電位。此法可用於分析胺基酸，20 種胺基酸中，除了精氨酸 (Arginine) 以外皆可測出。

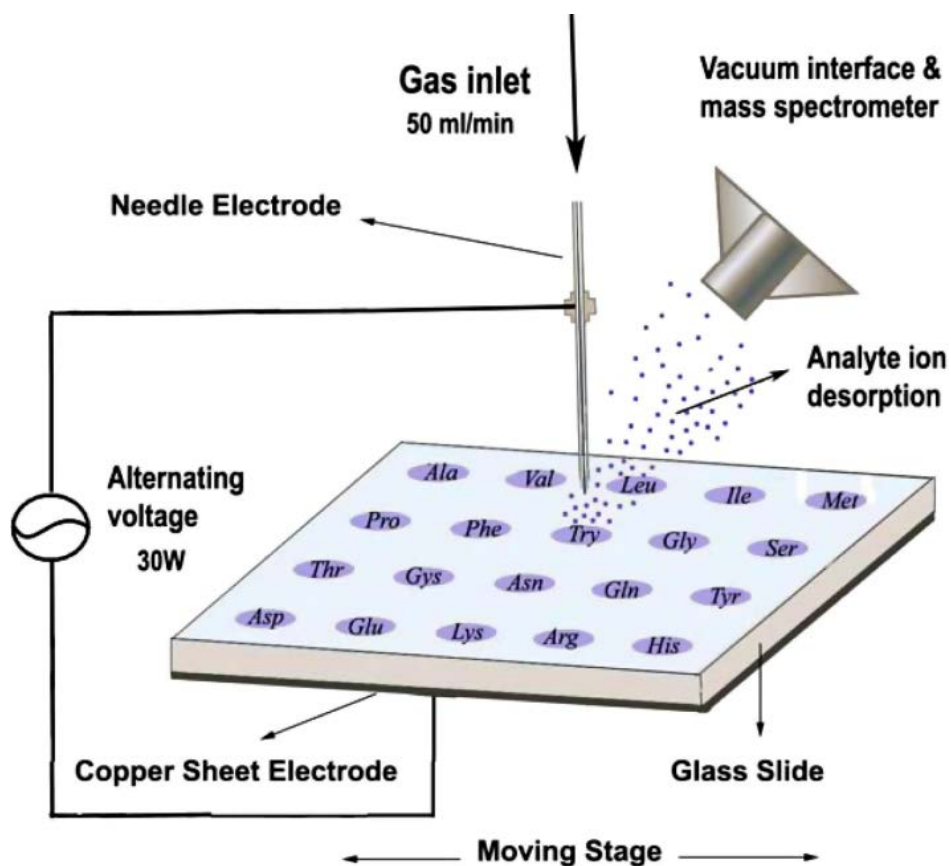


圖 1-5 DBDI 游離法架構圖[15]

2008 年 Shelley 發表了流動大氣壓餘輝放電 (Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow, FAPA) [16-18]。其結構類似 DART，但其放電腔體之體積則大了許多。其原理是在一鐵氟龍管內通以高壓直流，由鎢針負極以及黃銅陽極來行輝光放電，氮氣流量為 0.5 - 1.5 L/min，可以偵測濃度低達 5 fmol 的咖啡因。

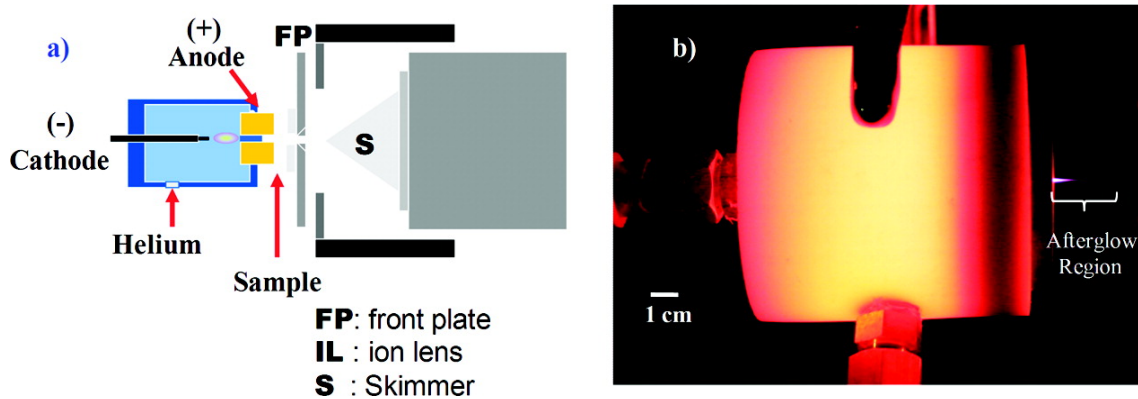


圖 1-6 (a) FAPA 之電極設計 (b)FAPA 使用氦氣作為放電氣體[16]

2008 年 Cooks 團隊發表了低溫電漿探針(Low-Temperature Plasma Probe) [19-22]，其組成是由玻璃管與內外兩電極所組成之同軸結構電漿產生裝置，玻璃管之外徑為 6.35 mm，內徑為 3.75 mm。中央不鏽鋼電極作為接地電極，直徑為 1.57 mm；而外部電極則是以銅箔製作而成，電極上以自製高壓交流電源施加頻率 2 - 5 kHz，2.5 - 5 kV 之高電壓，功率為 3 W 以內。內部可通入氦氣、氬氣或氦氣，由於放電溫度約僅 30°C，故取名為低溫電漿探針，此法用於偵測農藥草脫淨(Atrazine)可低至 1 ppb。此法雖名為低溫電漿探針，但在面對較難脫附氣化之樣本時，仍需要另外對樣本加熱。

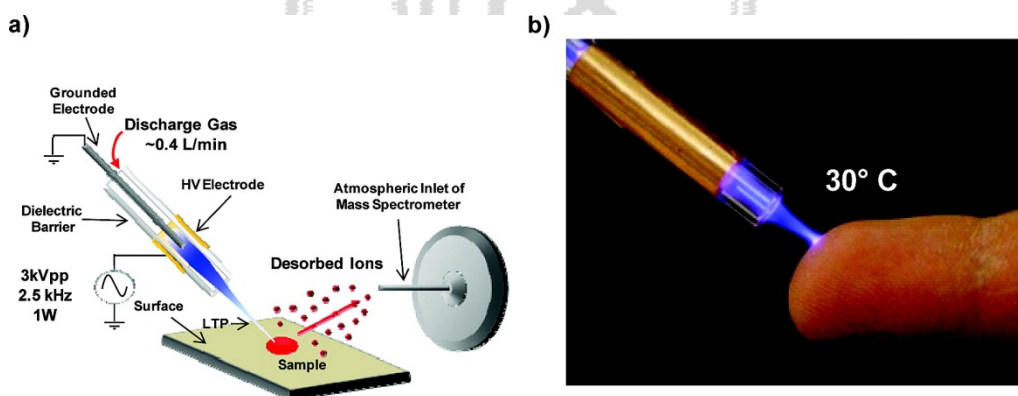


圖 1-7 LTP 大氣質譜游離源[19]

2008 年 Andrade 等人發展出氦氣大氣壓輝光放電游離法(Helium Atmospheric Pressure Glow Discharge Ionization, HAPGDI)[23]，次裝置應用於飛行時間質譜儀顯示了很好的穩定性、線性度和靈敏度，在分析硝基甲苯(Nitrotoluene)之偵測極限可以達到 2 fmol。

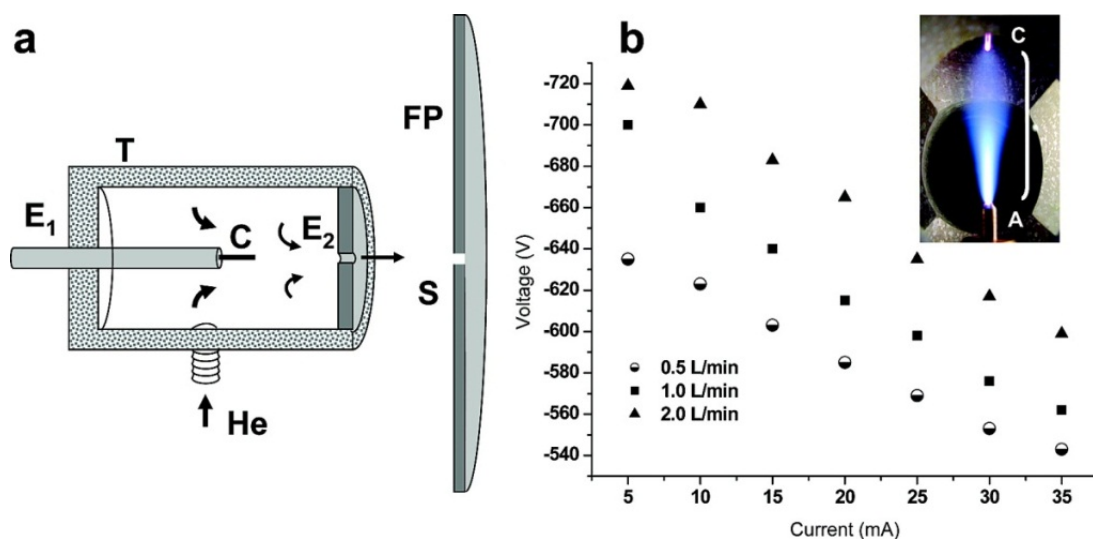


圖 1-8 HAPGDI 大氣質譜游離源[23]

2009 年 Heiko 等人開發出介電質放電游離法 ( Dielectric Discharge Barrier Ionization, DBDI ) [24]，與 2007 年 Na Na 提出之 DBDI 名稱相同，但實際上架構完全不同。此法是在玻璃管外緣設置兩環狀金屬電極，中間通以流量 150 mL/min 的氬氣並施加 35 kHz、5 kV 之高壓脈衝，此法用於某些特定樣本如聯苯 (Biphenylene)、萸 (Azulene)、芴 (Fluorene)、菲 (Phenanthrene)、芘 (Pyrene)、芴 (Acenaphthene)... 等，比傳統 APCI、APPI 或 ESI 有著更低的偵測極限。本架構也是本研究之直線型電漿裝置之原型。



圖 1-9 DBDI 氬氣電漿質譜游離源[24]

2010 年 Wang 等人提出 DCBI (Desorption Corona Beam Ionization Source) [25]，類似 DART 是於兩金屬電極間產生放電，但不同的地方是，DART 先以高壓直流放電產生氬氣亞穩態分子，之後再使其接觸樣本；而 DCBI 則直接使樣本位於兩電

極間之放電區內，此放電間距約為一公分。透過使用此空心針頭/環電極結構，可以大幅促進樣本分析。如圖 1-10(c)所示，加熱器位於空心針頭之前，可由室溫一直加熱氬氣到 450°C，進行漸進式溫度掃描。本法可分析許多分子量小於 600 之小分子化合物，如農藥、獸藥、非處方藥，爆炸性物質...等等，本裝置目前也已經成功商業化。

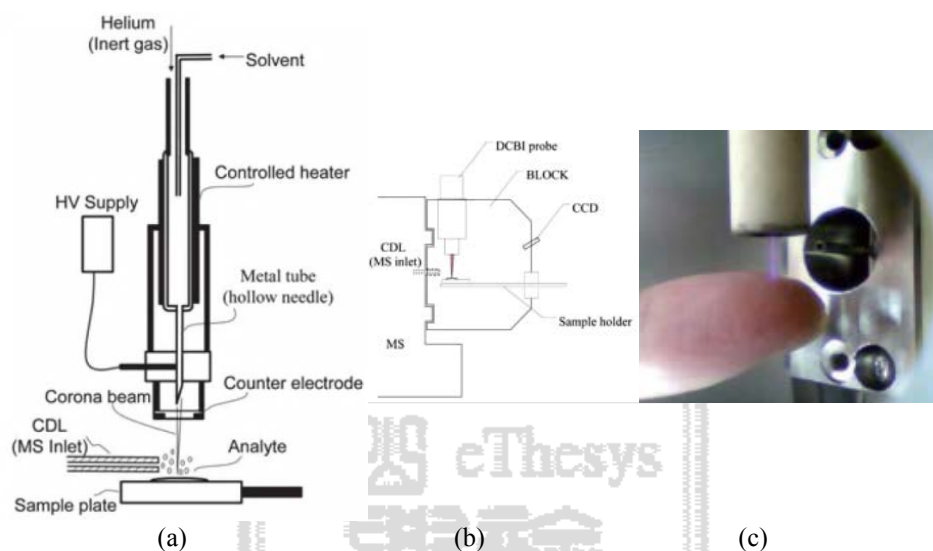


圖 1-10 DCBI 大氣餘輝放電游離源[25]

#### 1.4 氬氣電漿游離源分類與改良

各近年來有多種質譜游離源被提出，例如使用 RF 頻段的感應耦合電漿 (Inductively Coupled Plasma)，微波頻段的微波電漿 (Microwave Induced Plasma, MIP)、電容耦合電漿 (Capacitively Coupled Plasma, CCP)、直流放電 (DC Discharge)、介電質放電電漿 (Dielectric Barrier Discharge, DBD)... 等等。

感應耦合電漿屬於高溫電漿，需要在較低的壓力之下才可以維持電漿運作，一般操作於 30 mTorr 以下[26]，可於 300 W、1 Pa 的條件下產生離子濃度高達  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  的電漿。感應耦合電漿利用金屬線圈上通以交流電流，以電磁感應加熱電子，進而產生游離。導線可為螺旋型 (Helical)、平面型 (Spiral) 或結合兩者優點之設計，而交流頻率可由數十 kHz 至數百 MHz 範圍[26]。視電漿尺度及頻率、壓力不同，一般來說頻率越高，功率可以越低。常壓 ICP 電漿以往的文獻中提到由 60 W~120 MW[27, 28] 皆有，裝置的體積及成本亦相當龐大，往往都需要水冷，而不適於小



型化，雖有學者如 Hopwood 發表低功率微電漿晶片，但此類裝置皆需操作在低氣體壓力環境下，不適合運用在環境質譜游離源。

微波電漿則是以電磁波(2.45 GHz 或更高)激發電漿中的表面波，由於電磁波能量會沿著電漿表面傳遞而構成電漿表面波(Plasma Surface Wave)，微波電漿源的特點在於形成高密度電漿。如以 2.45 GHz 微波為例，電漿密度可高於  $10^{11}$  ions·cm<sup>-3</sup>。但微波電漿之調整相當困難，高功率之微波電漿成本亦相當高昂，而且微波電漿亦需要在 1 torr 以下的低壓下才能維持，也不利於我們將其運用在環境質譜偵測上。

過去有許多研究皆採用射頻或微波頻段來驅動電漿源，如前面所提到的 PADI 或是本實驗室之 RF-DART 質譜游離源。一般來說，射頻或微波電漿所需要的驅動電壓較低，離子濃度高，但必須有 Matching Box 做阻抗匹配以避免高頻反射波損壞驅動器並達到最高效率，整體來說小型化較為困難，且成本亦相當高昂。

而直流驅動器製作最為容易，使用市售高壓線圈或簡單的倍壓整流即可產生數千至數萬伏特之高壓，線路簡單且成本低廉。高壓直流驅動一般適用於後方電極為裸露金屬的內電極設計，但若電極設計是屬於電極之間若有介電質阻擋時，則完全不可能都無法使用高壓直流驅動，這是由於玻璃、鐵氟龍等介電質之絕緣強度約是氬氣之百倍以上，若將電壓再往上增加至數萬伏特，則厚度不足或介電強度不足之介電質即有可能被擊穿而造成電極損壞；反之，若使用 5 kHz 以上高壓高頻交流(脈衝)驅動，通常只要施加 2 至 5 kV 的電壓就可以獲得極佳的效果，甚至可以驅動雙外電極型式的電漿裝置。但須注意由於高頻時，導線之雜散電容及周圍空氣之游離皆視為負載之一，故連接線越長則負載越大，高壓變壓器負擔也越大，造成損率損失因而降低效率，故須儘量縮短連接線以達到最佳效率與減少損耗。且當頻率夠高時，電極置於內部或外部幾乎沒有差異，而外電極製作相對容易許多，其諸多優點如：無電極污染、壽命長、多組並聯容易、電漿離子濃度高、驅動器相關技術成熟、驅動器體積最小...等等。

茲整理如下：

表 1-3 三大類型之介電質電漿電極設計

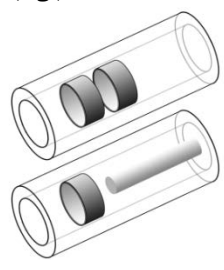
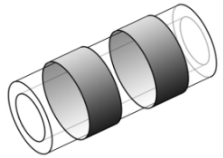
電極形式	(a)內電極	(b)外電極	(c)同軸
			
圖 1-11 三大類型之介電質電漿電極設計			
驅動電壓	低~中	高	中
高壓直流驅動	可	不可	不可
高壓交流驅動	可	可	可
相關文獻	DART [9], FAPA [16] HAPGDI [23], DCBI [25]	DBDI [24]	PADI [11], LTP probe [19] APGDDI [29]
特色	可產生連續激發光譜 沒有介電質分隔電極，故 最容易驅動，但間距太小 可能會產生電弧損壞電極	可產生連續激發光譜	電極間距離小
優點	交、直流皆可運作 數百伏特即可運作 亦可使用 RF	無電極污染 電極壽命最長 容易製做	可使用 RF
缺點	電極溫度高、壽命最短 電極易污染待測物 離子濃度較低 製作難度較高	驅動電壓最高 效率較差 無法使用直流及 RF 溫度較高	無法使用直流驅動 電極溫度高、壽命短 電極易污染待測物

表 1-3 僅為大致分類，事實上，每種電極型式都可以有多種變形。以圖 1-3(a) 內電極為例，若將實心電極改為空心針頭，使氬氣改成由管內通過，即可產生如髮絲一般的細長電漿，可用於牙齒之消毒等應用[30]。此外，若頻率及電壓超過數 kHz 時，則接地電極甚至可以省略，這是由於高頻時氣體分子的運動速度跟不上電子的運動速度，故只需要單一電極提供高壓交流電場即可運作。

此外亦有一些學者注意到，不同的電極及驅動方式會導致質譜圖上的變化。如 2010 年日本的 Hiraoka 等人發展出遠離電漿式介電質電漿放電離子源 (Remote-From-Plasma Dielectric Barrier Discharge Ion Source)[31, 32]，透過延伸內部的接地金屬電極，可使高壓電被接地，而出口僅殘留氬氣的亞穩態分子，游離過程更為溫和、減少雜訊並可達到更低的偵測極限。例如用於偵測強力炸藥六亞甲

基三過氧化二胺(Hexamethylene Triperoxide Diamine, HMTD)時，可達到 25 pg 的偵測極限。

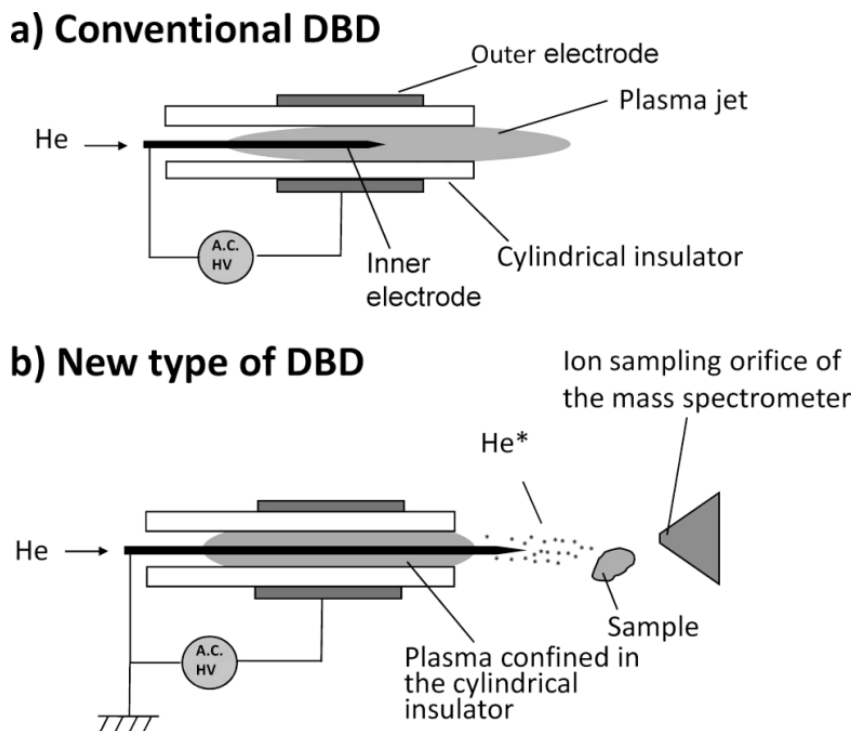


圖 1-12 (a)一般介電質電漿放電 (b)遠離電漿式介電質電漿放電

2011 年 Jacob 等學者亦提出針-毛細管流動大氣餘輝放電游離源 (Pin-to-Capillary Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow Source) [18]，其設計是由內部針狀電極產生尖端放電，而在出口端放置一段接地金屬毛細管，透過此接地設計，可以產生單純的氦氣亞穩態分子，可降低偵測極限至 100 fmol 以內。

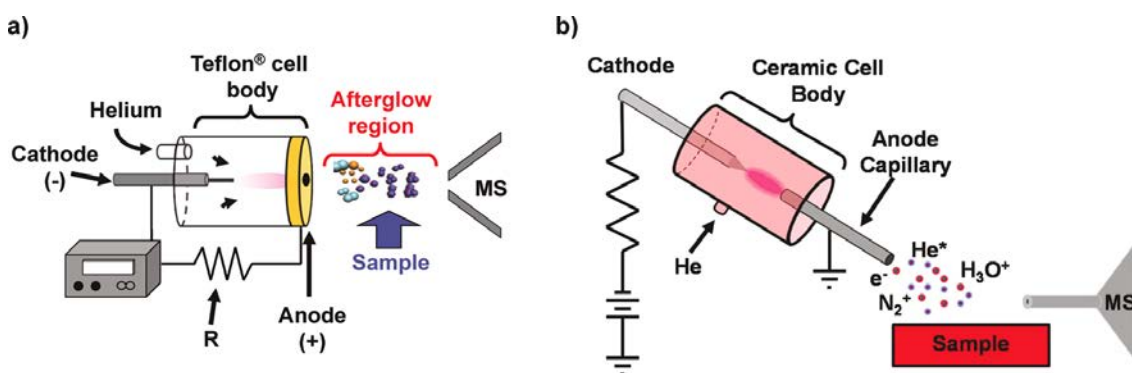


圖 1-13 改良型毛細管流動大氣餘輝放電游離源[18]

## 1.5 研究動機與目的

本研究運用環境脫附游離法，其特點為可以在大氣環境下，例如實驗室或是野外環境中直接分析待測物。由於使用環境脫附游離法通常很少或完全不需要前處理，所以可以使我們的工作流程更為單純。由於使用本研究這套環境游離源的地方，可能會在野外環境或是需要隨時移動的情況，所以游離源的小型化、輕量化、省電且容易維護等特性，可以說是至關重要。

常壓電漿化學游離法一直為人所垢病的地方，就是穩定性比電噴灑游離法差，故本研究之目的，其一就是研究不同的驅動電壓、電極間距、電極設計等參數對質譜訊號及樣本之影響。基於電漿技術的大氣游離法有相當多種，驅動方式與電極設計亦相當多樣化，光是使用氦氣作為攜帶氣體的裝置，由 2005 年至 2010 年間就有十幾種被開發出來，而不同的縮寫也一直在增加中，如 DART、DBDI、PADI... 等，其脫附與游離機制也一直在被探討研究中。

在脫附過程中，我們可以使用加熱、輔助光線(雷射光、紫外線)、超音波或利用氣體或液體衝擊物體表面。在分析液態樣本時，可加熱使其氣化，例如直接加熱樣本或加熱氦氣再間接加熱樣本；而分析固態樣本可能就需要使用雷射或高速氣流衝擊表面；且由於氦氣的激發態  $\text{He}^+$  之激發特徵波長為 30.4 nm，能量高達 24 eV，而  $\text{He}^*$  之亞穩態之激發波長為 60.4 nm，此波長之紫外線能量亦高達 20 eV 以上，可使大部分氣體或分子游離帶電，故紫外線亦為十分重要之參數。

而游離過程之機制，一般是認為運用氦氣電漿所產生的亞穩態分子  $\text{He}^*$  與待測物反應產生  $[\text{M}^+]$  離子，或是與空氣中的水氣、氮、氧... 先反應成為  $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}^+]$ 、 $[\text{O}^+]$ ... 等離子，再進一步對待測物進行游離。事實上紫外線之能量亦不斷提供游離所需能量，脫附與游離雖然可以被分成兩階段來探討，但實際上此兩個過程是連續產生的，無法分割。截至目前為止，極少有文獻對各種電漿游離源做一個比較有系統的比較分析，多半都只是在電極及驅動方式做改變，而此部份已於上節之表 1-3 內統整完成。

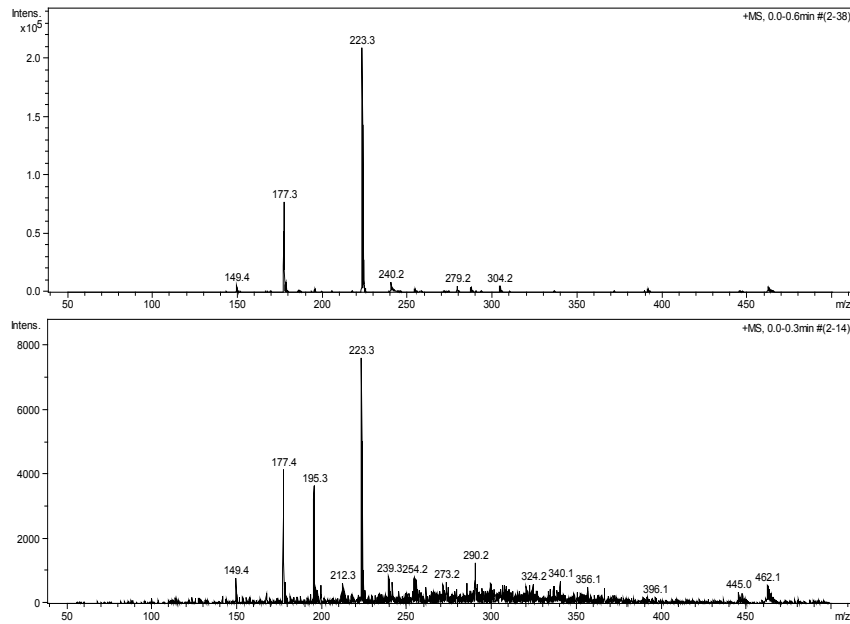


圖 1-14 不同電壓下對背景雜訊之影響

前一節提到之之遠離電漿式介電質電漿放電離子源(圖 1-12)，乃是改良自傳統同軸型式，透過延長內部接地金屬電極以強化接地效果，但此設計同時也會大量中和電漿，而有電漿濃度不佳之缺點。而圖 1-13 之 FAPA 出口管狀金屬接地電極也有同樣的問題，而若將接地電極改至玻璃管外，則由於玻璃的介電強度極高，而使退耦效果極差。故本研究中，兩組大小相同、相位相反之驅動器相結合，使其電場會在正中央相抵消之特性，而無金屬內電極會降低離子濃度之缺點。

且基於上一節之文獻，可知消除高壓放電確實有助於降低偵測極限與背景雜訊，如圖 1-14 可知，上圖為消除電壓後之質譜圖，上半部之背景相當乾淨且離子濃度也較高，而下半部則是未消除電壓之質譜圖，背景雜訊明顯較高。故本研究之研究目的之二，就是針對以上特性進一步提升離子濃度，並探討其對某些樣本的差異性，並開發出一套小型化、高效能、低成本的氦氣質譜游離源。

## 1.6 論文架構

本論文架構如下：

### 第一章、緒論

在本章節中會介紹常壓電漿游離技術結合環境質譜的分析方法，還有其與傳統質譜游離法優劣比較。因本研究主要是使用氬氣常壓電漿當作質譜的游離源，因此在本章節也探討相關文獻，並將其分類和其改良過程。

### 第二章、實驗原理

在本章節會介紹氬氣電漿的研究歷史和原理，也會詳述不同氬氣電漿對其他氣體之游離機制。在本章節中也會介紹在本論文中舉足輕重的介電質放電電漿原理，探討因應正負離子模式適合的介電質材料，及介電質電漿優點和潛力應用。

### 第三章、實驗方法

在本章中會敘述電漿電源驅動器開發過程，以及 DBD 電漿頭設計架構，比較直線形介電質電漿產生器和本研究創新的 T 形介電質電漿產生器差異，透過一些電漿特性和電漿密度量測，更透過將其當作游離源所得到的質譜分析結果做進一步優劣的比較。在整體實驗架設的部分也會在此章節做詳細的敘述。

### 第四章、結果與討論

在本章節中會對整體實驗架構做基本特性量測的結果詳細敘述，包括高頻脈衝產生器及升壓變壓器之波形量測，蘭姆探針對電漿基本特性之量測，也針對不同電漿裝置的光譜訊號來探討氣體分子能階和強度，同時也由紅外線熱像儀結果分析電漿溫度。在此章節也分析電漿產生器出口浮壓量測和質譜量測參數。由質譜分析結果探討不同入口電壓對兩種裝置總離子濃度之影響，不同功率下對離子濃度之影響，不同裝置對整體背景雜訊之影響，不同裝置對背景訊號中水簇離子及氬離子之影響，不同裝置對雙鍵之影響，不同裝置對氮氧化物及氧化物之影響。

## 第五章、結論與未來展望

在此章節中會對本研究所開發出新型 T 形介電質電漿與傳統電漿形式做比較與評估。新型 T 形介電質電漿電極相較於傳統直線形介電質放電，確實在分析帶長鏈碳的有機化合物、脂肪酸、烷類及帶苯環之樣本上，可以達到有效減少碎片與減少氮、氧及水分子之化合物產生，而背景乾靜的質譜圖。本研究中仍有缺點可以進行改善與精進，在此章節會整理有所不足的部份，期待在未來的研究中，得以改善缺點並使此 T 形介電質電漿產生器能夠更加完善。



## 第二章、實驗原理

### 2.1 氦氣電漿簡介

氦元素是 1868 年，首先在太陽上發現的，並以希臘太陽神的名字 Helios 來命名。氦的發現要歸功於天文學家 Joseph Norman Lockyer (1836-1920)，他的這項發現是用當時剛發展出來的光譜學技術把太陽光分散成光譜，並且運用了每一個元素都會發出其特殊的光譜亮線的概念。在一次日蝕時所取得的太陽光譜中，他注意到其中有條位於鈉的譜線附近還有一條黃色譜線，這種發出黃色譜線的物質在當時無法歸於地球上已知元素。一直到 27 年後，研究含氦的鈾礦物之光譜時，發現了和太陽氦元素相同的譜線，因此才發現了地球上的氦元素。現在我們知道，氦是排名在氫之後，為宇宙間第二豐富的元素。

氦的原子序數為 2，是最簡單的多電子原子，原子核是由 2 顆質子和 2 顆中子組成，原子量為 4.002602 amu，在常溫下為極輕的無色、無臭、無味的惰性單原子氣體，是除了氫以外密度最小的氣體。在自然界中，以  $^4\text{He}$  佔最多，約 99.999862%，而  $^3\text{He}$  極其微量，約佔 0.000138% [33]。

一般來說，物質由於分子間吸引力大小的不同，分為固態、液態、氣態。若再增加氣體內能，或降低壓力使分子間引力進一步降低，將會導致一部份氣體離子化，而游離成電漿。所以電漿又稱為是物質的第四態。電漿游離時常伴隨原子能階的激發，而造成發光的現象。圖 2-1 為各種原子第一層電子之游離能，可知氦氣之第一層電子之游離能為所有原子之冠，達到 24.56 eV。

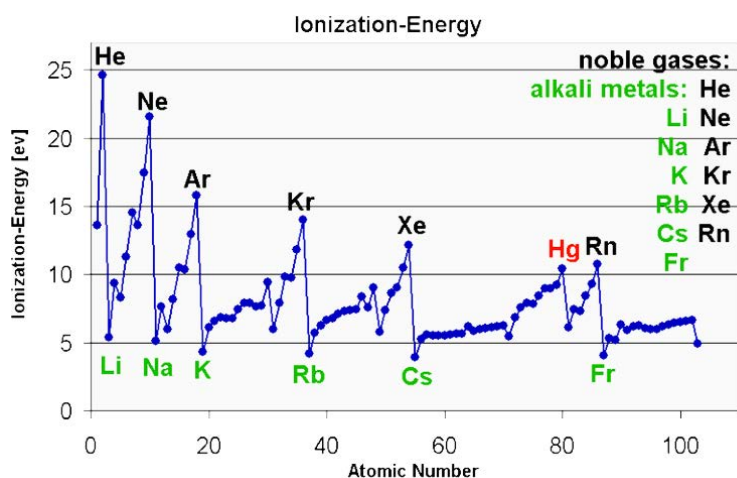




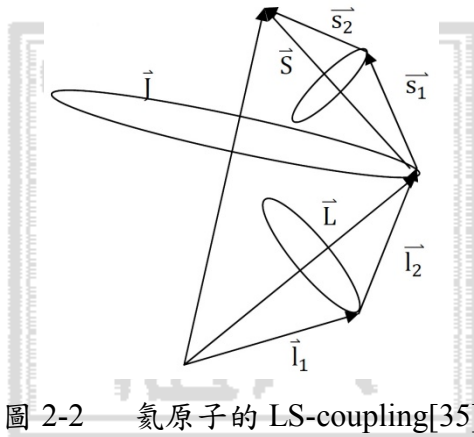
圖 2-1 各種原子之游離能[34]

氦氣之優點為：

1. 本身為惰性氣體
2. 易於解離為電漿
3. 亞穩態(He\*)維持時間極長，高達 8000 秒
4. 內能高達 19.82 eV，偵測容易

故氦氣十分適合用於質譜游離源之攜帶氣體。

在原子光譜譜線中軌道角動量(L)會和電子自旋角動量(S)會互相耦合，形成總角動量(J)，其中  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  使原子能階分裂開來，產生精細結構(Fine Structure)[33]。



氦原子系統有 2 顆電子，因此 LS-Coupling 必須如圖 2-2 來考慮，但只考慮氦原子中一顆電子躍遷，因此電子組態從基態  $1S^2$  可躍遷至  $1s2s$ ,  $1s2p$ ,  $1s3s$ ,  $1s3p$ ,  $1s3d$ ... 等其他電子躍遷組態。其他電子躍遷組態  $S = s_1 + s_2$  或  $s_1 - s_2$ ,  $s_1 = 1/2 = s_1$ ，因此  $S = 0$  或 1。

當  $S = 0$  時，代表 2 顆電子自旋方向反平行，所以  $J = L$ ，能階無進一步分裂，稱此電子組態為 Singlet State； $S = 1$  時，代表 2 顆電子自旋方向平行，故  $J = L + 1$ 、 $J = L$ 、 $J = L - 1$ ，能階受軌道角動量(L)會和電子自旋角動量(S)會互相耦合影響，進一步分裂成三個能階，稱此電子組態為 Triplet State。

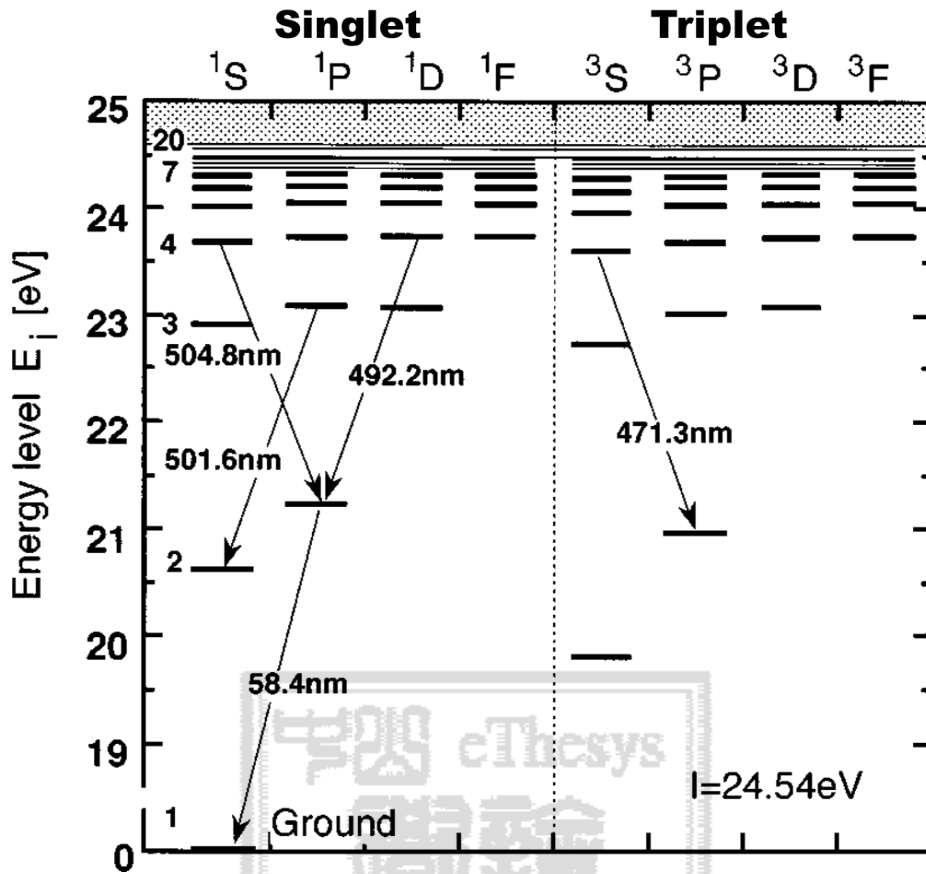


圖 2-3 氮原子的 Singlet State 和 Triplet State 及對應之特徵波長[35]

亞穩態是平均壽命比較長的原子激發態，其壽命可達  $10^{-3}$  秒或更長，而一般壽命僅約  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  秒，氮氣的亞穩態  $2^3S_1$  擁有高達 8000 秒的超長生命週期，此亞穩態也是 DART 認為最主要的游離機制。受到選擇定律之影響，由  $1^1S_0$  轉換到能階  $2^3S_1$  時為「偶極禁制(Dipole Forbidden)」，而無法透過本身電偶極躍遷回到  $1^1S_0$ ，但是可以由放電時的電子撞擊來產生，亞穩態原子比處於基態的原子更易於電離，也易於發生碰撞能量轉移。

表 2-1 氮氣之亞穩態能階之能量與生命週期[35]

Transition	$2^1S_0-2^3S_1$	$2^3S_1-2^3P_2$	$2^3S_1-3^3P_2$	$2^3P_2-3^3D_3$
Energy(eV)	19.82	1.144	3.192	2.109
Lifetime	8000 s	98.8 ns	95 ns	14 ns

要創造氦氣亞穩態原子有許多種方法，最早是在 1965 年 Rothe 等人運用直流冷陰極放電來產生電漿源[36]，設計簡單而且可以長時間穩定運作。隨後亦有許多文獻使用脈衝或電子束撞擊的方式來產生氦氣之亞穩態。

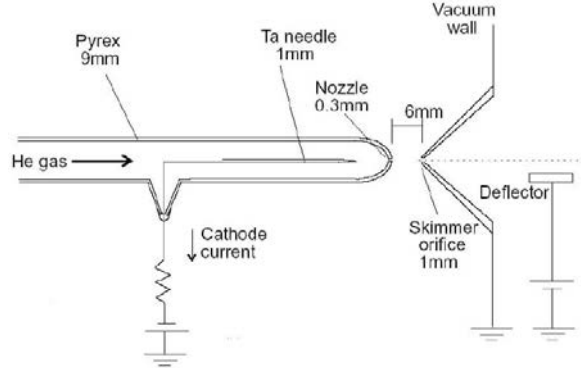


圖 2-4 Rothe 設計的 DC 直流放電[36]

圖 2-5 所示為 2004 年哈佛大學的 Zelevinsky 等人，以 60MHz 的共振頻率產生  $2^3S - 2^3P$  的能階躍遷，以觀測不同壓力下對氦氣亞穩態濃度的影響[37]

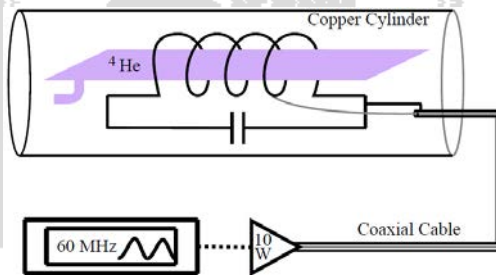
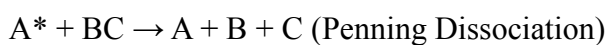
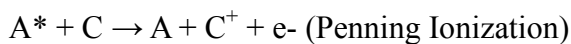


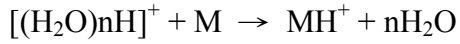
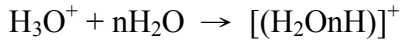
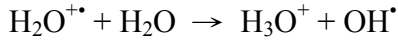
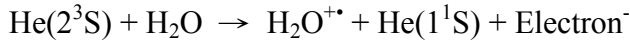
圖 2-5 Zelevinsky 等人所製做的氦氣亞穩態產生裝置[37]

## 2.2 氦氣電漿對其他氣體之游離機制

經由 DART[9]的實驗結果證實，認為正離子和負離子的形成機制主要以潘寧游離化(Penning Ionization)或表面潘寧游離化(Surface Penning Ionization)為主。潘寧碰撞(Penning Process)主要是利用激發態物種( $A^*$ )撞擊中性分子，而造成中性分子被游離或產生解離，可表示為：



式中 BC 是分子，而 B 和 C 兩者為分解碰撞所產生的自由基。而 DART 文獻中所推測的游離機制如下所示：



DART 是利用高壓直流放電方式對鈍性氣體(氮氣或氦氣)進行放電而產生電漿，在電漿中形成的亞穩態氦氣分子和大氣中的水分子進行碰撞而產生水的自由基陽離子( $\text{H}_2\text{O}^+$ )，此離子會在和另一水分子作用而產生水合離子( $\text{H}_3\text{O}^+$ )，此水合離子再與多個水分子反應則會形成水簇離子 $[(\text{H}_2\text{O}^+)n\text{H}]^+$ 。當氣相分析物存在的時候，則會與水合離子進行離子 - 分子反應 (Ion-Molecular Reaction) 以產生分析物正離子，可以說 DART 是間接使樣本游離帶電。

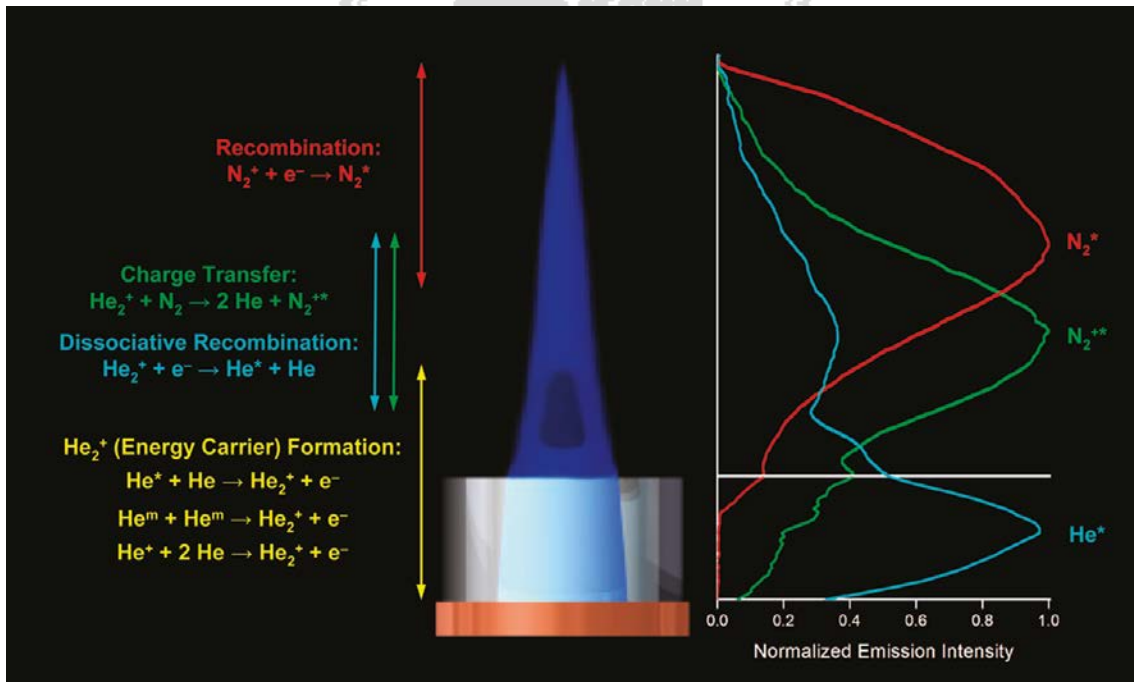


圖 2-6 一般直管電漿出口處對空氣放電光譜分析

但 LTP 由於是使用高壓高頻交流產生噴蝕，直接使樣本游離帶電，與 DART 間接產生帶電的過程不同。如圖 2-6 所示，由於放電會一直延伸至裝置外部，故 LTP 之高壓放電噴蝕會直接接觸樣本，但因為交流電產生之放電並不規率，因此如圖 2-7 所示，會造成各種能量的高能離子一起產生的情況，而且十分不穩定，而造成每次實驗參數如距離、流量、濕度稍有改變，實驗結果就不同的情形。

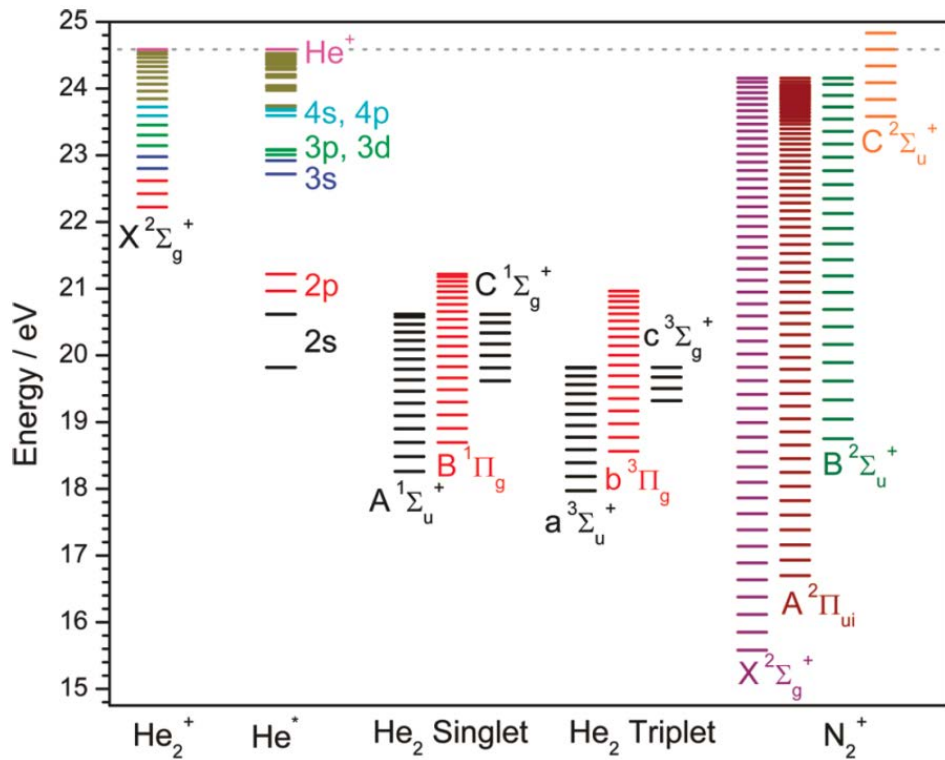


圖 2-7 氦氣及氮氣之激發光譜[38]

### 2.3 介電質放電電漿特性

而介電質的部份我們可以選用玻璃、陶瓷、鐵氟龍等等高絕緣強度、高熔點之、化學性質穩定之材料，有文獻亦有提到，正離子模式適合用鐵氟龍作為介電質，負離子模式適合使用玻璃作為介電質[16]，可減少離子被管壁碰撞吸收，但由於本實驗需要加熱到 250°C 以上，且玻璃較容易觀察與量測內部電漿放電情況，故本實驗中以採用玻璃為宜。

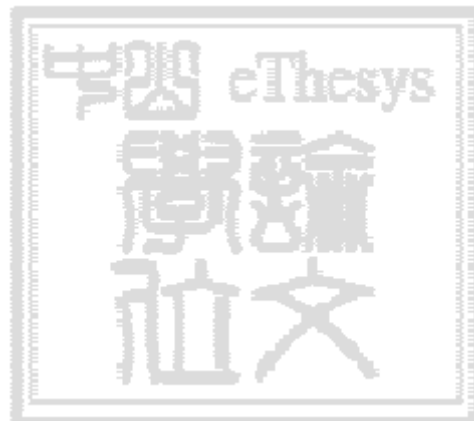
表 2-2 常見材料之介電強度

材料	介電強度 (Dielectric Strength) (MV/m)
氦氣	0.15
空氣	3.0
一般窗玻璃	9.8 - 13.8
氧化鋁	13.4
聚苯乙烯(PS)	19.7
聚乙烯(PE)	18.9 - 21.7
高真空	20 - 40
雲母	118
Waxed paper	40 - 60
鐵氟龍	60 - 173
石英	25 - 40

介電質放電電漿是屬於非熱平衡電漿，在大氣壓力下仍然可以穩定產生，介電質放電電漿之主要特徵是在產生電漿的兩電極間，在至少一個電極上覆蓋上述之高介電強度之介電質，並於兩電極間施予高頻率的高壓交流或脈衝電壓(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。

介電質放電電漿產生時，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(Mirco-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  $\mu\text{m}$ 。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 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約為 1 - 20 eV，此範圍能量的電子用來激發原子內電子、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。



## 第三章、 實驗方法

### 3.1 電源驅動器開發

由於電漿具有非線性負載特性，因此驅動電路的設計便是效率與穩定的關鍵，且電漿有一重要特性，即啟動時之啟動電壓會較一般工作時高出數倍，此倍率與氣體溫度高低、氣體壓力、電極設計、電極材質皆有關係。以本實驗之常壓氮氣電漿而言約在 1.5~2 倍，例如冬天溫度較低時，第一次啟動就需要更高的啟動電壓，故操作時一般會先拉高驅動電壓。電漿驅動雖然可以使用直流電源，但是為了確保效率以及電極使用壽命，因此一般來還是採用交流或脈衝電源驅動居多，然而交流電源的產生有很多種方法，一般都要先利用升壓變壓器升壓，常用之驅動方式有兩種，分別為返馳式(Flyback)以及 Royer 震盪式，簡述如下：

返馳式驅動方式其優點為電路簡單、成本低、小功率(100 W 以下)之轉換效尚可。由於其屬於硬切式(Hard Switching)交換技術，其所造成的切換損失(Switching Loss)較高，且頻率越高時則損耗也更為明顯，近年雖有零電壓切換及零電流切換等技術，但晶片控制相當複雜，且其一般是專門設計用於顯示器背光之冷陰極管驅動，必需由燈管低壓電極處拉一引線至控制晶片，以偵測其運作情況如燈管電流及相位，一般電壓不高於 2000 V，故不利於運用在常壓電漿。而 Royer 震盪式驅動器線路簡單且成本低，效率也相當高，於極低頻至極高頻皆可使用，但由於變壓器初級繞製難度較高、取得困難，且其頻率是由震盪產生，無法精確控制且只能小範圍調整，故本研究仍以返馳式技術為主要驅動方式。



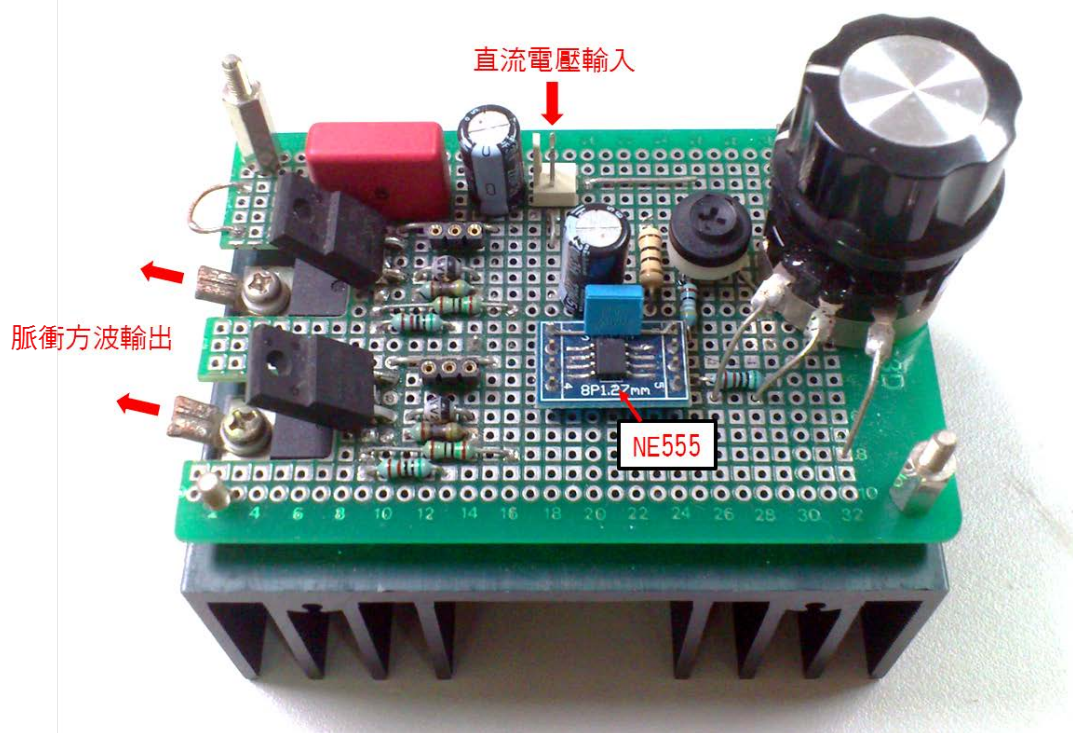


圖 3-1 本研究中所開發之雙輸出脈衝產生器

1. 但本研究中採用 20~200 kHz，1~5 kV 之高頻高壓驅動電漿，此升壓過程有兩個步驟，第一步需要使用 NE555 將低壓直流轉為脈衝訊號，NE555 一般有分為舊版的電晶體製程，切換速度較慢；以及新式 CMOS 製程之 LMC555，切換速度可達 3MHz，下表為兩種 NE555 之比較：

表 3-1 NE555 及 TLC555 之差異

	NE555	TLC555
製程	電晶體製程	CMOS 製程
相容型號	NA555、NE555、SA555、SE555、LM555	LMC555、TS555、276-1718、ECG955MC、ICM7555IPA、NTE955MC、SK10449、TLC555CP、TS555CN、XRL555CN
切換速度	約 500 KHz	2~3 MHz
輸出電流	225mA	100 mA
工作電壓	4.5 - 16 V (SE555 為 18V)	2 - 14 V
消耗電流	10 mA	250 $\mu$ A

第二步需使用一高壓變壓器將低壓脈衝轉換為高壓交流輸出，如圖 3-2 所示。此高壓變壓器其初級與次級之圈數比約為 1:500，可將 5~12 V 左右的輸入電壓升壓至如圖 3-3 所示之 1000~4000 V 交流電壓輸出。

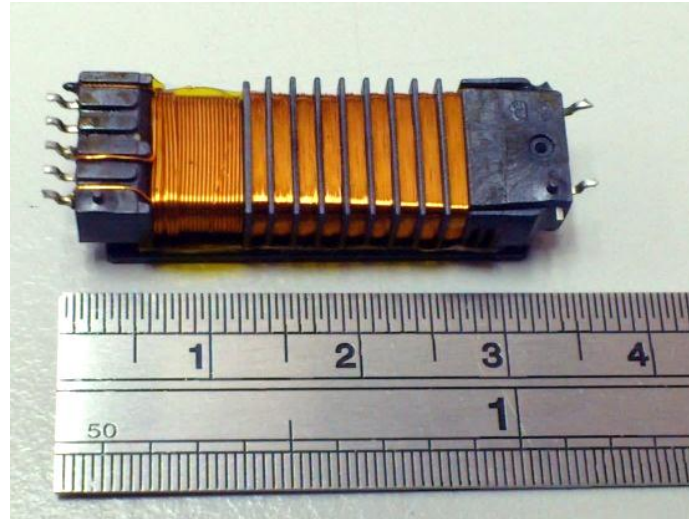


圖 3-2 高壓升壓線圈

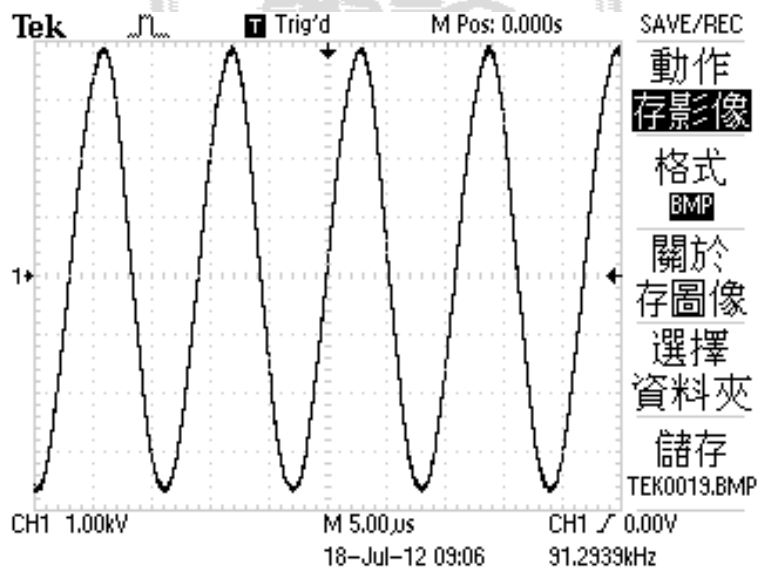


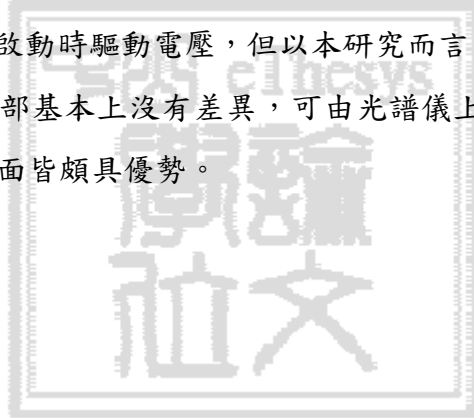
圖 3-3 於示波器上所見波型

## 3.2 DBD 電漿頭設計架構

本節將針對兩種裝置之設計原理與工作時之細節作一描述。

### 3.2.1 直線形介電質電漿產生器

本類氬氣電漿裝置可追溯至 2009 年，由 Hayen 等人所提出[24]。由於電漿放電與電極沒有直接接觸，故沒有電極污染之問題。此原理類似於液晶螢幕背光模組的外電極螢光燈(External Electrode Fluorescent Lamp, EEFL)技術，如圖 3-4(a)所示，由於將電極移至外部，故可大幅增加壽命與降低工作溫度，且又有低成本與容易製作等優點。圖 3-4(b)為傳統之冷陰極螢光燈(Cold-cathode Fluorescent Lamp, CCFL)由於金屬電極直接與電漿接觸，並需兼具熱電子發射功能，故工作時溫度可能會高達 1000°C 以上。且金屬與玻璃熱膨脹系數不同，若要不上膠完美密封較為困難，造成製作時良率降低及成本增加，而容易有漏氣的狀況產生。故外電極之設計，雖然會稍微增加啟動時驅動電壓，但以本研究而言，當頻率提升至 100 kHz 時，電極位於內部或外部基本上沒有差異，可由光譜儀上觀測可得到完全相同的結果，整體而言在各方面皆頗具優勢。



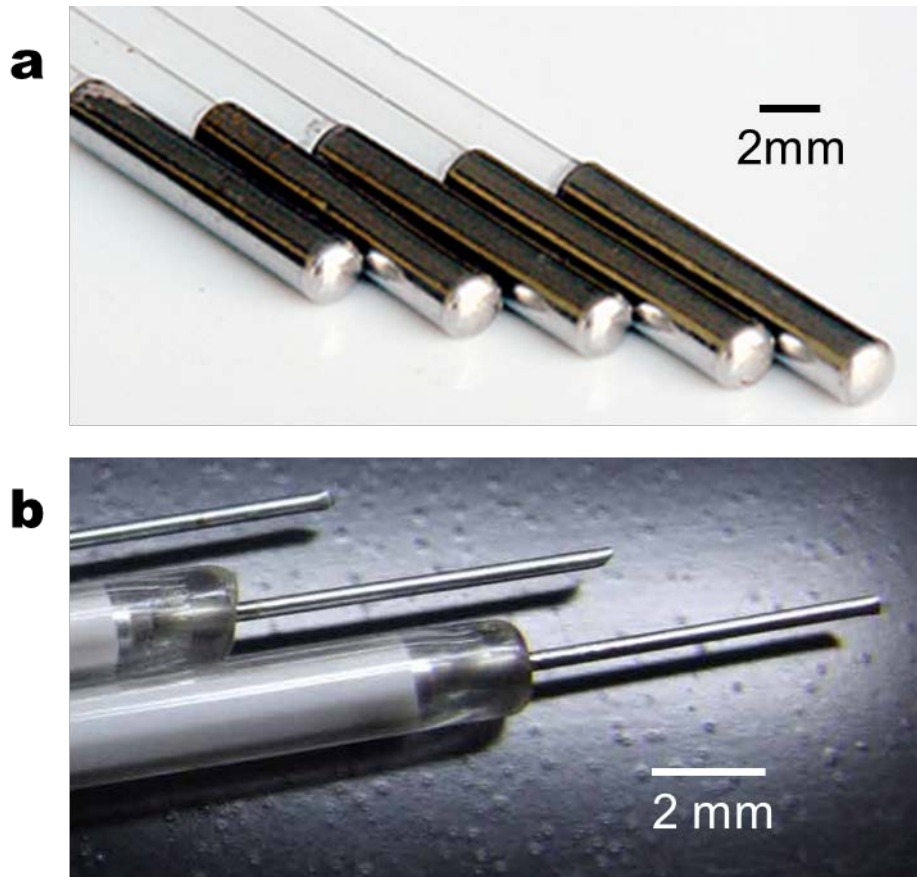


圖 3-4 (a)CCFL 內電極 (b)EEFL 外電極

圖 3-5 為傳統直線形電漿產生電極之示意圖，使用之玻璃管為外徑 3 mm，內徑 1.6 mm 之玻璃或石英玻璃管，此內徑之玻璃管之機械強度尚可，小於此直徑之玻璃管即屬於毛細管，強度不足容易斷裂，而直徑超過 5 mm 之玻璃管由於管徑太大，會使氣體流量太大而浪費氣體，也會使氣流過於分散而脫附效果較差。故本實驗中如未特別說明，即是採用 3 mm 外徑之玻璃管。而兩電極之間距一般為 5 - 15 mm，高壓電極距離出口距離為 5 mm，若距離太貼近出口，則會產生電弧而失去介電質之介電效果。

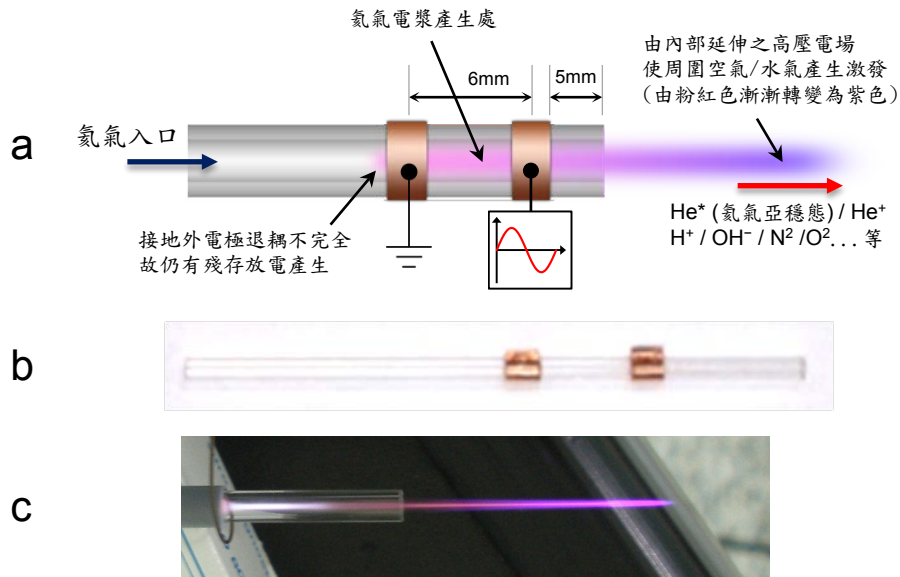


圖 3-5 傳統直線形電漿產生電極(a)示意圖 (b)電極照片 (c)實際工作圖

### 3.2.2 創新 T 形介電質電漿產生器

本設計結合上述直線形外電極介電質電漿之優點，另外開發出使用兩組交流驅動器輪流驅動之創新 T 形介電質電漿產生器。

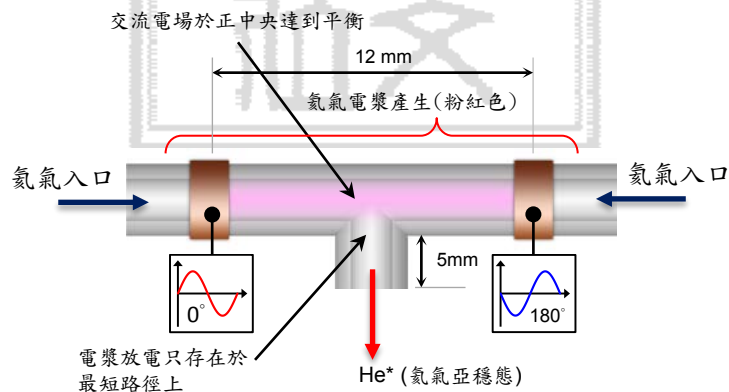


圖 3-6 創新 T 形平衡電漿產生電極示意圖

由前文可知，基於氦氣做為攜帶氣體的电漿游離源大致上可分為兩種類型：尖端放電型與電漿型。尖端放電型游離源主要是運用高壓交流或直流產生氦氣電漿，此類型游離源之特色是，電壓加到夠高時會產生電漿噴燄(Plasma Jet)，噴燄形狀與管壁大小、形狀、電壓、頻率，電極形式都有關係。噴燄的末端若是未接觸空氣，會呈現桃紅色，若接觸到空氣則會呈現紫色，主要是因為空氣中的水氣、

氮、氧被激發而在紫外線波長附近產生激發光譜，而交流與直流產生的顏色也會不同。

此類尖端放電型游離源優點是成本低，容易小型化，而且在量測時我們只要調整電壓或是電極形式，即可產生不同程度的激發態，一般來說剛達到啟動電壓時，發光微弱，接近透明，可量得質譜背景最為乾淨，此時能量最弱，分子被打斷的碎片也最少；隨著電壓增加，電漿溫度也會隨之增加，電漿會變成乳白色不透明狀且越來越亮，在出口可能觀察到有噴焰產生，入口處則會出現桃紅色的微弱發光游離現象。

DBDI、DCBI、PADI...等，皆可以歸類為此種電壓型式的電漿，一般來說測得的訊號背景較髒，因為其高能離子計較多，導致空氣中許多有機化合物也一併被游離。一般認為，由於噴焰中的離子帶有較高動能，會對樣品產生衝擊，且溫度也比較高(50~80°C)，對一些較脆弱的樣品有不良影響。

電漿型式的電漿源一般由射頻或微波產生，或透過一些方法降低離子的電壓效應，本實驗室自行開發之 RF DART 電漿游離源、DART 皆屬於此類型之電漿游離源。此型電漿游離源由於離子幾乎沒有電壓效應，故對樣本的衝擊也最少，是屬於較為溫和的游離方式，故一般來說背景也會較為乾淨。

### 3.3 電漿特性量測設備

(1) 太克 Tektronix TDS1002 示波器(Tektronix, TDS1002, China)

太克的 TDS1002 擁有 60 MHz 之頻寬，可同時輸入兩組訊號，每秒可取樣 10 億個點(1.0 GS/s)。

(2) 品極電子 (Pintek Electronics Co., Taiwan) HVP 39pro 1000:1 高壓探棒

一般示波器僅能承受 $\pm 50$  至 $\pm 100$  V 的交流電壓輸入，例如本實驗使用的 TDS1002 示波器就只能承受 $\pm 50$  伏特，但本實驗中會需要量測 1 - 5 kV 的直流或高壓脈衝。因此便需使用高壓探棒將高壓衰減為千分之一，再以示波器即時觀測、記錄。



圖 3-7 HVP39pro 1000:1 高壓探棒

(3) Ocean optics HR4000 高解析度光譜儀(Ocean optics, HR4000, USA)

Ocean optics HR4000 高解析度光譜儀擁有 0.1 nm 之解析度，使用 USB 2.0 介面，可記錄由 190~1100nm 之光譜。

### 3.4 電漿密度量測

蘭姆探針最早是 1924 年，由歐文朗繆爾所開發出來，原本是設計用來讀取靜電場之電子溫度、電子密度和電子位能，而後來被發展用於讀取電漿之離子濃度，但僅適於評估輝光放電以及電漿噴蝕處之離子濃度。其設計是由單一電極及一偏壓源所組成，透過連續調整電極上的偏壓並同時量測電流，即可繪製出一段電流-電壓曲線(如圖 3-8 所示)[39]，而此電流-電壓曲線有一明顯轉折點即為飽和點，由此點即可算出電子溫度及離子濃度。

在質譜量測系統中為了要較精確地定量出電漿裝置的離子濃度，往往需要千萬元以上之三段四極柱式(Quadrupole)質譜儀，但實際上我們一般將常壓氦氣電漿質譜游離技術用於快速定性分析，故後端我們通常是搭配一般的離子阱式(Ion trap)質譜儀，而此類質譜儀一般來說定性能力較四極柱式的好，但定量能力很差，故於游離源中增加離子濃度的量測機制是相當實用的，也方便我們最佳化電漿產生效率以及訊號最佳化。電漿量測方法有很多種，其中包括離子能量分析(Ion Energy Analysis)、光譜分析(Optical Emission Spectroscopy)、微波干涉(Microwave Interferometer)、磁性探針(Magnetic Probe)、蘭姆探針(Langmuir Probe).....等等。

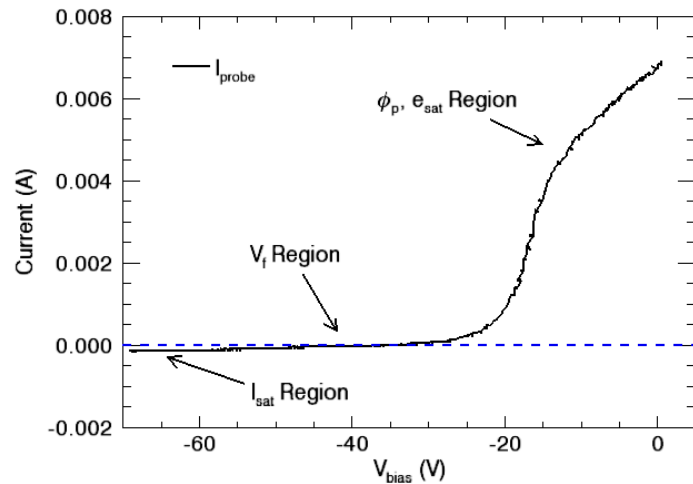


圖 3-8 一標準之蘭姆探針量測曲線[40]

蘭姆探針對於量測真空電漿擁有良好之量測結果，其中蘭姆探針透過直接伸入電漿內部量測局部電漿參數，這是蘭姆探針的最大優點，但是也會因此而對電漿造成干擾而使量測結果與實際情況有些微差異，此外因 RF 電漿會干擾蘭姆探針織量測，所以必須經由系統補償及濾波器的校正才能做出相當準確的量測。此外，蘭姆探針對於量測大氣壓力電漿則將會面臨許多問題，最嚴重者乃大氣壓力電漿需使用較高的電壓對氣體分子進行放電，該高電壓電極將可能對量測電漿密度的「蘭姆探針」進行放電，而誘發大量的電流，導致精密的偏壓電源供應器及電流量測裝置損壞。此外，大氣壓電漿由於氣體密度高，且管道尺寸通常遠小於，探針擺放位置將影響放電氣體之流場變化，導致量測之電漿電流不穩定。此都是利用蘭姆探針進行大氣壓電漿系統之電漿密度量測，並推算電子溫度時，所面臨之問題。此外，一般商用之蘭姆探針系統之價格昂貴，因此，本研究將自行開發一雙極式蘭姆探針裝置，並自行設計其偏壓電源供應器及電流量測電路，用於量測大氣壓電漿產生裝置所產生之電漿特性。



### 3.5 質譜分析

本實驗所使用的質譜儀有兩款，圖 3-9 所示，分別為布魯克(Bruker, United states) 公司所生產的 Esquire 3000 Plus 離子阱 (Ion Trap) 質譜儀，與安捷倫(Agilent, United states) 6410 三段四極柱串聯式質譜儀(Triple Quadrupole Mass Spectrometer, QQQ)。前端皆可搭配 ESI 或 APCI 等各種一般或環境游離源。Bruker Esquire 3000 Plus 質量掃瞄範圍在 50 - 3000 amu，或是使用延展模式達到 200 - 6000 amu。而 Agilent 6410 Triple Quadrupole 質量掃瞄範圍則為 5 - 1650 amu，可用於分子量較小的樣本量測，如空氣中之小分子量氣體。

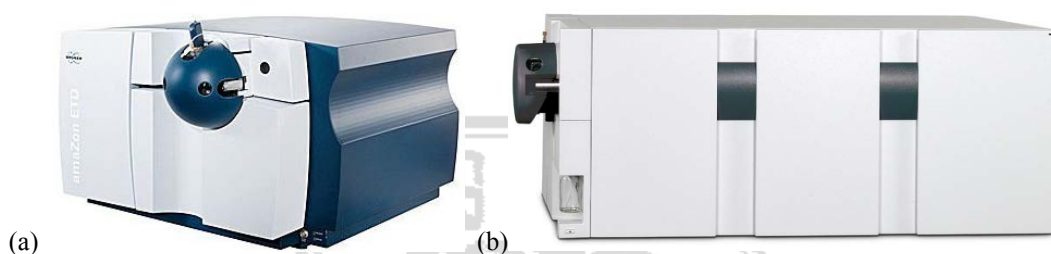


圖 3-9 (a)Bruker esquire 6000 Plus Ion Trap 質譜儀 (b)Agilent 6410 Triple Quadrupole 質譜儀

### 3.6 整體架構

本研究之主軸為使用自組裝氬氣電漿游離源應用於質譜分析，而輔以光譜、蘭姆探針以分析不同架構之電漿裝置之參數不同。實驗所使用的儀器如圖 3-9 所示，主要有直流電源供應器、Bruker Esquire 3000 Plus Ion Trap / Agilent 6410 質譜儀、自組裝氬氣電漿游離源、Ocean optics HR4000 高解析度光譜儀以及其他輔助實驗進行儀器設備，本游離源由 4N5 氬氣氣瓶、低壓直流電源供應器、脈衝產生器、高頻變壓器、電漿產生器、加熱器所組成。

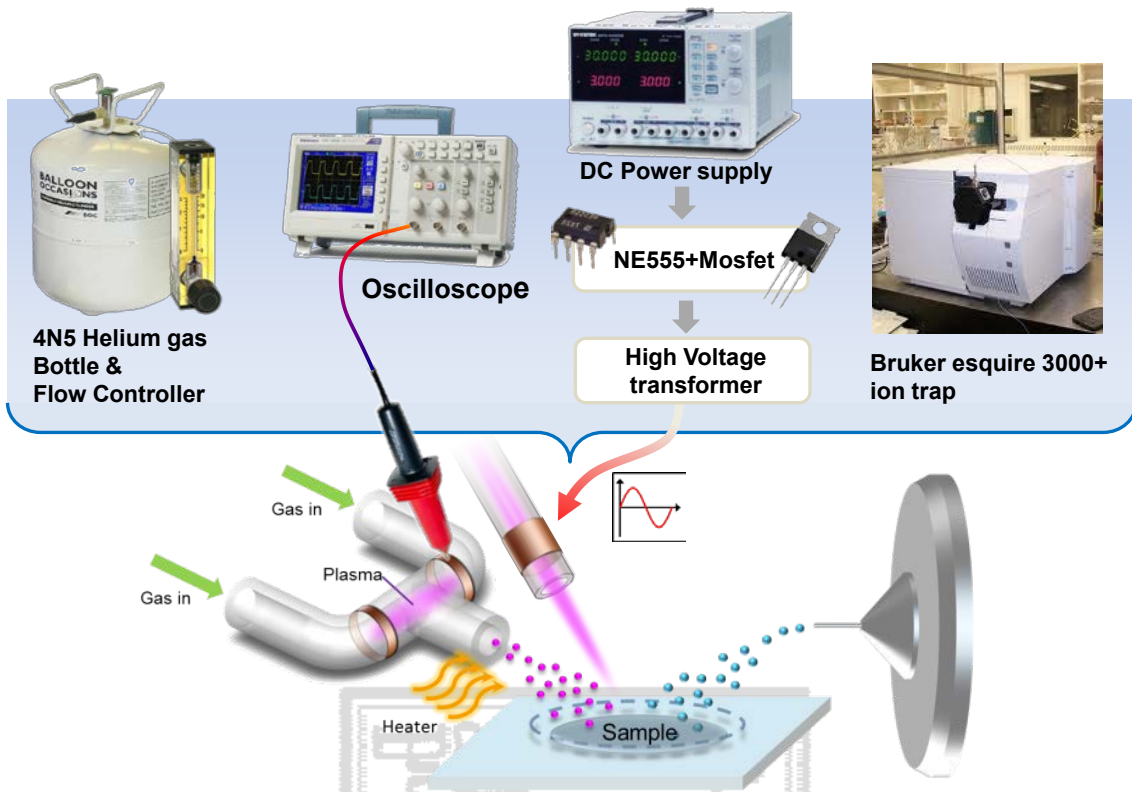


圖 3-10 兩種氦氣電漿質譜游離源架構圖

此外本裝置亦可搭配自製加熱器，以利一些沸點較高的樣品氣化、揮發。此加熱器如圖 3-11 所示，使用一段玻璃管、陶瓷管或石英管，外面覆以電熱絲並以調光器調控電壓，與電漿產生器出口連接，以促進待分析物之揮發以利質譜量測，由於內壁是玻璃，不易受到樣本汙染，所以未來樣本也可以由電極前端置入。

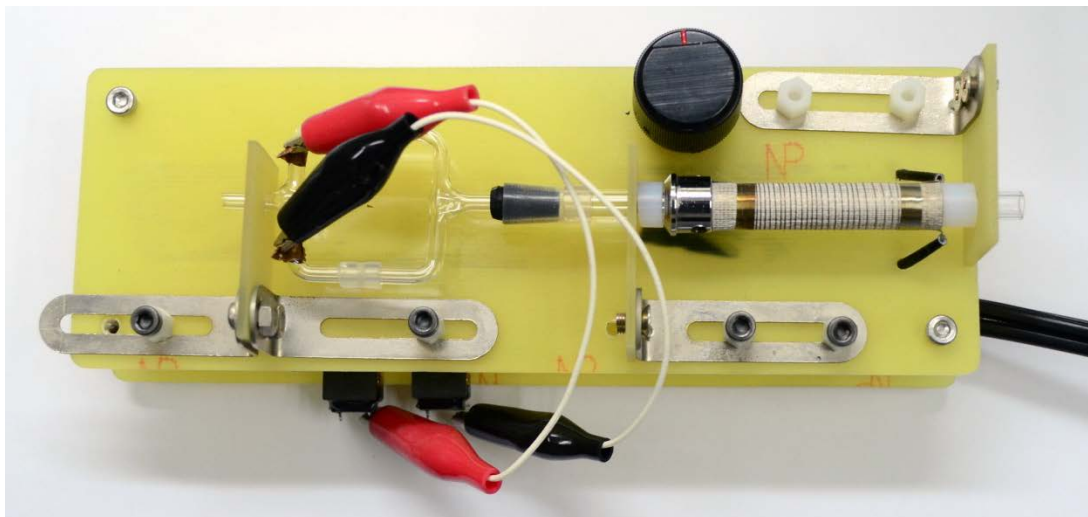


圖 3-11 自製可調式加熱器結合電漿電極與驅動器

### 3.6.1 自組裝氦氣電漿驅動器部分

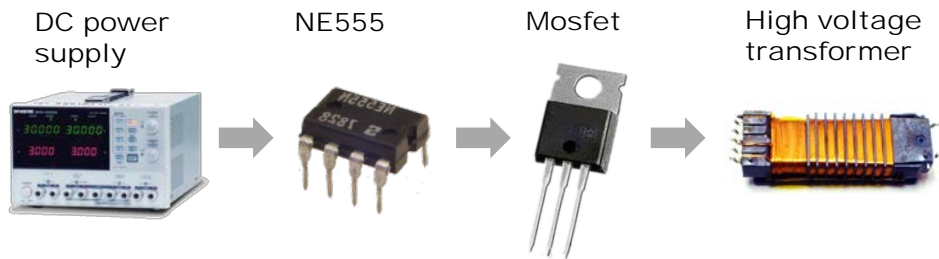


圖 3-12 高壓脈衝產生過程

#### (1) 直流電源供應器(DC Power Supply)：

本實驗中使用固緯(Good Will)所生產的 GPD-4303S 可調式直流電源供應器，可提供 0~30 伏特、最大電流 3 安培，最小電壓及電流精度可調整至 0.001 伏特及 0.001 A，而電壓負載穩定度(Load Regulation)可達 0.01%±3 mV 以內，電流負載穩定度在 0.2%±3 mA 以內，本實驗利用此電源供應器同時輸出四組可調整電壓並即時觀測電流大小。



圖 3-13 GPD-4303S 可調式直流電源供應器

#### (2) 高壓高頻產生器

本實驗自行開發之高頻高壓產生器，最佳運作頻率為 80 - 100kHz，電壓為 1000V - 5000 V 可調，功率消耗約為 0.5 - 5 W，若使用 SMD 零件配合印刷電路板，可將整組高壓高頻驅動器縮小到 10 cm x 1 cm x 1 cm 以內，由於功率不高，未來亦可直接以電池驅動；同時本驅動器亦可透過高壓整流二極體及高壓電容轉換為高壓直流，使用上相當有彈性，對於運用在環境游離法時的小型化、輕量化及以攜帶性頗有幫助。

### 3.6.2 氣體供應部分

由於氦氣的分子量較一般氣體小，分子量只有 4，遠小於一般空氣(28.966)、氮氣(28)、氧氣(32)以及氫氣(40)，若使用一般市售氮氣或空氣專用的浮球式流量計(圖 3-14(a))，則會有約 1.4 倍的誤差；也就是說在一般空氣流量計如果讀到的數值如果是 1 SLM，則實際上的氦氣流量約為 1.4 SLM，故本實驗中特別訂購氦氣專用的質量流量控制器(New-Flow, TLFC-07-A-1-W-2-B-1-1, Taiwan)，其內部使用熱線式流速計而非浮球式流速計，在流量的偵測上較為精準，如圖 3-14(b)所示。一般來說，氣瓶壓力會隨著氣體消耗而降低，此時流量也會緩慢減少，而大氣電漿質譜游離源對氣體流量相當敏感，氣體流量與離子濃度成正比，而氣體流量降低時則離子濃度也會降低，所以在需要長時間量測時，往往會因為氣瓶壓力下降而使流量降低，導致離子濃度緩慢下降，導致量測誤差。



圖 3-14 (a)浮球流量計 (b)New-Flow 電子式質量流量控制器

### 3.7 實驗藥品及樣品

市面上可購得的氦氣純度通常分為 4N5 及 5N5，價錢相差約四倍，但是使用在電漿質譜游離源上沒有差別，且 4N5 純度之氦氣由於其純度較差，可稍微降低崩潰電壓，反而比較容易產生電漿放電，因而降低驅動電壓及功率，本實驗使用之氦氣購買自精上氣體，使用之藥品皆購自誠信，脂肪酸類則購自又鑫生物有限公司。

## 第四章、結果與討論

### 4.1 基本特性量測

#### 4.1.1 高頻脈衝產生器及升壓變壓器之波形量測

一般文獻中經常會使用如圖 4-1 由 Trek(USA)公司生產的高壓高頻放大器，頻寬最高的型號 Model5/80 約可輸出 50 kHz、 $\pm 5$  kV 的電壓，售價換算成新台幣約 50 萬元。而本研究所開發之高壓驅動器經量測可輸出 100 kHz、 $\pm 4$  kV 之電壓，頻率更高，又可同時輸出兩組不同相位的高壓交流，但成本只需要 500 元以內，且體積亦十分迷你，可攜性相當高，故應用於環境質譜游離源時必然更有彈性。



圖 4-1 Trek 公司出產的 Model 5/80 高壓放大器

本研究採用之驅動方式採用馳返式(Flyback)架構，亦即透過功率晶體之開關來產生方波，以驅動後方之變壓器，此架構使用於 100 W 以下之小功率應用效率尚可，且成本極低，因為只需要單一功率晶體。而功率晶體前端先以 NE555 產生方波以推動 N 通道 MOSFET，此處 N 通道 MOSFET 採用美國快捷半導體(Fairchild Semiconductor)所生產之 IRF730，可承受最大 5.5 A 之電流以及 400 V 之電壓，導通阻抗為 1.00 Ohm。

雖然電流更高的 MOSFET 之售價幾乎沒有差別，且電流越大的 Mosfet 導通阻抗( $R_{ds(on)}$ )也越低，可以減少功率損失，但電流越大的 MOSFET，其輸入電容( $Q_{g(TOT)}$ )也越大，造成每一個 cycle 充電時消耗過多的能量，造成切換損失，而輸入電容值可以在每一種 MOSFET 的 Datasheet 中查出，再由  $Q = CV$  得知輸入電容值。如圖 4-3 可知，原先由 NE555 產生的完美方波，因為 MOSFET 的高輸入電容而造成方

波失真。故 MOSFET 之選用，應挑選電流足夠之型號即可，而不需一味追求大電流與低導通電阻，以維持方波波形與驅動效率。

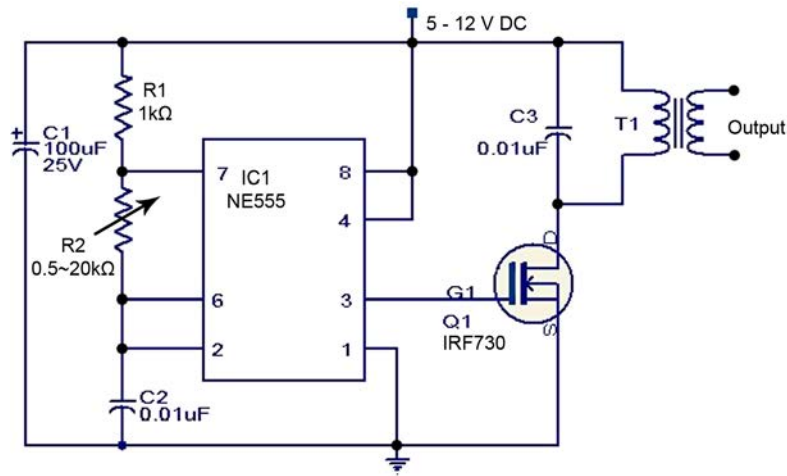


圖 4-2 NE555 驅動 IRF730 MOSFET 之電路圖

本實驗中亦嘗試使用一般功率 PNP 電晶體作為功率晶體，電晶體之優點為頻寬較高，但一般電晶體作為開關使用時，其導通電阻較高，會造成發熱而容易造成熱破壞，且電晶體之輸入阻抗低故所需要的驅動電流比較大，也比較耗電，故在功率晶體的選用上，一般而言還是使用 MOSFET 為宜。

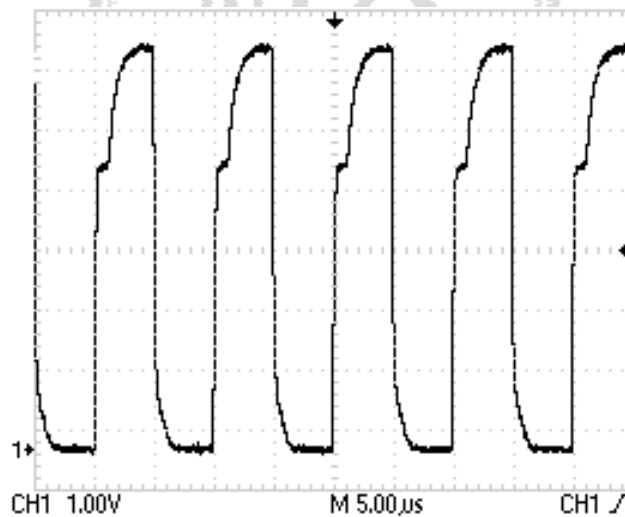


圖 4-3 NE555 輸出 100 kHz 之方波至 IRF730 時之波形

圖 4-4 為本驅動器在 MOSFET 後方接上不同負載時之波形變化，可看出在負載為 100 Ohm 時之方波波形最漂亮，而 10 Ohm 時會有稍微有震盪的情況產生，

故若不考率效率的情況下，可以在輸出端並連一個 100 – 500 Ohm 的電阻，再串連一個 10 – 50 Ohm 的電阻，以保護功率晶體。

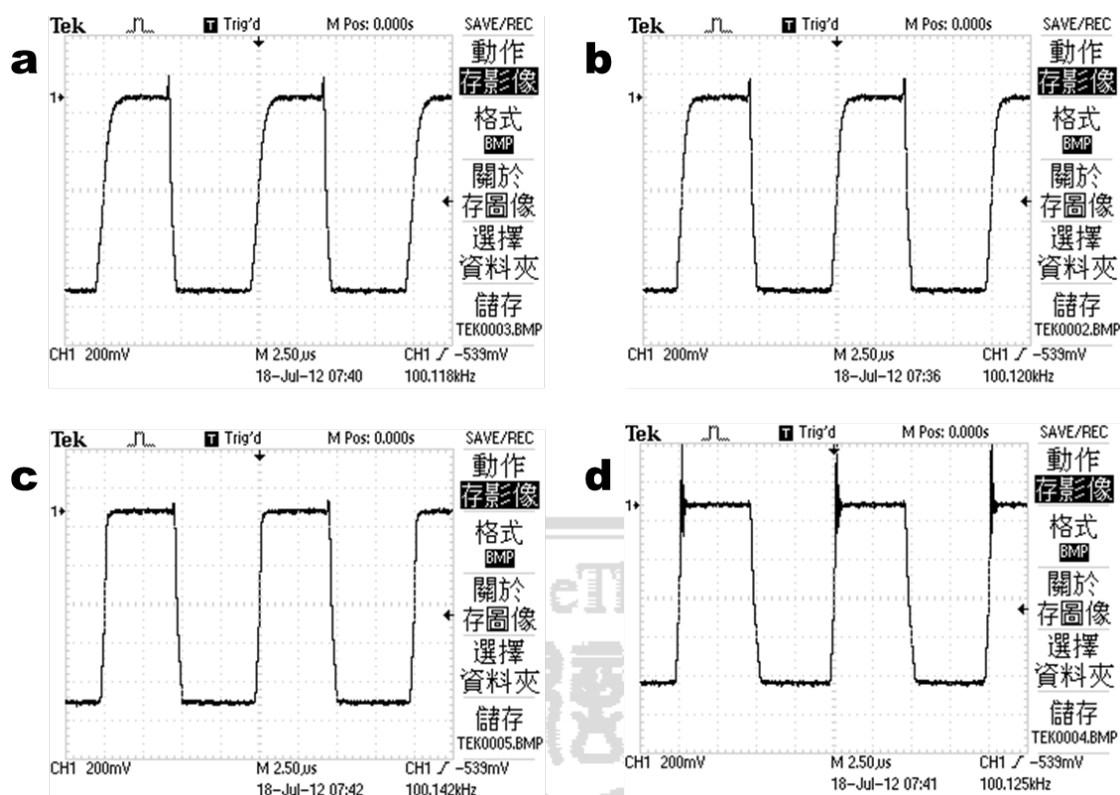


圖 4-4 在 100 kHz 時，MOSFET 在不同負載下對波形之影響  
(a)空載 (b)1000 Ohm (c)100 Ohm (d)10 Ohm

而由於高頻變壓器之輸入端及輸出端線圈皆可視為電感，而再與後端負載及線圈間之雜散電容交互作用下，除了部份能量輸出之外，亦會產生反電動勢回到功率晶體上，此反電動勢可於示波器上明顯看出，故需調整頻率以得到最適合的工作頻率。圖 4-5 為本驅動在不同頻率下之波型，每張圖的下半部為輸入低壓脈衝之波形，而上半部則為高壓變壓器之輸出波形。而 MOSFET 之耐壓則應視後方升壓器做調整，由於變壓器會產生反電動勢，如圖 4-5(h)所示，在 91 - 92 kHz 達到最大輸出電壓時，原先輸入 7 Vpp 之方波會震盪放大至約 60 Vpp，故最好挑選耐壓 100 V 以上的 MOSFET 為宜。

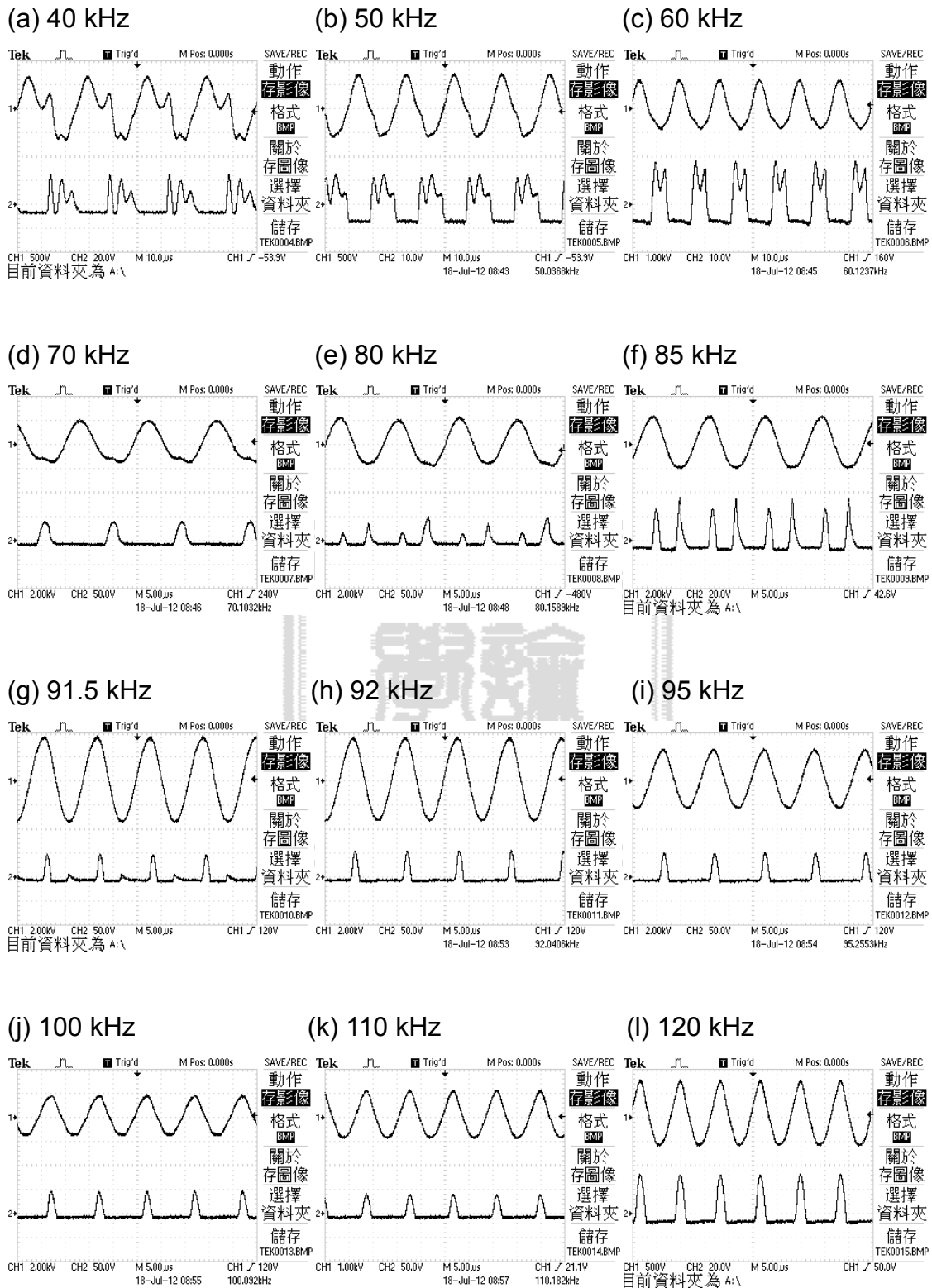


圖 4-5 輸入 7 V 方波，由 40 到 120 kHz，升壓變壓之輸出波形(上半部)與輸入波形(下半部)



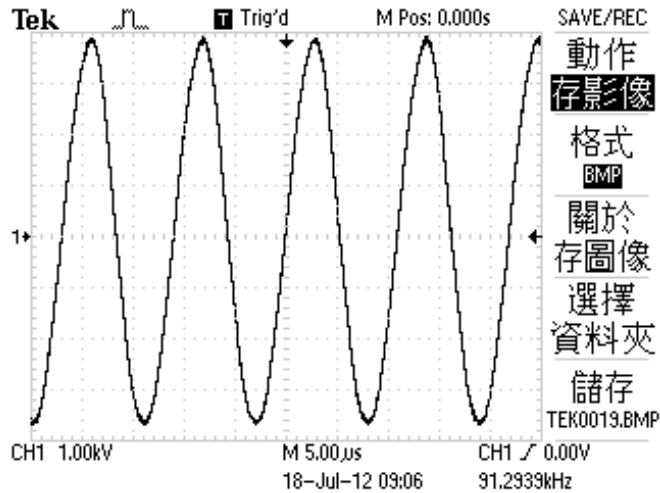


圖 4-6 輸入 7 V 方波時之最大輸出電壓約 7600 V<sub>pp</sub> (3800 V<sub>m</sub>)

而將圖 4-3 整理為圖 4-5，黑色虛線為變壓器輸入電流，黑色實線為高壓電壓輸出，可得知高壓輸出大約在 91 - 92 kHz 時達到最大值，達到 7200 V<sub>pp</sub>，也就是 3600 V<sub>m</sub> 或 2546 V<sub>rms</sub>。而輸入電流也在相同頻率達到最大值，此時也是電漿強度最強的時候，一般電漿一開始激發時就需要這一段高電壓作為啟動電壓。但若需要長時間操作，可將頻率稍微降低一些，操作在 80 kHz 左右，此處輸入電流約僅一半，亦即功率僅啟動時的四分之一，但電壓仍有最高輸出電壓的六成左右，可使高壓變壓器之發熱量大幅降低以延長使用壽命。

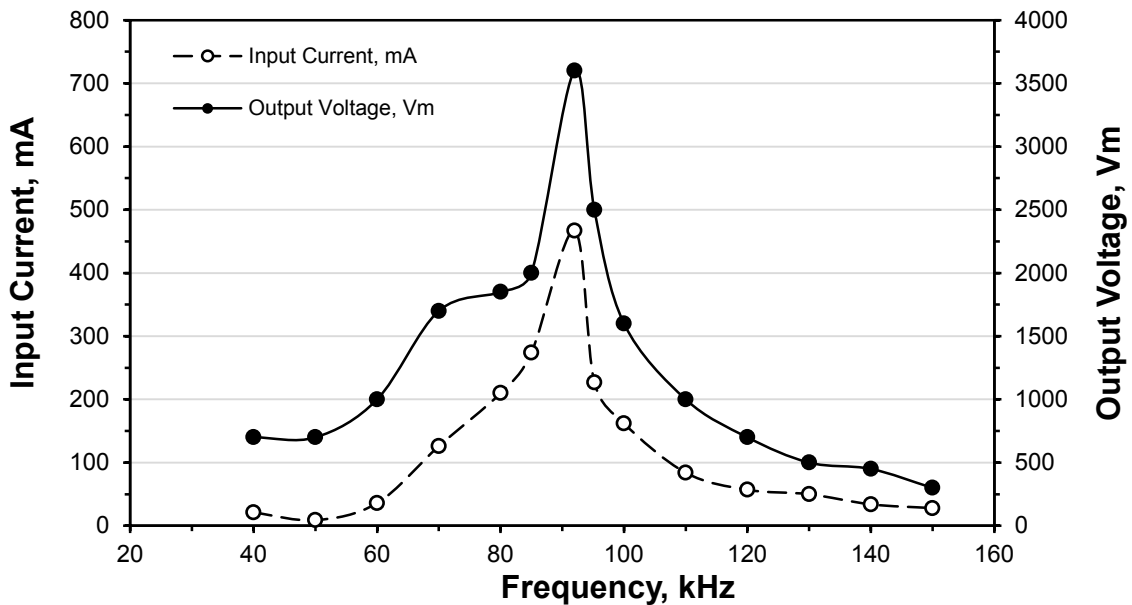


圖 4-7 輸入 7 V 方波時，升壓變壓器在不同頻率時之輸入電流與輸出電壓

#### 4.1.2 蘭姆探針量測

下圖所示為本研究室所開發之單電極式蘭姆探針所測得之結果，透過公式計算可得知其電漿密度值。利用此法量測電漿之基本特性，將可以事先評估應用於質譜儀時之離子濃度。

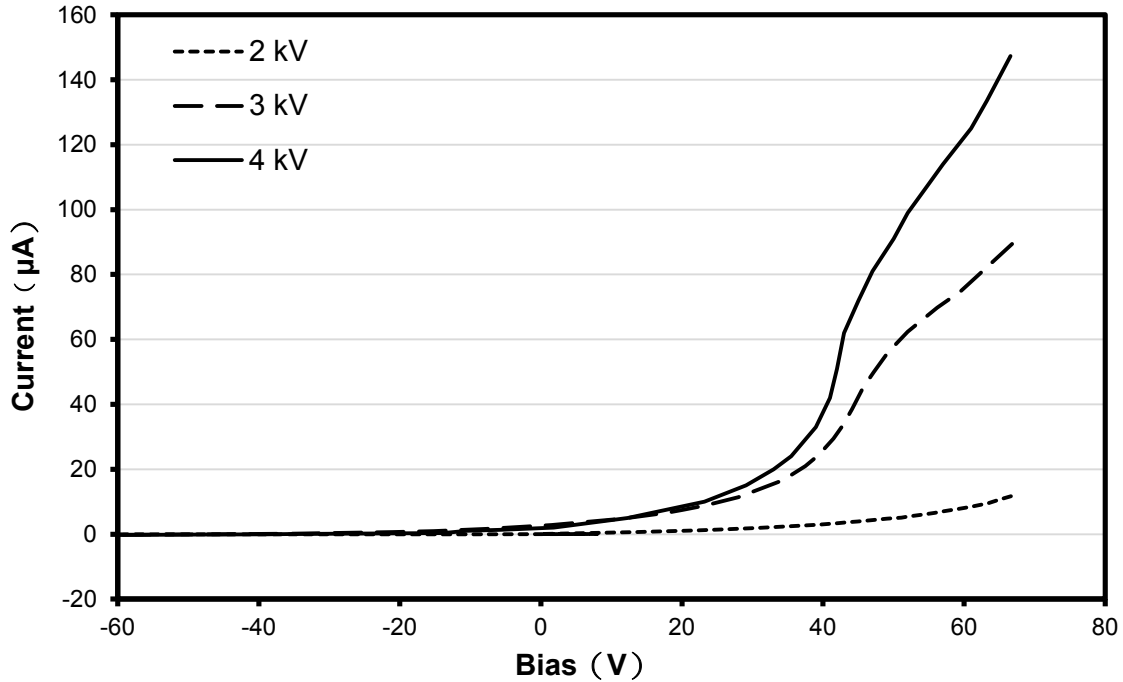


圖 4-8 不同電壓下之電流-電壓曲線

由電子濃度計算公式[39]：

$$n_e = \frac{I_{sat}}{qA_s \exp\left(-\frac{1}{2}\right)} \sqrt{\frac{M}{k_B T_e}}$$

$$q = 1.875 \times 10^{-18} \text{ (Kg)}$$

$$A_s = 0.5^2 \times 3.14 \times 2 = 1.5 \text{ (cm}^2\text{)} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ (m}^2\text{)}$$

$$M = 6.8 \times 10^{-27} \text{ (kg)},$$

$$k_B T_e = 3.7 \times q$$

$$I_{sat} = 50 \text{ (}\mu\text{A)} = 5 \times 10^{-5} \text{ (A)}$$

經計算可得知

$$n_e = 1.4 \times 10^{13} \text{ (ions}\cdot\text{m}^3\text{)} = 1.4 \times 10^7 \text{ (ions}\cdot\text{cm}^3\text{)}, \text{ 與質譜儀量測結果近似。}$$

### 4.1.3 不同裝置對光譜訊號之影響

電漿本身就是被激發的氣體分子，故不同的氣體分子、能階、強度皆會很明顯的呈現在光譜圖形上。但由於常壓電漿氣體平均路徑短，故光強度不足，因此一般在收光的光纖前方要先加上一個光準直器(Collimator)幫助收光。圖 4-9(a)是一般傳統直線形電極所產生之光譜圖，由於此裝置會對空氣產生放電，故會於 300–450 nm 間產生強烈的激發光，經比對文獻[41]可得知此部份大多是 OH 及 N<sub>2</sub> 所產生的光譜，反而真正重要的 707 nm 氦氣特徵光譜反而十分不明顯。由 2-2 節之文獻回顧可知，He<sup>+</sup>離子離開玻璃管接觸空氣後，就會在 2 mm 以內的距離內與空氣急劇反應，將 90% 以上的能量傳遞至其他氣體分子上，而 He I 之光譜在 5 mm 之後也只剩下 40% 不到，而產生大量氮、氧及水氣的離子，而這些離子十分不穩定且會隨距離及周圍環境的改變而產生許多變數。而圖 4-9(b)由於不是直接對空氣放電，故脫離發光區後，就只剩下可長時間存活之氦氣亞穩態分子，故游離機制相對上十分穩定且溫和。

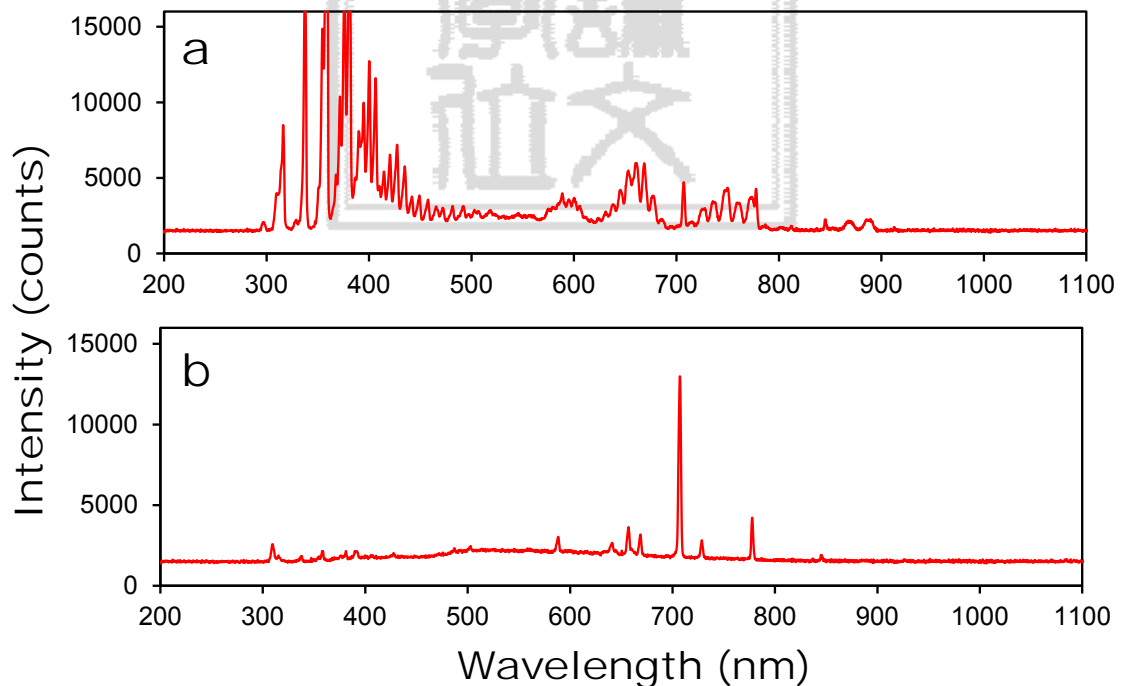


圖 4-9 (a)一般直線形電極之光譜圖 (b)T 形電極之光譜圖

圖 4-10 則為一般直線形電極距離對光譜圖之影響，本實驗之氣體流量為 2 SLM，使用直流電壓為 9V，外電極距離出口端為 5mm，透過水平移動光準直器，並記錄不同位置上之光譜圖。可看出在-5 mm 處，也就是高壓外電極處，會對空氣中的氮氣放電產生特生 300–400 nm 之間之特徵光譜。而-3 mm 到 0 mm 處因為無電極，故僅有氮氣之 707 nm 特徵光譜。而 1 mm 到 13 mm 之間為紫色噴燄產生處，可看出在 300 nm 到 450 nm 間出現強列的 OH 及 N<sub>2</sub> 紫外線光譜。

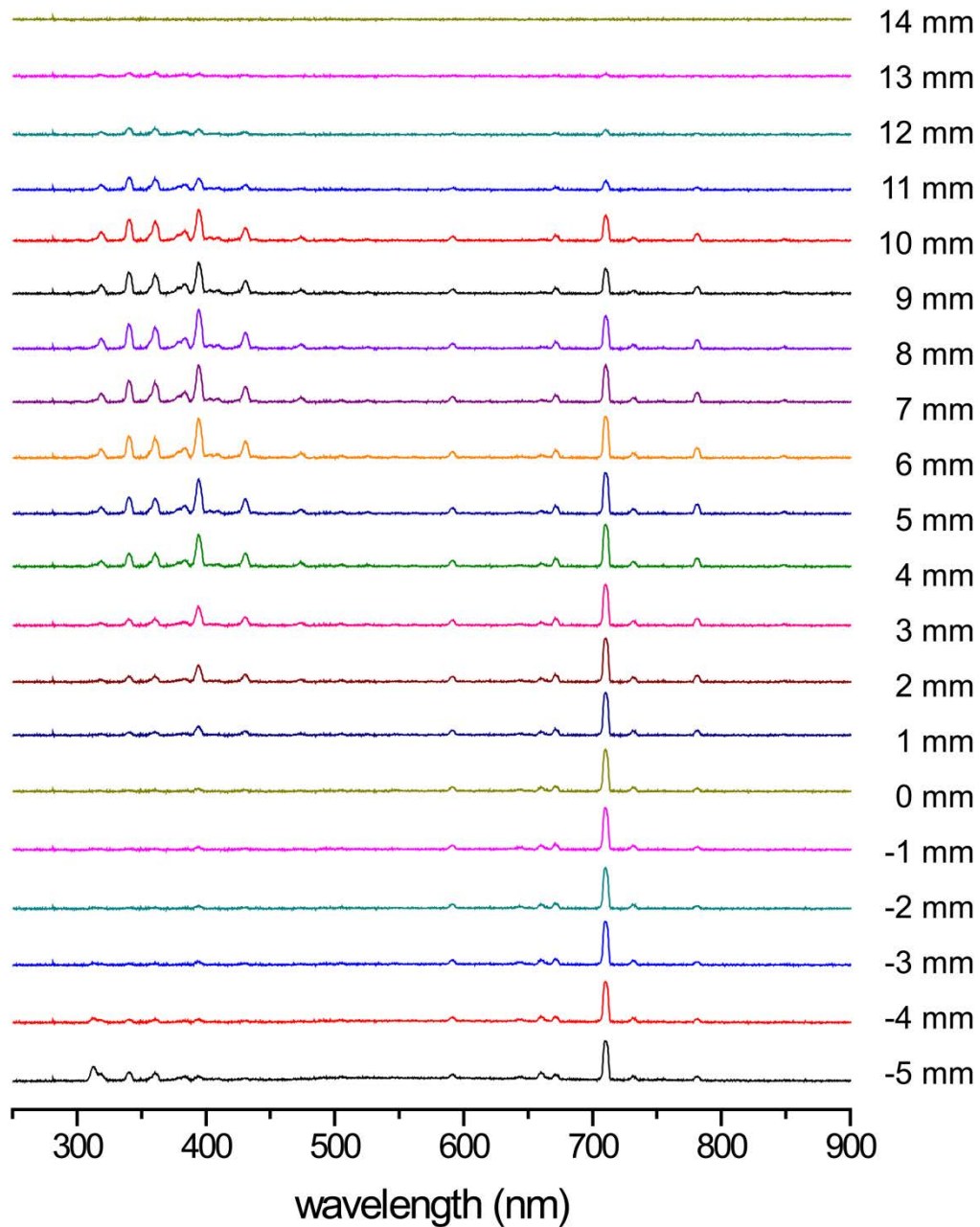


圖 4-10 一般直線形電極距離對光譜圖之影響

#### 4.1.4 紅外線熱像儀

由於高壓放電時會使氣體分子加熱，功率越高則溫度越高，而氬氣流速越高則溫度越低，由於高溫氣體會被氣流往後帶，由圖 4-11 可看出溫度最高的地方是在正中央接近出口處，由圖 4-12 可知隨著功率及氣體流量不同，出口最高溫度可達 100 - 200°C，可在不使用加熱器的狀態幫助固態或液態樣本脫附。由圖 4-11 之紅外線熱像儀可看出玻璃管之表面溫度最高約 100°C，這是由於玻璃管暴露在大氣中，溫度會一直散失，故溫度會有差異。

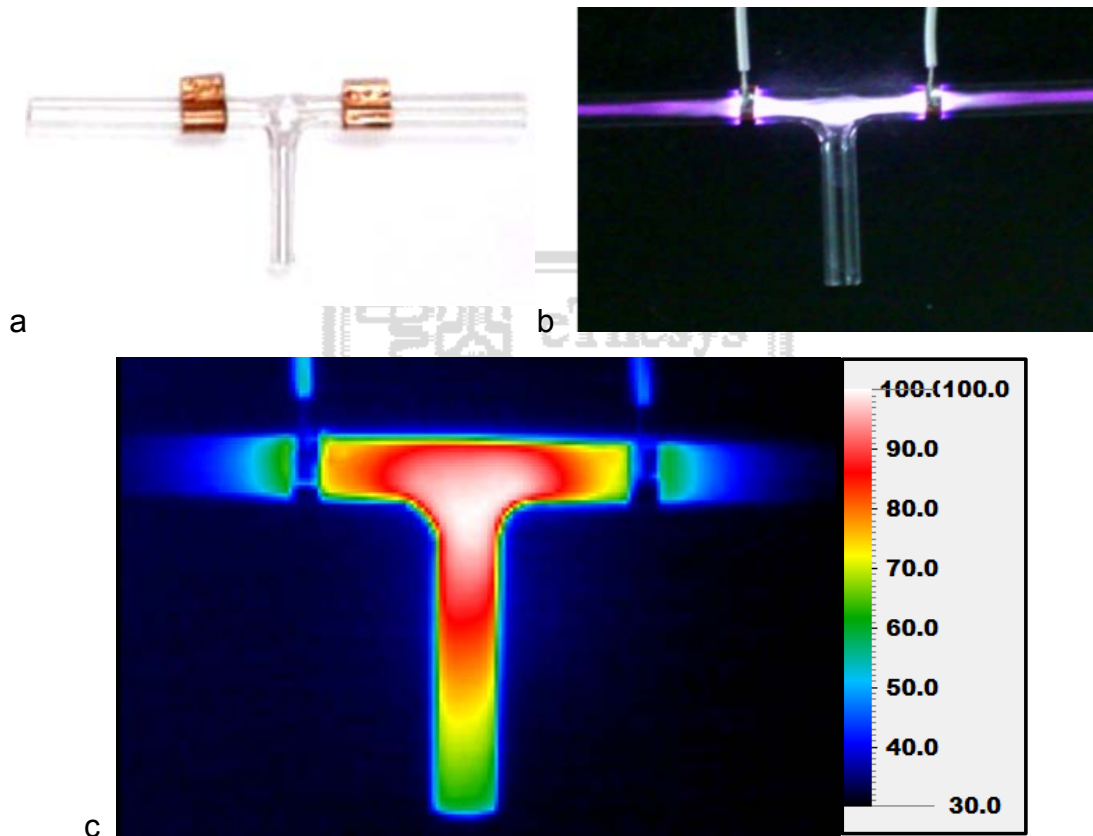


圖 4-11 (a)創新 T 形平衡電漿產生電極 (b)運作時之實際情況  
(c)創新 T 形平衡電漿產生電極之熱像儀圖

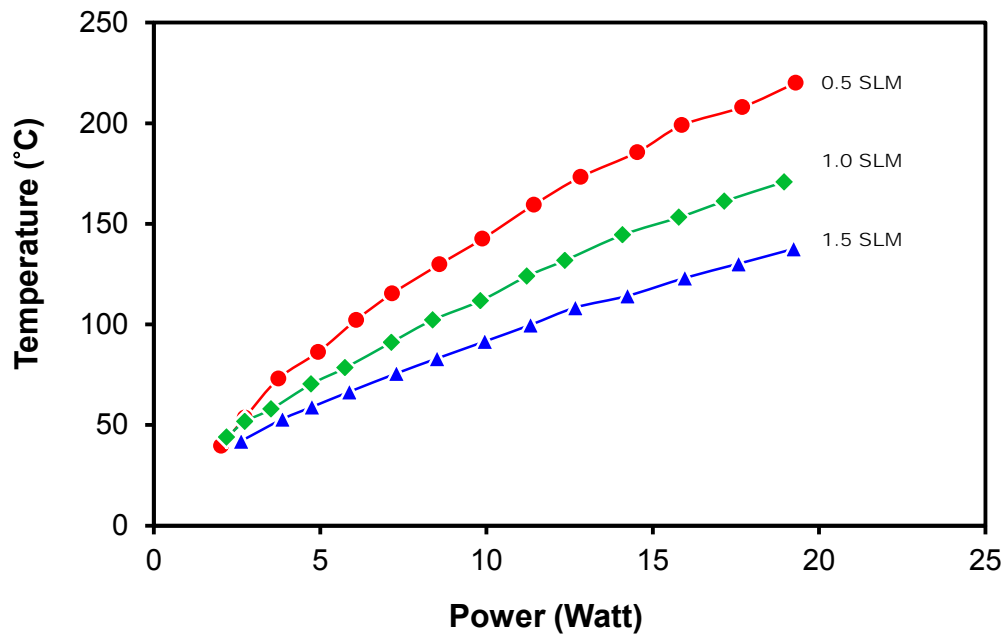


圖 4-12 T 形平衡電漿產生電極在不同瓦數與氬氣流量下的氣體溫度

#### 4.1.5 電漿產生器出口浮壓量測

由於高壓經由內部氬氣傳導至出口處，會優先對接地阻抗最低的一點放電，例如含有水份的樣本、含金屬的試片或金屬製樣本承盤。本實驗在輸入阻抗為 900 MOhm 之高壓探棒前端，連接一小段低電容值的導線，以模擬樣本在出口端 1 cm 處接受高壓放電的情形，最後記錄示波器波形。如圖 4-13 所示。結果顯示 T 形平衡電極架構確實完全消除了出口放電的情況，最大值約僅 20 mV，而傳統直線形的介電質電漿放電最高竟達到 700 V，很顯然會對一些較脆弱的樣本造成破壞與裂解的情形。

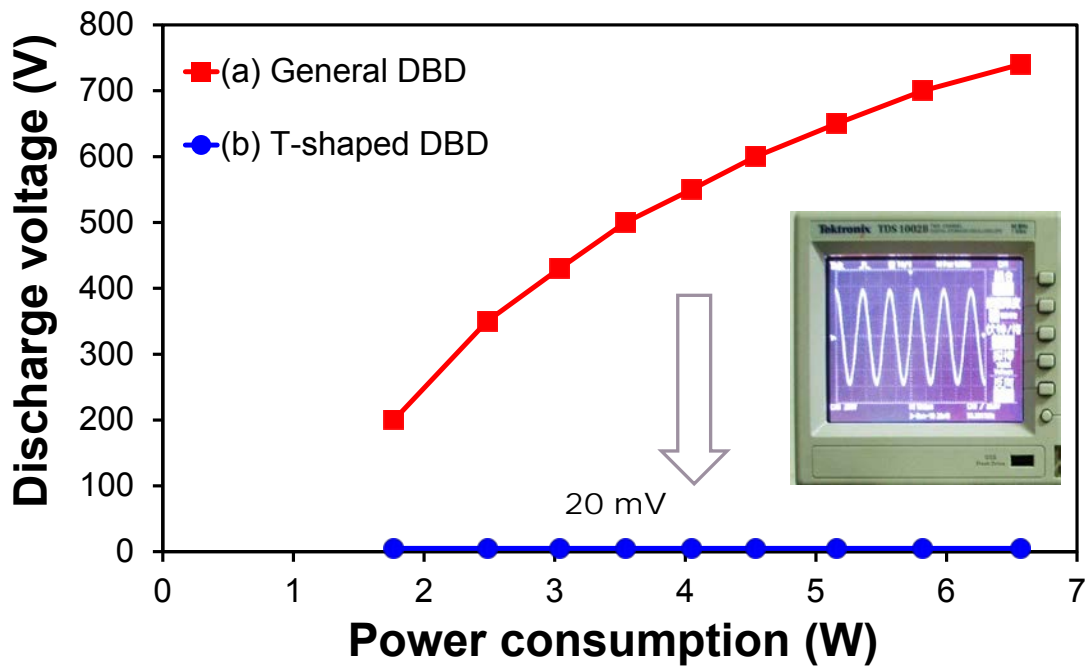


圖 4-13 兩種裝置出口處之浮壓

#### 4.1.6 質譜量測參數

由後面 4-2 節可知質譜之最佳量測入口電壓為 -2000 V，而由前一節 4.1.1 之量測數據，可知驅動器最適合之頻率為 7V 及 80 kHz，此時輸入電流為 0.3 A，輸出電壓為 2000 Vm，功率約為 2 W。而氣體流量以本實驗使用外徑 3.0 mm，內徑 1.6 mm 之玻璃管，而流量皆使用 1 SLM，故後面實驗若無特別說明，皆是以此參數操作。

#### 4.2 不同入口電壓對兩種裝置總離子濃度之影響

氬氣受到激發成為電漿後，會散佈於攜帶氣體之中，最後再與樣本接觸成為正負離子。而這些樣本離子在進入質譜儀時，會被質譜儀入口的高壓電場或內部的真空吸力吸入。其中高壓電場佔了絕大部份的影響，且隨著入口越小則高壓電場影響越明顯。此外，雖然高壓場是使離子進入之主要因素，但以直線型裝置來說，氬氣電漿放電是建立在最容易導電之路徑上，而非最短路徑，一般來說也就是氬氣純度最高的地方，這是因為氬氣其崩潰電壓較其他氣體低了很多，所以如

圖 4-14 所示。若管子中噴出之氬氣氣流不穩定或是受到周圍環境的氣流影響，而使電漿噴焰形狀及長短不斷改變，則質譜訊號同時也會出現不穩定的情況。

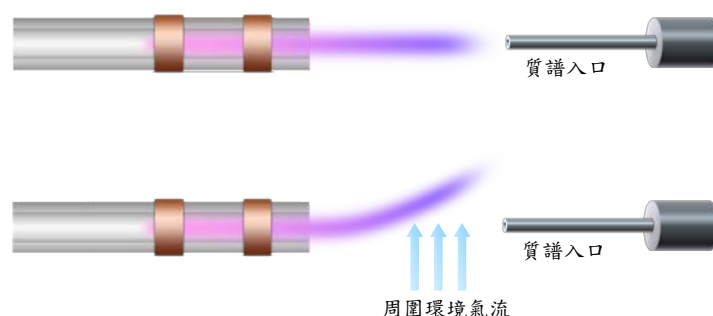


圖 4-14 周圍環境之不穩定氣流對

除了氬氣流速與周圍氣流穩定性會對訊號之穩定性造成很大的影響，質譜入口之電壓高低也會影響離子濃度，此參數在質譜儀軟體上之設定為毛細管電壓 (Capillary Voltage)，一般可由 -5000 V 調整至 +5000 V，原先是為提供 ESI 一參考電壓以幫助樣本離子進入質譜。以電漿而言此電壓並不是絕對需要，因為質譜儀內部之真空本身就可將電漿離子帶入，雖然如此，但此電壓數值對本研究之仍是重要參數，由圖 4-14 之實驗可得知 Bruker Esquire 3000 Plus 之最佳入口電壓值為 -2000 V。而每台質譜儀由於入口設計不同，或距離、角度不同，此時入口電壓的最佳參數也不同，故每次更換儀器或調整裝置時最好都重新設定參數，以本實驗使用的另一台 Agilent 6410 質譜儀來說，入口電壓最佳參數大約在 1000 – 1500 V 之間。

圖 4-15 是兩種裝置在不同入口電壓下之總正離子濃度，圖 4-15(a) 則為改良型之 T 形電極，可看出即使質譜入口電壓為零，總離子濃度亦可保持在  $10^7 \text{ ions}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上，但此低電壓下穩定性不佳，當入口電壓調整至 1000 V 以上才會趨於穩定，而總離子濃度會在入口電壓為 2000 V 左右達到最高，故後面實驗若無特別說明，皆是以 2000 V 作為入口電壓。

圖 4-15(b) 是一般直線型電漿產生器，由於電漿放電延伸至外側，而交流電場會干擾離子進入質譜，可看出將電場加至 500 伏特時離子濃度仍只有  $10^5$  左右，要



一直將入口電壓加至 2000 V 才可得到最高離子濃度，約  $1.5 \times 10^7 \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，且可由圖看出上下跳動的幅度較大，亦即訊號穩定性較差。

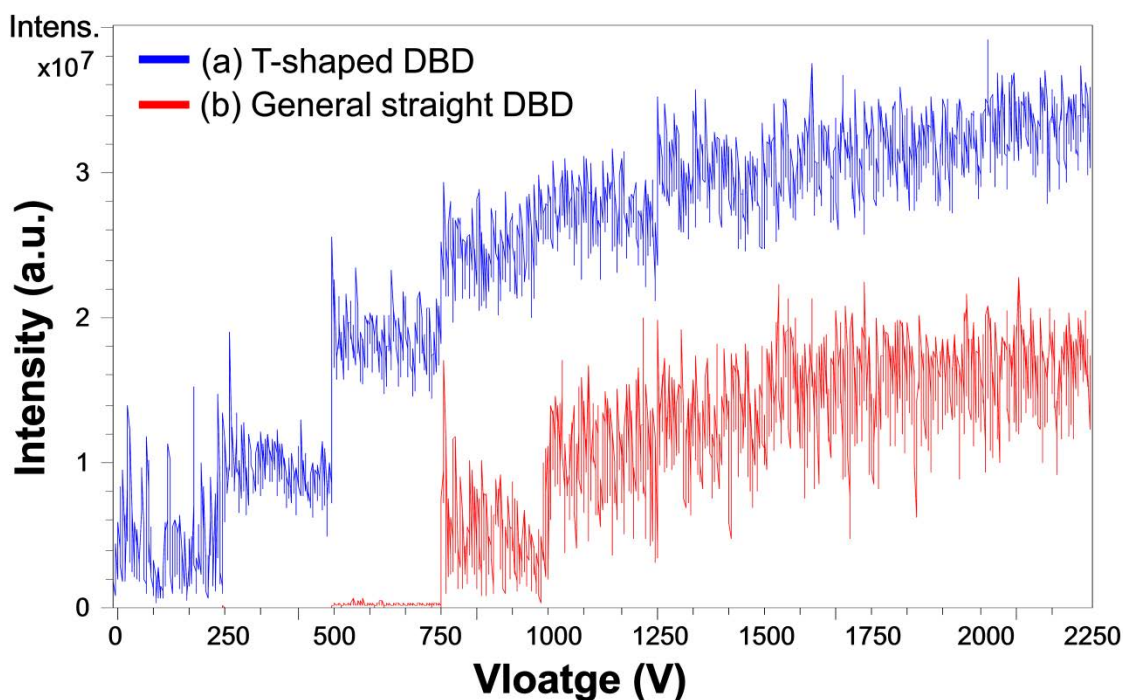


圖 4-15 入口電壓對總離子濃度之影響

### 4-3 不同功率下對離子濃度之影響

一般來說驅動電漿之電壓及功率越高，則離子濃度也就越高，且功率越高時溫度也越高，更有助於解離，但由於常壓電漿之平均路徑很短，自由電子產生之後即會與其他粒子碰撞成為熱能，即使加大功率對其離子濃度提升仍然不大，故常壓電漿之離子濃度一般很難超過  $10^9 \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。圖 4-16 為兩種電極在驅動電壓為 1.5 - 3.5 kV 時對總離子濃度之影響，可看出傳統直線形介電質電漿產生器在一開始啟動時，質譜儀之總離子濃度讀數即到最大值，當電壓增加時，與 4-2 節之結果類似，高電壓反而會干擾離子進入質譜。而新型 T 形電極則隨著電壓增加，離子濃度可持續穩定上升至  $3 \times 10^7$  以上，由於沒有電漿噴發產生，所以沒有升高電壓時離子濃度反而降低的問題。

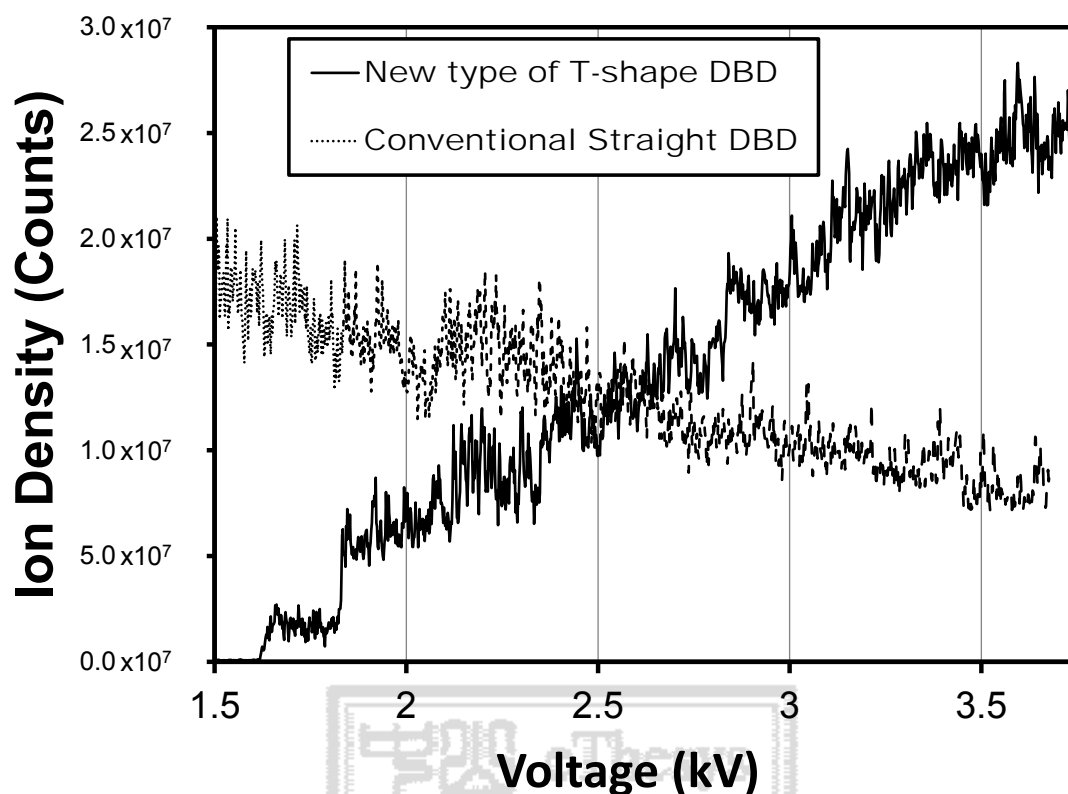


圖 4-16 兩種裝置之電壓對離子濃度之影響

#### 4.4 不同裝置對整體背景雜訊之影響

由於我們在測試樣本時是直接曝露於大氣中，故我們所量測得到的質譜圖除了待測物的訊號，同時也會帶有空氣中各種氣體分子的訊號，如有機化合物、塑化劑、氮氧化物、水簇分子等等所形成的離子，我們稱之為背景(Background)。一般我們在測量樣本之前，都會先進行 30 秒至數分鐘的空測(Blank Test)，可用於評估裝置是否正常運作以及是否穩定。在處理資料時我們會先將此段時間內之質譜圖作平均，定義為背景，最後再將量測樣本時之質譜圖扣除此段背景，即可得到所需的訊號。表 4-1 為質譜背景訊號中常見之塑化劑，塑化劑是一種增加材料柔軟性或是使材料液化的添加劑。同一種塑化劑常常使用在不同的對象上，但其效果往往並不相同，塑化劑種類多達百餘種，但使用得最普遍的即是 DEHP，其添加對象包含了塑膠、混凝土、乾壁材料、水泥與石膏等等，故質譜實驗中很難避免不受到塑化劑的影響。雖然空氣中之塑化劑含量大致上呈現穩定，可拉長取樣時間

以取得較可靠的平均背景訊號，但若待測物之分子量與塑化劑過於接近且濃度較低時，仍可能會在扣背景時就被消除。

表 4-1 質譜背景訊號中常見之塑化劑

塑化劑全名	縮寫	分子量 (M+H) <sup>+</sup>
Diethyl Phthalate	DEP	223.1
Dipropyl Phthalate	DIPP	251.1
Di-n-butyl Phthalate	DBP*	279.1
Diisobutyl Phthalate	DIBP	279.2
Bis methyl Glycol Phthalate	DMGP	283.1
Dipentyl Phthalate	DNPP	307.2
Dicyclohexyl Phthalate	DCP	331.1
Benzyl Butyl Phthalate	BBP*	313.1
Di(2-ethyl hexyl) Phthalate	DEHP*	391.1
Di(n-octyl) Phthalate	DNOP*	391.2
Diisononyl Phthalate	DINP*	419.1
Diisodecyl Phthalate	DIDP*	447.2

下圖 4-17 即為質譜圖經扣除背景前後之比較，圖 4-17(a)為 TIC 圖，圖 4-17(b)為空測時之訊號，可看到 DBP(Di-n-butyl Phthalate,  $m/z = 297$ )、DEHP(Di(2-ethyl Hexyl) Phthalate,  $m/z = 391$ )、DNOP(Di(n-octyl) Phthalate,  $m/z = 391$ )、DINP( Diisononyl Phthalate,  $m/z = 419$ )等高強度的塑化劑背景訊號。而圖 4-17(c)為樣本導入時之質譜圖，可看出仍存在許多塑化劑之訊號。而最下方之圖 4-17(d)經過扣背景之程序，即可看出圖譜下方雜訊明顯少了許多，DBP、DEHP、DNOP 及 DINP 等塑化劑訊號也可以消除至無法看出。

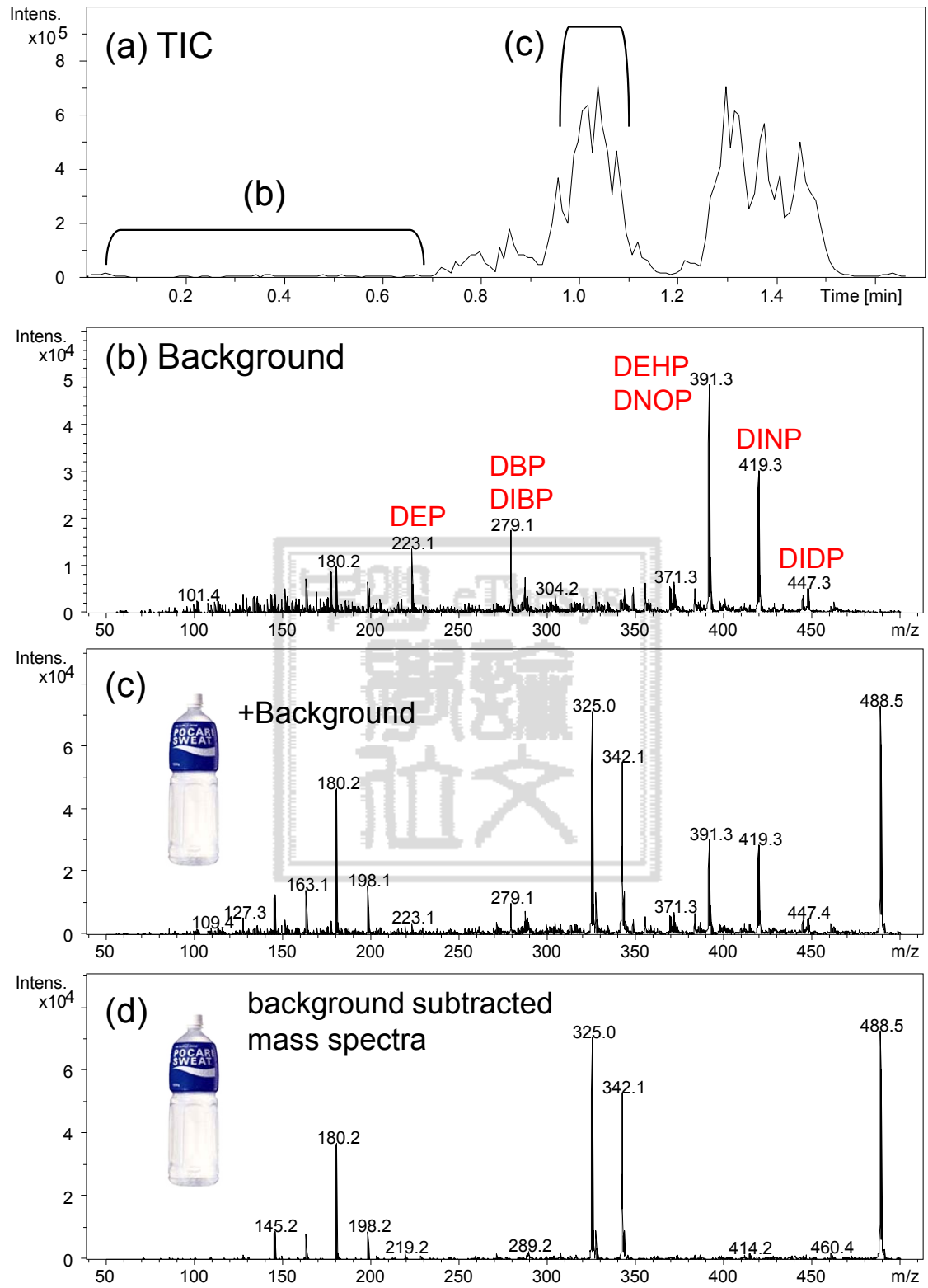


圖 4-17 (a)TIC 圖(b)分子量由 50 – 500 之背景雜訊圖 (c)寶礦力水得質譜圖 (d)寶礦力水得扣背景質譜圖

一般大氣電漿質譜游離法資料處理法皆需要經過扣背景這個動作，除非濃度很高或訊號很強；此外若所測樣本與背景相重疊時，也會造成判讀訊號時的困難。例如牛奶中之成份與三聚氰胺(Melamine,  $C_3H_6N_6$ )之分子量就相當接近，故在尚未經過萃取時，就很難直接透過大氣電漿游離法做分析。

#### 4.5 不同裝置對背景訊號中水簇離子及氦離子之影響

空氣中的水分子並非只以單分子存在，而是以水簇(water cluster)分子存在[42]，分子式可寫為 $(H_2O)_n$ ，而水簇分子會與  $H_3O^+$  ( $m/z = 19$ )離子、 $NH_4^+$  ( $m/z = 18$ ) ( $m/z = 17$ )以及  $NH_3$  ( $m/z = 17$ )以氫鍵結合，這四種分子會相互組合而形成多種分子量之離子，例如  $H_3O^+(H_2O)_n$  ( $m/z = 18n+19$ )與  $H_2O^+(H_2O)_n$  ( $m/z = 18n+18$ )以及較少的  $NH_4^+(H_2O)_n$  ( $m/z = 18n+17$ )，在 2005 年 DART 發表時，即發現背景訊號中會出現大量的水簇離子訊號，以 $(H_2O)_nH^+$ 或 $(H_2O)_n^+$ 的離子形式被偵測到。

由於 Bruker Esquire 3000 Plus 質量掃瞄範圍 50 - 3000 amu，而 Agilent 6410 Triple Quadrupole 質量掃瞄範圍則為 5 - 1650 amu，故若需量測分子量小於 50 之樣本時，就需要使用 Agilent 6410。且由於水簇分子非常不穩定，很容易受到紫外線、溫度、空氣壓力以及空氣流速所影響，故以不同廠牌、入口結構與內部結構的質譜儀都會得到不同的訊號，例如離子阱型式的質譜儀就不適合用於水簇離子之分析。且由於水簇離子也很容易與一些樣本結合，故其組合非常複雜，而質譜圖上亦可看到非常複雜的訊號

由圖 4-18 及圖 4-19 可看出兩種裝置皆是隨著驅動電壓越高，而使水簇分子大幅增加，但 T 形 DBD 架構產生之水簇分子大約到  $n=6$  ( $m/z=108$ )就急遽減少，而一般直線型 DBD 之水簇分子背景訊號則一直到  $n=18$ ，可知減少對空氣放電的情況，確實可以有效的減少水簇離子的產生。

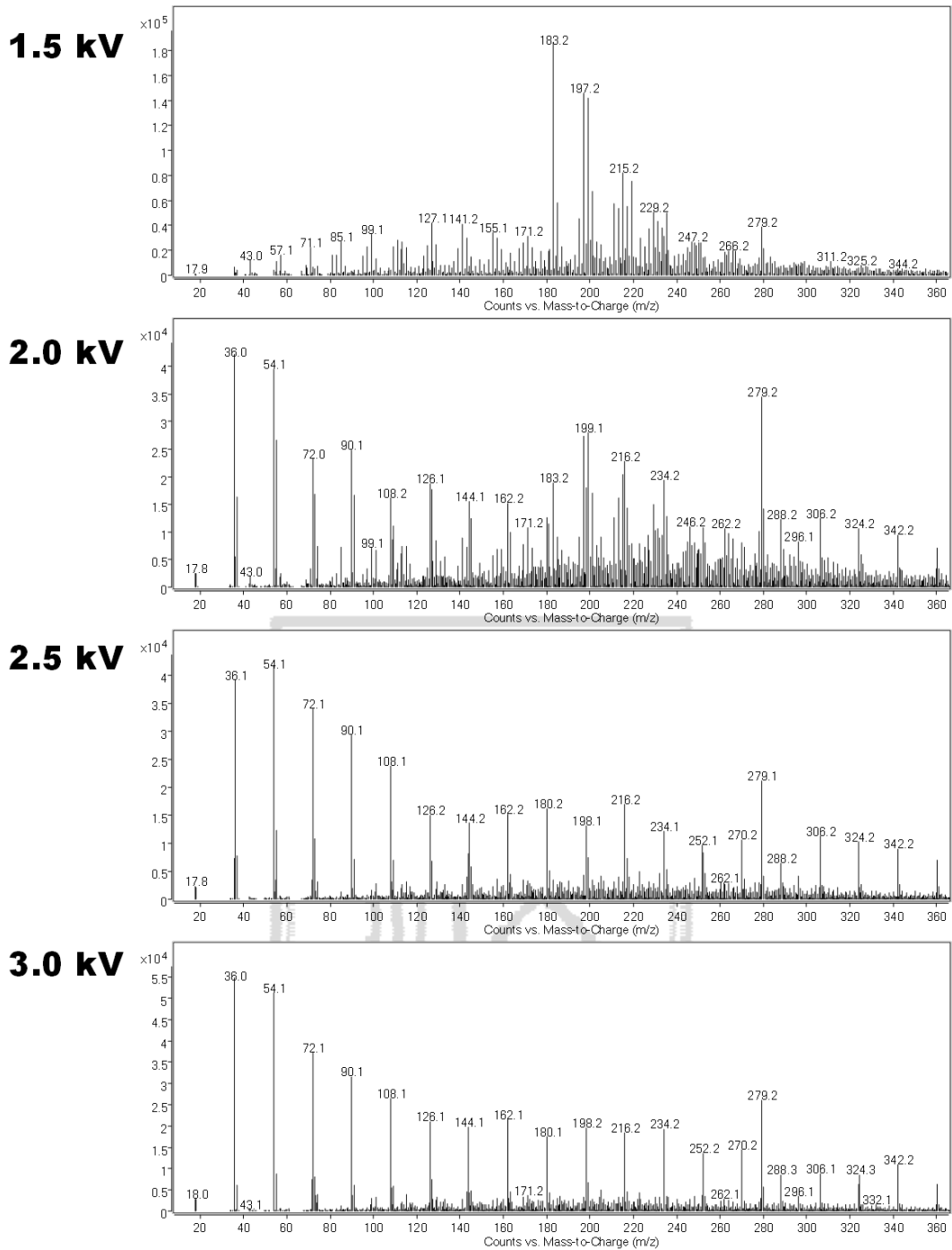


圖 4-18 一般直線形電極 n=1~18 之水簇分子對背景雜訊之影響

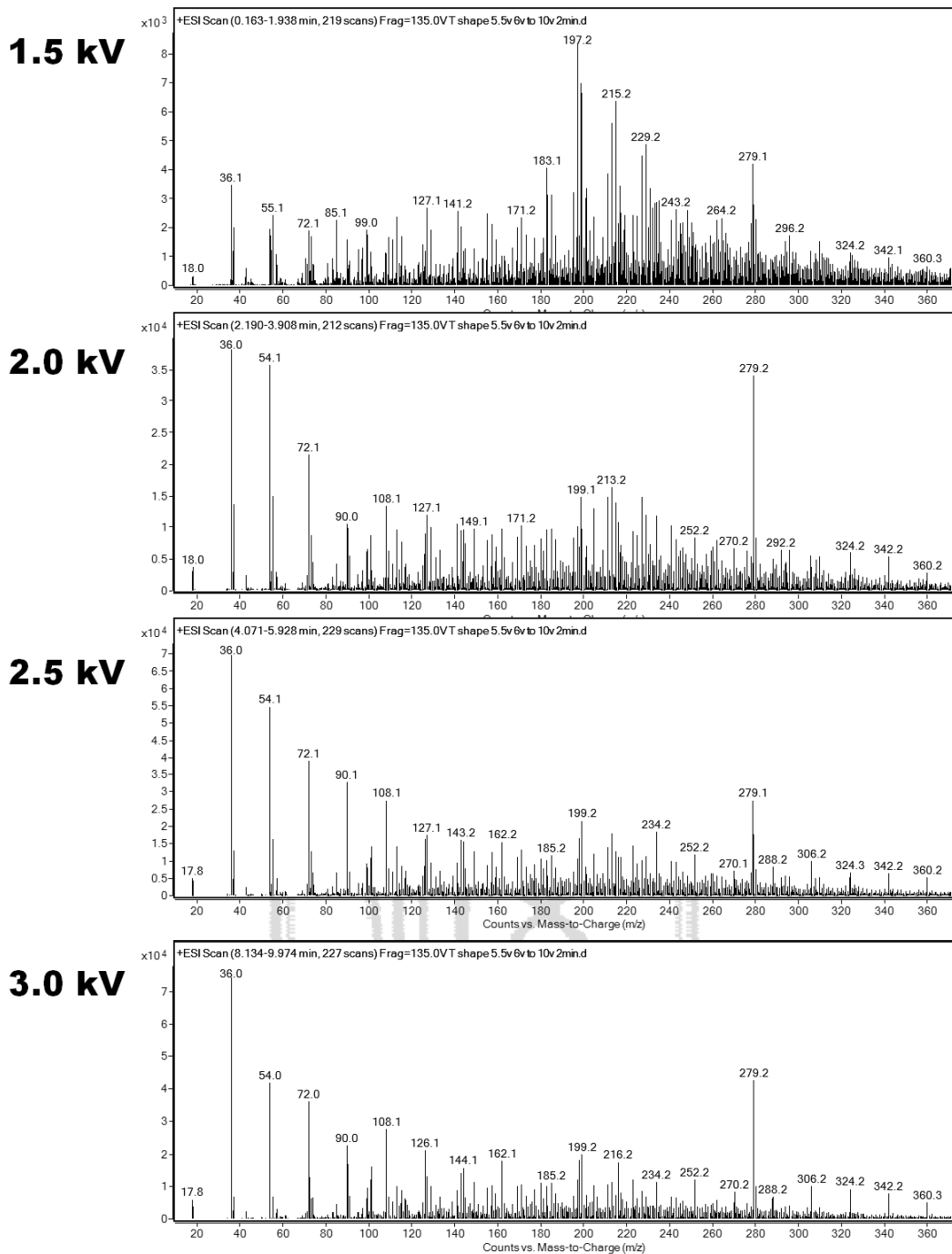


圖 4-19 T 形電極之 n=1~18 之水簇分子背景雜訊

#### 4.6 不同裝置對雙鍵斷鍵之影響

由於臭氧之強氧化能力，會造成直鏈碳分子上的雙鍵斷裂而產生碎片[43]，例如油酸(Oleic Acid,  $m/z = 282.46$ )在第九和第十個碳之間存在有一個雙鍵，而在電漿游離之過程中，由於其附帶產生之臭氧，而使此雙鍵斷裂產生  $m/z = 173$  之碎片，

我們可以利用此機制作為脂肪酸中雙鍵之確認，但在同時分析多種樣本時或分析較低濃度時，即會造成圖譜分析困難。圖 4-20(a)為運用 T 形介電質電漿放電電極於油酸量測，而圖 4-20(b)則為直線形電漿放電電極，可看出 T 形介電質放電明顯降低  $m/z=155$ 、 $173$ 、 $190$  等碎片的離子強度至原先之 20% 以內。

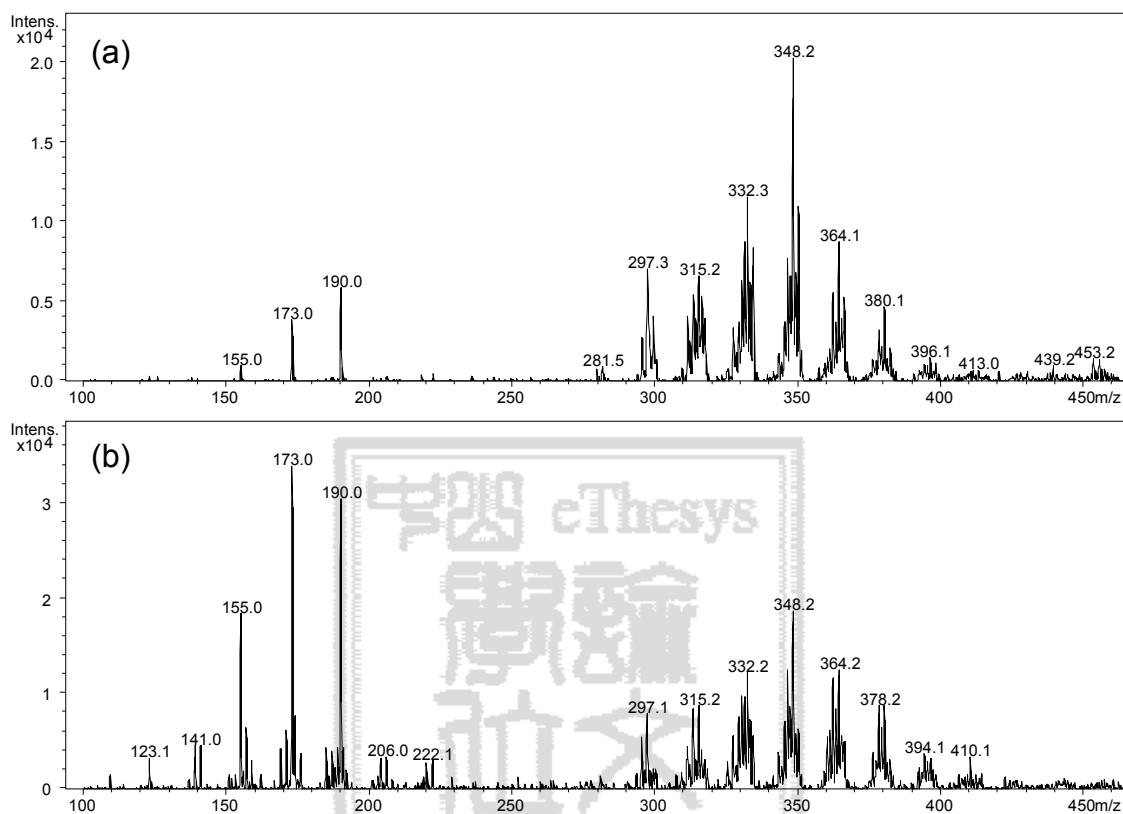


圖 4-20 (a)改良式 T 形介電質放電長鏈脂肪酸質譜圖 (b)傳統介電質放電長鏈脂肪酸質譜圖



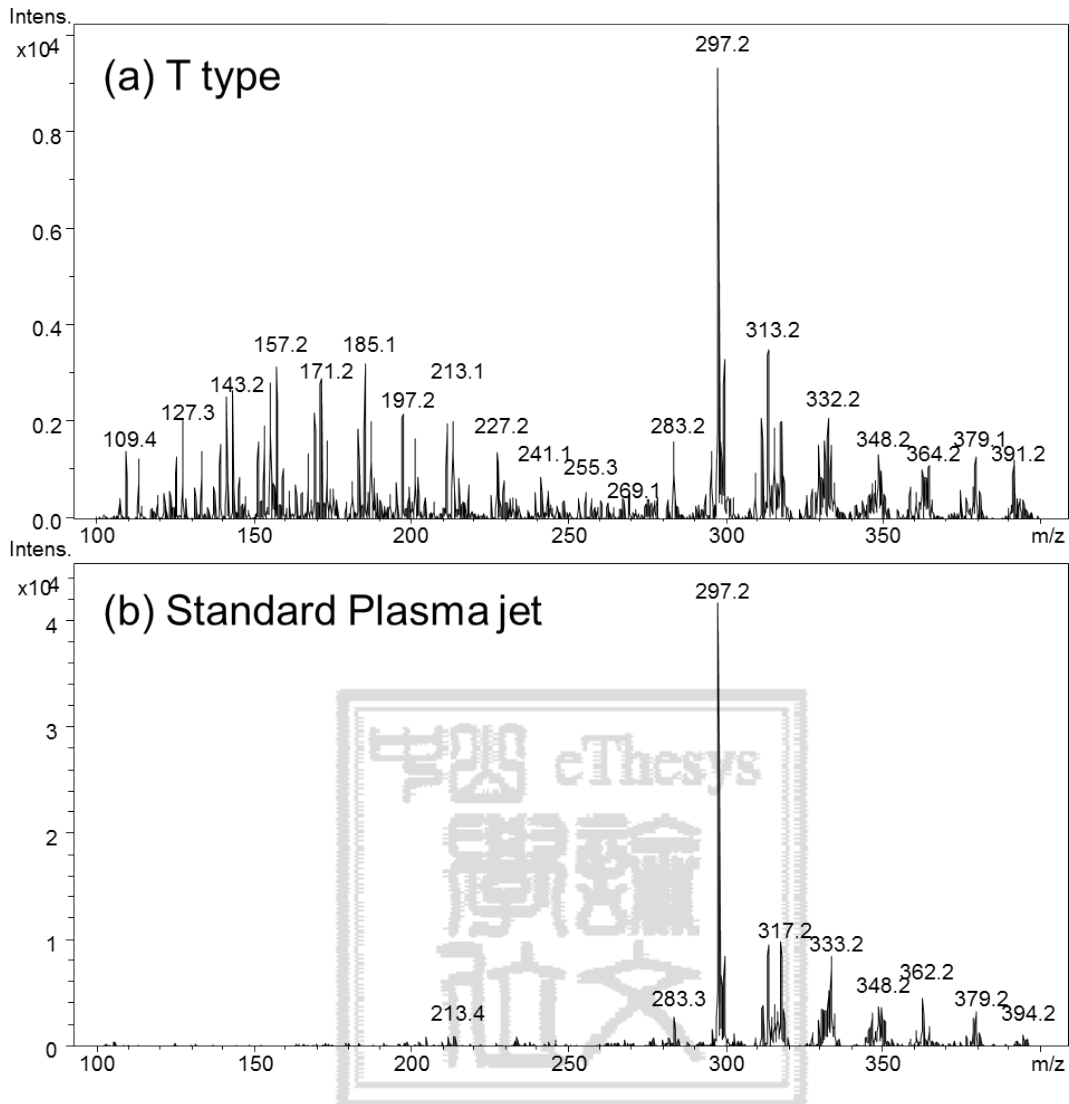


圖 4-21 (a)改良式 T 形介電質放電長鏈脂肪酸質譜圖 (b)傳統介電質放電長鏈脂肪酸質譜圖

由於脂肪酸之沸點較高，故實驗時我們會運用加熱器將氬氣加熱至  $150^{\circ}\text{C}$ ，促使脂肪酸脫附。由圖 4-21(a)和(b)結果可知，改良式 T 形設計用於量測脂肪酸等樣本時可以得到極少的碎片以及更低的偵測極限。經質譜圖譜分析可發現樣本分子量分布明顯不同。油酸之分子量為 282.46，但由於羧基無法被電漿游離帶電，故無法得到  $[\text{M}]^+$  ( $m/z = 282$ ) 或  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ( $m/z = 283$ ) 的訊號，而只能得到 297.2 的訊號，這是由於電漿噴蝕會造成空氣中產生臭氧以及氮氧化物等強氧化力的離子，而使容易氧化之不飽和脂肪酸被氧化，故此訊號越強則代表氧化能力也越強。圖 4-21(a)由於消除出口電位差，故只產生 9000 左右的少量 297.2 的離子，而圖 4-21(b)因為

未消除此出口電位差效應，而導致 297.2 之離子數量高達 40000，可預見此 T 形平衡電極設計可以降低樣本氧化率和破壞率，確實達到我們預期的效果。

#### 4.7 不同裝置對氮氧化物及氧化物之影響

由 4-1 節之光譜分析可知，電漿噴蝕會激發出口處的氮、氧以及水氣而產生各種高能離子，而這些離子接觸到樣本後會產生更複雜的化合物，圖 4-22 是以兩種不同電極偵測二苯胺 ( $(C_6H_5)_2NH$ ,  $m/z = 169.23$ )，由於電漿的亞穩態相對上相當溫和，故 4-22(b) 的質譜圖相對上乾淨許多，幾乎只看到  $[M+H]^+$  的訊號，且使用 T 形架構之  $[M+H]^+$  離子濃度高達  $3 \times 10^6$ ，較傳統直線形之  $3.5 \times 10^5$  高上近 10 倍，且 4-22(b) 的質譜圖充滿各種複雜的氧化物，對降低偵測極限相當不利。

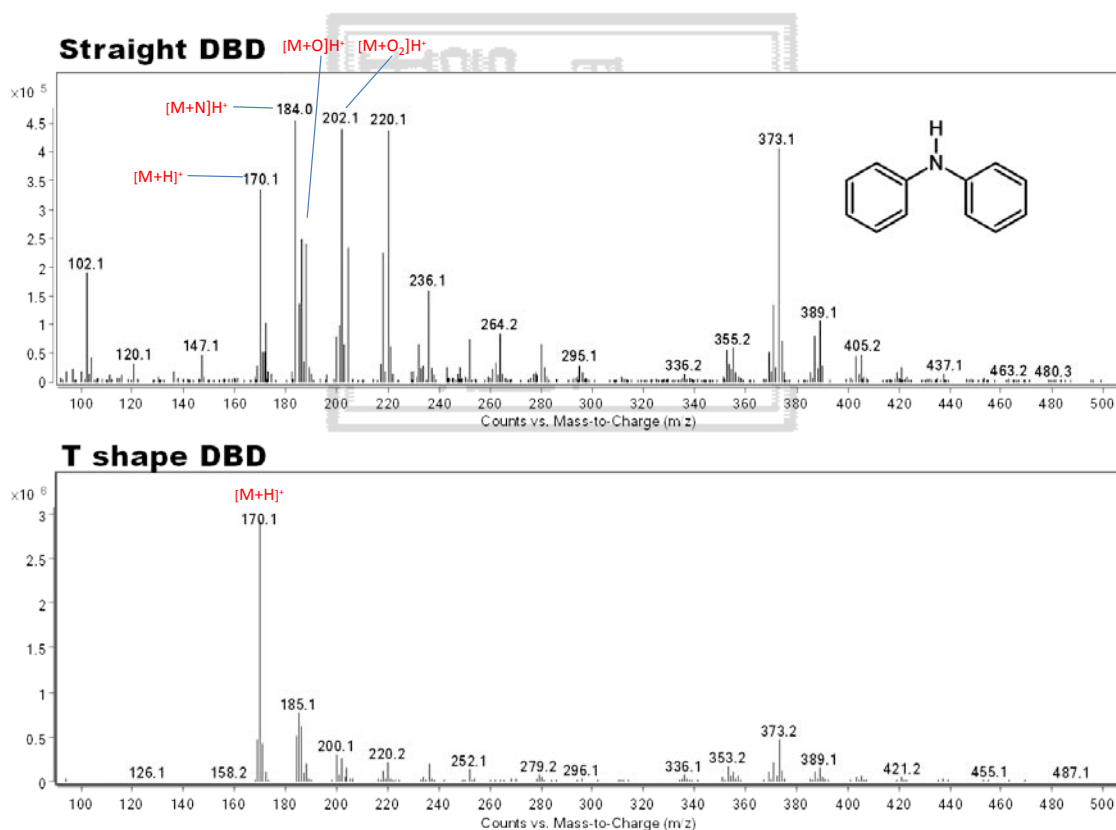


圖 4-22 (a)一般質線型電極 (b)T 形電極，量測二苯胺之質譜圖

圖 4-23 是以兩種不同電極偵測碳數為 16 之直鏈烷 ( $C_{16}H_{34}$ )，其分子量為 226，而一般以大氣電漿質譜游離法偵測烷類會得到  $[M+N]-H^+$  之訊號，而無法得到原先

的 $[M]^+$ 或 $[M+H]^+$ 訊號，但仍可由質譜圖上看出，使用 T 形電極的 4-23(b)之質譜圖僅出現 239 及 255 兩個峰值，而使用傳統直線型電極的不但產生的氧化情形相當嚴重，且背景亦相當雜亂。

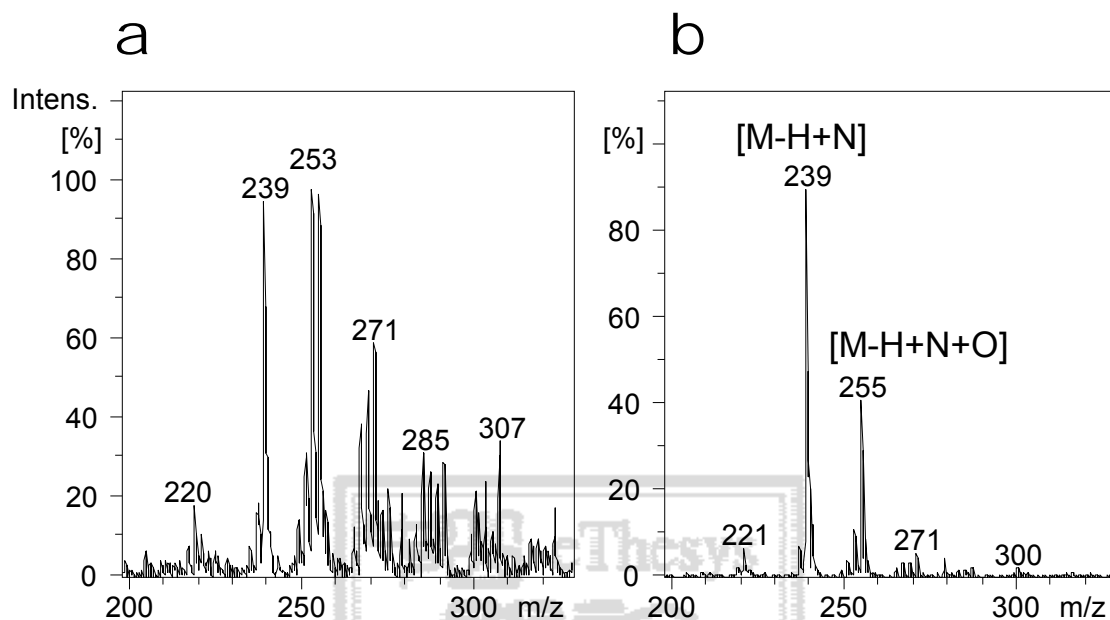


圖 4-23 (a)一般質線型電極 (b)T 形電極，量測 C = 16 之直鏈烷之質譜圖

#### 4.8 塑化劑快速檢測

本研究之主要目標為應用於一些較容易氧化或較容易裂解之樣本，例如帶有長鏈碳的有機化合物、脂肪酸、某些帶苯環之樣本等等。以塑化劑取代棕櫚油製成的起雲劑，早在 1980 年代前就已出現在台灣市面上，因這類起雲劑顏色純白、保存期限比棕櫚油配方的起雲劑長 6、7 個月，且能夠稀釋飲品的份量也更大，因此不少起雲劑製造商紛紛跟進，尋求這款非法配方。雖然塑化劑可合法的添加於保特瓶等食品容器，在很早以前各國就已經有人呼籲重視食品及醫療容器溶出的塑化劑 DEHP，認為合法的極微量 DEHP 就會有不良影響，但此事件直接將 DEHP 當成食品添加劑，含量遠高於過去測量的溶出量。DEHP 不只造成生殖毒性，甚至有致癌危險。不肖業者加入塑化劑，勢必影響民眾健康。

各上游食品廠礙於成本的壓力下，業者就有可能從原料降低成本，讓便宜的不明添加物進入供應鏈。故若運用本研究之大氣電漿游離技術，即可於 3 秒鐘內得知是否含有 DEHP，偵測極限可達 1 ppm，如圖 4-24(a)為寶礦力水得在未經前處

理之情況直接進行游離偵測，分子量 180、325、342、488.5 為寶礦力水得之特徵成份，本實驗將寶礦力水得加入 5 ppm 之 DEHP，可看出圖 4-24(b)圖中明顯出現 DEHP 分子量 391.3 之訊號。

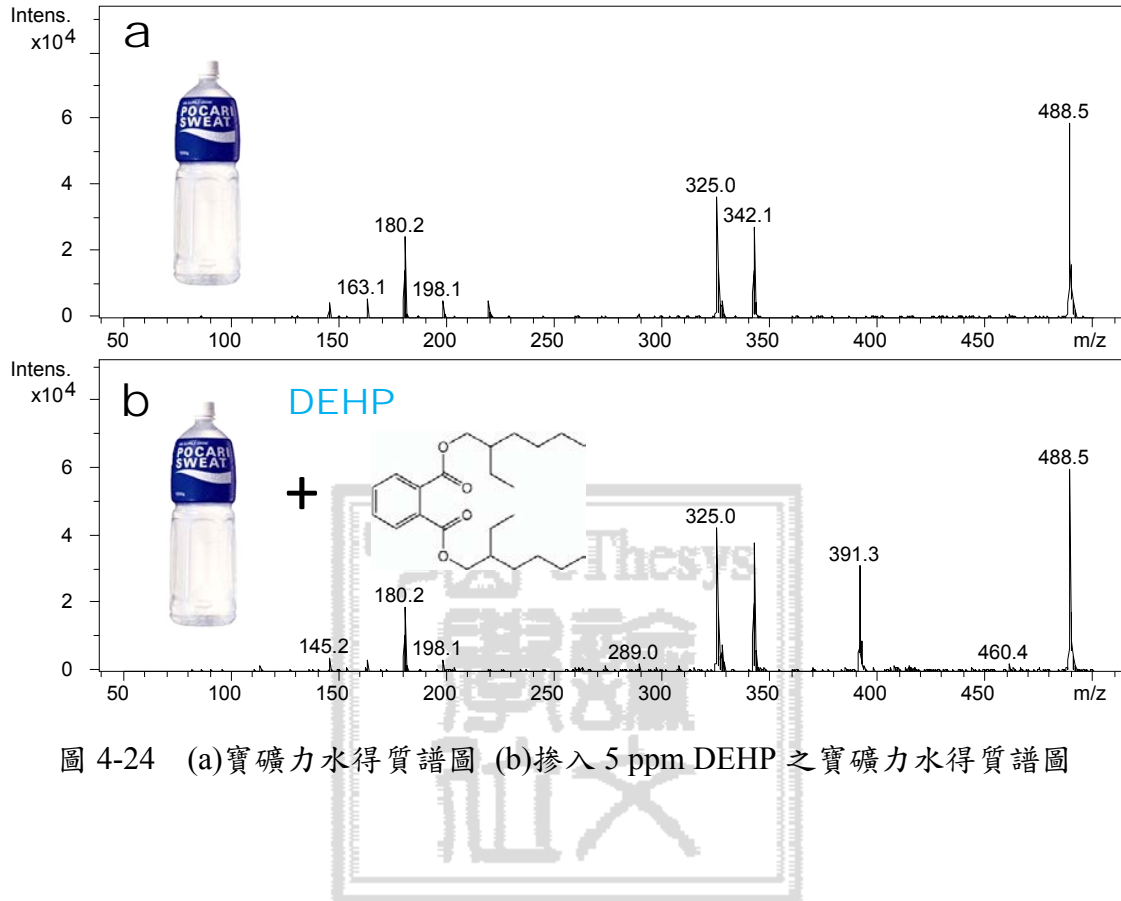


圖 4-24 (a)寶礦力水得質譜圖 (b)摻入 5 ppm DEHP 之寶礦力水得質譜圖

## 第五章、 結論與未來展望

### 5.1 結論

本研究成功開發出高效能電漿高壓驅動器，可以數百元的超低成本同時提供兩組高壓高頻脈衝以供電漿驅動使用，且體積極小，效率極高，可攜性極佳，經測試可以 2 W 的功率即產生離子濃度高達  $10^7 \text{ ion}\cdot\text{cm}^{-3}$  的離子。在測試飲料中的塑化劑添加時，搭配自製可調加熱器可在 3 秒以內就可測出是否含有塑化劑，偵測極限可達 1 ppm，可供食品、飲料及藥品中毒化物之初步篩檢。

而本研究所發展之 T 形介電質電漿電極運用於脂肪酸之分析，確實可以降低氧化物之量至 20% 以內。而在測試二苯氨時，可看出 T 形架構之  $[\text{M}+\text{H}]^+$  之訊號強較傳統直線形電極高上 10 倍，但訊號增強 10 倍時， $[\text{M}+\text{O}_2]\text{H}^+$  之氧化物之量卻沒有因此增加，甚至不到直線形的一半。

經高壓探棒測量，傳統直線形電漿架構之出口放電電壓高達 200 – 700 V，而 T 形架構無論如何增加電壓，出口放電電壓都維持在 20mV 以內。由於沒有高壓對空氣放電，故在量測較脆弱的樣本時，可減少高壓電場、紫外線及溫度對樣本的破壞，在質譜圖上也可很明顯的看出差異。

故新型 T 形介電質電漿電極相較於傳統直線形介電質放電，確實在分析帶長鏈碳的有機化合物、脂肪酸、烷類及帶苯環之樣本上，可以達到有效減少碎片與減少氮、氧及水分子之化合物產生，而背景越乾靜的質譜圖也帶來更容易解析的優點，因而可達到更高的感測度及更低的偵測極限。

### 5.2 未來展望

本研究為碩士班之研究成果，其中仍有缺點可以進行改善與精進，以下整理了本研究有所不足的部份，期待在未來的研究中，得以改善缺點並使此 T 形介電質電漿產生器能夠更加完善，其缺點以及改進方式如下：

(1) 可繼續朝訊號最佳化及低雜訊發展：由於測試環境暴露於空氣中，容易受到周圍氣流、濕度與有機化合物的影響，故訊號之穩定性仍有待加強，此方面可透過使用金屬製成的金屬罩包覆裝置以改善穩定性的問題。且如同一般 APCI 相同，

裝置與樣本、質譜之間的角度會使訊號產生變化，故這方面未來可再做詳細討論。  
由於兩電極中央零電壓的特性，因此可以直接將樣本由 T 形電極交會點注入分析。

(2)超小型化及可攜化：由於整體體積及耗電量極小，故未來可再朝向超小型化、可攜化之目標發展，例如可改用鋰電池供電，並進一步結合行動質譜儀，應用於野外或工安意外現場做即時監控。

(3)最終目標是連續自動化以及高度整合化來發展：由於本裝置具有快速、即時且連續之特性，故將來可結合自動化載台及軟體，即可於短時間內進行大量的樣本的定性分析，而可以結省大量的人力與時間。



## 参考文献

- [1] M. Dole, L. Mack, R. Hines, R. Mobley, L. Ferguson, and M. Alice, "Molecular beams of macroions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, p. 2240, 1968.
- [2] 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.
- [3] E. Horning, M. Horning, D. Carroll, I. Dzidic, and R. Stillwell, "New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure," *Analytical Chemistry*, vol. 45, pp. 936-943, 1973.
- [4] E. Horning, D. Carroll, I. Dzidic, K. Haegele, M. Horning, and R. Stillwell, "Atmospheric pressure ionization (API) mass spectrometry. Solvent-mediated ionization of samples introduced in solution and in a liquid chromatograph effluent stream," *Journal of chromatographic science*, vol. 12, pp. 725-729, 1974.
- [5] A. Venter, M. Nefliu, and R. Graham Cooks, "Ambient desorption ionization mass spectrometry," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 27, pp. 284-290, 2008.
- [6] R. King, R. Bonfiglio, C. Fernandez-Metzler, C. Miller-Stein, and T. Olah, "Mechanistic investigation of ionization suppression in electrospray ionization," *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, vol. 11, pp. 942-950, 2000.
- [7] Z. Takats, J. M. Wiseman, B. Gologan, and R. G. Cooks, "Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization," *Science*, vol. 306, pp. 471-473, 2004.
- [8] Z. Takáts, J. M. Wiseman, B. Gologan, and R. G. Cooks, "Electrosonic spray ionization. A gentle technique for generating folded proteins and protein complexes in the gas phase and for studying ion-molecule reactions at atmospheric pressure," *Analytical Chemistry*, vol. 76, pp. 4050-4058, 2004.

- [9] 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.
- [10] H. W. CHEN, B. HU, and X. ZhANG, "Principle and application of ambient mass spectrometry for direct analysis of complex samples," *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, vol. 38, pp. 1069-1088, 2010.
- [11] L. V. Ratcliffe, F. J. M. Rutten, D. A. Barrett, T. Whitmore, D. Seymour, C. Greenwood, Y. Aranda-Gonzalvo, S. Robinson, and M. McCoustra, "Surface analysis under ambient conditions using plasma-assisted desorption/ionization mass spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 79, pp. 6094-6101, 2007.
- [12] J. A. Rees, D. L. Seymour, C.-L. Greenwood, Y. A. Gonzalvo, and D. T. Lundie, "Mass and Energy Spectrometry of Atmospheric Pressure Plasmas," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7, pp. 92-101, 2010.
- [13] S. Yang, J. Ding, J. Zheng, B. Hu, J. Li, H. Chen, Z. Zhou, and X. Qiao, "Detection of melamine in milk products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 81, pp. 2426-2436, 2009.
- [14] C. N. McEwen, R. G. McKay, and B. S. Larsen, "Analysis of solids, liquids, and biological tissues using solids probe introduction at atmospheric pressure on commercial LC/MS instruments," *Analytical Chemistry*, vol. 77, pp. 7826-7831, 2005.
- [15] N. Na, M. Zhao, S. Zhang, C. Yang, and X. Zhang, "Development of a dielectric barrier discharge ion source for ambient mass spectrometry," *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, vol. 18, pp. 1859-1862, 2007.
- [16] J. T. Shelley, S. J. Ray, and G. M. Hieftje, "Laser ablation coupled to a flowing atmospheric pressure afterglow for ambient mass spectral imaging," *Analytical chemistry*, vol. 80, pp. 8308-8313, 2008.
- [17] G. D. Schilling, J. T. Shelley, J. H. Barnes IV, R. P. Sperline, M. B. Denton, C. J. Barinaga, D. W. Koppenaal, and G. M. Hieftje, "Detection of positive and negative ions from a flowing atmospheric pressure afterglow using a mattauch-herzog mass spectrograph equipped with a faraday-strip array



- detector," *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, vol. 21, pp. 97-103, 2010.
- [18] J. T. Shelley, J. S. Wiley, and G. M. Hieftje, "Ultrasensitive Ambient Mass Spectrometric Analysis with a Pin-to-Capillary Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow Source," *Analytical Chemistry*, 2011.
- [19] J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. Zhang, R. G. Cooks, and Z. Ouyang, "Low-temperature plasma probe for ambient desorption ionization," *Analytical Chemistry*, vol. 80, pp. 9097-9104, 2008.
- [20] A. U. Jackson, J. F. Garcia-Reyes, J. D. Harper, J. S. Wiley, A. Molina-Díaz, Z. Ouyang, and R. G. Cooks, "Analysis of drugs of abuse in biofluids by low temperature plasma (LTP) ionization mass spectrometry," *Analyst*, vol. 135, pp. 927-933, 2010.
- [21] J. F. García-Reyes, F. Mazzoti, J. D. Harper, N. A. Charipar, S. Oradu, Z. Ouyang, G. Sindona, and R. G. Cooks, "Direct olive oil analysis by low-temperature plasma (LTP) ambient ionization mass spectrometry," *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 23, pp. 3057-3062, 2009.
- [22] J. F. Garcia-Reyes, J. D. Harper, G. A. Salazar, N. A. Charipar, Z. Ouyang, and R. G. Cooks, "Detection of Explosives and Related Compounds by Low-Temperature Plasma Ambient Ionization Mass Spectrometry," *Analytical Chemistry*, 2011.
- [23] F. J. Andrade, J. T. Shelley, W. C. Wetzel, M. R. Webb, G. Gamez, J. Steven, and G. M. Hieftje, "Atmospheric pressure chemical ionization source. 2. Desorption-ionization for the direct analysis of solid compounds," *Analytical Chemistry*, vol. 80, pp. 2654-2663, 2008.
- [24] H. Hayen, A. Michels, and J. Franzke, "Dielectric barrier discharge ionization for liquid chromatography/mass spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 81, pp. 10239-10245, 2009.
- [25] H. Wang, W. Sun, J. Zhang, X. Yang, T. Lin, and L. Ding, "Desorption corona beam ionization source for mass spectrometry," *Analyst*, vol. 135, pp. 688-695, 2010.
- [26] J. Amorim, H. Maciel, and J. Sudano, "High-density plasma mode of an inductively coupled radio frequency discharge," *Journal of Vacuum Science &*

- Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 9, pp. 362-365, 1991.
- [27] S. Tajima, S. Tsuchiya, M. Matsumori, S. Nakatsuka, and T. Ichiki, "High-rate reduction of copper oxide using atmospheric-pressure inductively coupled plasma microjets," *Thin Solid Films*, 2011.
- [28] B. Bottin, M. Carbonaro, S. Zemsch, and G. Degrez, "Aerothermodynamic design of an inductively coupled plasma wind tunnel," *AIAA Paper*, vol. 97, pp. 2498, 1997.
- [29] F. J. Andrade, J. T. Shelley, W. C. Wetzel, M. R. Webb, G. Gamez, J. Steven, and G. M. Hieftje, "Atmospheric pressure chemical ionization source. 1. Ionization of compounds in the gas phase," *Analytical Chemistry*, vol. 80, pp. 2646-2653, 2008.
- [30] H. W. Lee, G. J. Kim, J. M. Kim, J. K. Park, J. K. Lee, and G. C. Kim, "Tooth bleaching with nonthermal atmospheric pressure plasma," *Journal of Endodontics*, vol. 35, pp. 587-591, 2009.
- [31] K. Hiraoka, L. c. Chen, T. Iwama, M. k. Mandal, S. Ninomiya, H. Suzuki, O. Ariyada, H. Furuya, and K. Takekawa, "Development of a Remote-from-Plasma Dielectric Barrier Discharge Ion Source and Its Application to Explosives," *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, vol. 58, pp. 215-220, 2010.
- [32] R. Bussiahn, R. Brandenburg, T. Gerling, E. Kindel, H. Lange, N. Lembke, K. D. Weltmann, T. von Woedtke, and T. Kocher, "The hairline plasma: An intermittent negative dc-corona discharge at atmospheric pressure for plasma medical applications," *Applied Physics Letters*, vol. 96, pp. 143701, 2010.
- [33] J. E. Sansonetti, W. C. Martin, N. I. o. Standards, and Technology, *Handbook of basic atomic spectroscopic data*: National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD, 2005.
- [34] N. Labrosse and P. Gouttebroze, "Formation of helium spectrum in solar quiescent prominences," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 380, pp. 323-340, 2001.
- [35] R. Eisberg and R. Resnick, *Quantum physics*: John Wiley, 1974.

- [36] E. W. Rothe, R. Neynaber, and S. Trujillo, "Velocity Dependence of the Total Cross Section for the Scattering of Metastable He (S) by Helium, Argon, and Krypton," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, pp. 3310, 1965.
- [37] T. Zelevinsky, D. Farkas, and G. Gabrielse, "Precision measurement of the three 2(3)P(J) helium fine structure intervals," *Physical Review Letters*, vol. 95, pp. -, 2005.
- [38] G. C. Y. Chan, J. T. Shelley, J. S. Wiley, C. Engelhard, A. U. Jackson, R. G. Cooks, and G. M. Hieftje, "Elucidation of Reaction Mechanisms Responsible for Afterglow and Reagent-Ion Formation in the Low-Temperature Plasma Probe Ambient Ionization Source," *Analytical Chemistry*, vol. 83, pp. 3675-3686, 2011.
- [39] F. F. Chen, J. D. Evans, and D. Arnush, "A floating potential method for measuring ion density," *Physics of Plasmas*, vol. 9, pp. 1449, 2002.
- [40] M. Hopkins and W. Graham, "Langmuir probe technique for plasma parameter measurement in a medium density discharge," *Review of Scientific Instruments*, vol. 57, pp. 2210-2217, 1986.
- [41] Y. Ralchenko, A. Kramida, J. Reader, and N. A. S. D. Team, "NIST Atomic Spectra Database (version 3.1. 5)," *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD*, 2008.
- [42] A. Wakisaka and K. Matsuura, "Microheterogeneity of ethanol–water binary mixtures observed at the cluster level," *Journal of molecular liquids*, vol. 129, pp. 25-32, 2006.
- [43] J. I. Zhang, W. A. Tao, and R. G. Cooks, "Facile Determination of Double Bond Position in Unsaturated Fatty Acids and Esters by Low Temperature Plasma Ionization Mass Spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 83, pp. 4738-4744, 2011.