



國立中山大學機械與機電工程學系

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

常壓電漿與電噴灑同軸雙游離源流場優化分析及其於

農藥檢測之應用

Flow Field Optimization for Atmospheric Plasma and

Electrospray Dual Ion Sources and Its Applications on Pesticide

Detection

研究生：翁琳凱

Lin-Kai Weng

指導教授：林哲信 教授

Prof. Che-Hsin Lin

中華民國 106 年 07 月

July 2017

論文審定書

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

研究生翁琳凱（學號：M043020038）所提論文

常壓電漿與電噴灑同軸雙游離源流場優化分析及其於農藥檢測之應用
Flow Field Optimization for Atmospheric Plasma and Electro spray Dual Ion
Sources and Its Applications on Pesticide Detection

於中華民國 106 年 7 月 26 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 莊承鑫 莊承鑫 委員 傅龍明 傅龍明

委員 許聖彥 許聖彥 委員 _____

指導教授(林哲信) 林哲信 (簽名)

論文公開授權書

國立中山大學博碩士論文公開授權書



etd-0805117-102833

2017-09-07 01:30:14

本授權書所授權之論文為授權人翁琳凱在國立中山大學 機械與機電工程學系研究所 105學年度第2學期取得碩士學位之論文。

論文題目：常壓電漿與電噴灑同軸雙游離源流場優化分析及其於農藥檢測之應用

指導教授：林哲信 教授

注意事項：

1. 依本校102年1月9日101學年度第1學期第10次行政會議通過，研究所畢業生可於上傳電子論文時自行選擇紙本及電子檔開放年限。
2. 因專利申請涉及論文公開時間，為避免因喪失新穎性而無法申請專利，請各位老師及同學上網參考「專利各項申請案件處理時限表」(網址路徑：經濟部智慧財產局→專利→專利情報通→專利處理時限)後再選定論文公開時間。
另有關於著作權相關資訊，請參考「經濟部著作權專區」(網址路徑：經濟部智慧財產局→著作權)。
若尚有任何專利申請與著作權等相關問題，歡迎洽詢本校產學營運中心智財技轉組，分機2626。
3. 授權書一式兩份，經本人及指導教授共同簽名後，將論文公開授權書裝訂於審定書之後，辦理畢業離校時，除繳交一本論文至圖書館外，另一本繳交至教務處註冊組。

• **電子檔：** 此項授權同意以非專屬、無償方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或數位化方式將論文全文(含摘要)進行重製，及公開傳輸。亦提供讀者非營利使用線上檢索、閱覽、下載或列印。

立即公開傳輸數位檔案。

因特殊原因，校內校外(含國家圖書館)均永不將論文公開或上載網路公開閱覽。

※ 論文電子檔公開日期：校內永不公開，校外(含國家圖書館)永不公開。

• **紙本論文：** 此項授權同意以非專屬、無償方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以紙本方式將論文全文(含摘要)進行收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

同意立即公開。

因特殊原因，欲延後公開，永不公開陳覽

※ 紙本論文公開日期：永不公開。

※ 紙本論文永不公開原因：相關研究內容未來將可能進行技術轉移。

授權人：翁琳凱

學 號：M043020038

授 權 人： 翁琳凱 (簽章)

翁琳凱

指 導 教 授： 林哲信 (簽章)

林哲信

中華民國 106 年 9 月 7 日

※ 此授權書嚴禁塗改

- 若欲修改權限，請登入系統修改後重新列印此授權書。
- 若論文已審核通過，請聯繫etd@mail.nsysu.edu.tw或校內分機2452，修改後重新列印並簽章。
- 授權書將自動列印兩份。請於圖書館和教務處辦理離校手續時，各別與紙本論文一併繳交。

致謝

猶記兩年前暑假剛到 BEMS 實驗室接受新生訓練，當時也花了一點時間適應新的學習領域以及研究生的生活。如今時光飛逝，碩士生涯兩年過去了，能夠順利的如期畢業，首先要感謝我的指導教授林哲信老師，從訂定研究題目及方向，帶領我跨進完全陌生的質譜領域，這是在本科系中少有的新研究領域。而在我的研究上遇到瓶頸時，老師總是耐心的教導我，適時指導研究方向，也以因材施教的教學方式，給予很多自我思考的空間，讓我慢慢培養出獨立思考與解決問題的能力。雖然我的腳步比不上同儕，但是我很努力達到目標，也覺得自己很幸運遇到在學術上佔有一席之地及對科學研究相當熱忱的一位恩師。另外要感謝口試委員朱訓鵬老師、許聖彥老師、傅龍明老師、莊承鑫老師，給予我的研究及論文許多建議與指正，使我的碩士論文更加完善。

在 BEMS 實驗室的夥伴們，研究助理鈺珊，學長姊李博、蘇嫻、哲緯、雷47、方4J、Hugo，特別是質譜組的學長們，細心教導我實驗的阿波、仲祥、爽哥，感謝各位常以經驗分享並在實驗上給予我方向和指導，讓我更佳順利完成研究，我的好同學們衛星、君敏、大白、瑋星真的感謝在學期間有你們的幫忙，雖然我們常被說不合(笑)，但我想我們只是留存給彼此較多的私人空間吧，有趣的學弟們岱恩、維銘、子捷、名栩，在活潑的你們加入後，實驗室時常有了歡笑聲。感謝在研究上給我大大幫助，看起來沒在念書但卻很厲害的鍋蓋老師。在校的好友郭喋喋、好室友丁丁以及最重要的丸尾、偶爾來高雄探親的豬仔們，感謝在苦悶的菸酒生活還有你們可以互相取暖，還好在人生遇上最大挫折的時候有你們的陪伴，希望我們友誼長存。感謝家人們給予我生活物質以及精神上支持和鼓勵，讓我在求學階段無後顧之憂，真的感受到家人永遠是我的避風港。感謝所有參與我學習階段的師長、親朋好友，每一位都扮演了很重要的角色，不管你們帶給我的是什麼，都成為我人生中的一段故事，最後期許自己未來在職場上，仍然有著不斷向上學習的熱忱；在社會上，保有樂於分享及貢獻的熱心。

中文摘要

本研究針對十字型同軸雙游離源進行特性分析，改善開發階段所設計不便之處，並以此架構量測的最佳化參數做樣本分析檢測。首先利用計算流體力學的數值分析方法運算常壓介電質放電氦氣電漿之流場，並透過質譜儀量測氦氣電漿總離子濃度進行實驗驗證。本研究利用實驗室前人之設計，用來產生介電質放電氦氣電漿之對稱十字型玻璃管架構作為模型，透過 ANSYS® 軟體分析氦氣從玻璃管噴出的流場行為，並繪製出流體速度分佈方便觀察。此外，本研究燃燒市售的香製造出可視化流場並與模擬結果相互比對，進而確認模擬邊界條件的正確性。模擬結果可觀察到玻璃管出口最高速度範圍，而因氦氣質量密度低，由此也可觀察出口流速急劇下降、氣體擴散情形。然而，因氦氣介穩態離子將隨著氣體至流場所及之處，本研究模擬改變玻璃管出口及毛細管擺放位置，並利用質譜儀偵測，最終獲得與模擬匹配之總離子濃度，且最高訊號達 5.25×10^{10} ion/cm³，相較於前人的 10^9 濃度訊號高於一個數量級。另外，在以往同軸式電噴灑及大氣壓力化學雙游離源實驗上最大的問題，電噴灑離子濃度會遠高於電漿所產生之離子兩至三個數量級訊號，導致在同時量測極性與非極性分析物時，極性物質會強烈得壓低非極性物質的訊號，故此部分參考本研究特性參數的收集，提高電漿離子濃度、降低電噴灑離子濃度之訊號調整，成功使雙游離源模式同時開啟時，離子濃度維持在相同次方訊號，並以毛細管內伸 3 - 4 mm，由玻璃管去限制電噴灑噴霧，玻璃外管徑升溫至 60°C 加熱氣體，氦氣氣體流量 0.15 SLM，正對質譜入口偏移 2 mm 位置，透過實驗證實上述參數為此架構之最佳化參數。

在天然樣本檢測應用方面，樣本選擇人們每天需攝取的蔬果作為檢測樣本，針對表皮所殘留之農藥做物質分析，成功使用改良式熱脫附探針，在蔬果表皮上，同時量測到不同範圍之極性及弱極性化合物。

關鍵字：大氣質譜法、雙游離源、計算流體力學、熱脫附式探針、農藥殘留

Abstract

This study focuses on analyzing the characteristics of the crisscross symmetric coaxial dual ion source in order to discard the weakness of the initial design. Moreover, the optimized parameters obtained from this survey would be taken for the sample analysis. Computational fluid dynamics (CFD), a numerical analysis method to compute the flow field of the ambient dielectric discharge helium plasma, is adopted with the use of the ANSYS software. Hence, mass spectrometry is carried out to measure the total ion concentration of the helium plasma as the experimental verification. According to the experiment design of previous researchers, a crisscross symmetric coaxial glass tube is used as model to produce ambient dielectric discharge helium plasma. ANSYS is used to analyze the flow field movement of the helium jetted from the glass tube outlet as well as outputting the fluid velocity profile for observation. In order to confirm the accuracy of the analog border conditions, joss sticks are burnt to demonstrate a visualized flow field for the comparison with the simulation results. The simulation results show that the gases have maximum speed at glass tube outlet due to the low mass and the low density of helium gas, and the diffusion speed of the gas particles is drastically reduced at glass tube outlet. In order to get the optimized parameters, the glass tube outlet and capillary tube position are relocated so as to minimize the possibility of helium metastable ions flowing to the flow field. Eventually, a result of high ion intensity of 5.25×10^{10} ions/cm³ is obtained, matching to the results from the simulation and MS detection. During the previous experiment of the coaxial ESI+APCI source, the ion concentration of ESI are 2 to 3 orders higher than the ion concentration of APCI such that the signals of the nonpolar compounds are covered by the intense signal of the polar ones during the simultaneous detection. Therefore, ESI intensity is reduced by placing capillary in glass tube for 3 to 4 mm deeper to limit

electrospray, moving the plasma gas outlet towards the MS inlet with 0.15 SLM flow rate, and heating the gas to 60°C to increase plasma ion intensity. Results show that the pesticide on the surface of fruits and vegetables can be detected successfully. In addition, the polar and weak polar chemical compounds on the sample skin could also be detected simultaneously via the modified thermal desorption probe.

Keywords: ambient mass spectrometry, dual ion source, computational fluid dynamics, thermal desorption probe, pesticide residues

目錄

| | |
|-----------------------------|------|
| 論文審定書 | i |
| 論文公開授權書 | ii |
| 致謝 | iii |
| 中文摘要 | iv |
| Abstract | v |
| 目錄 | vii |
| 圖目錄 | x |
| 表目錄 | xiii |
| 符號表 | xiv |
| 簡寫表 | xvi |
| 第一章 緒論 | 1 |
| 1.1 前言 | 1 |
| 1.2 常壓電漿與電噴灑游離質譜法之介紹 | 3 |
| 1.2.1 常壓電漿之介電質放電電漿游離源 | 5 |
| 1.2.2 電噴灑游離源 | 9 |
| 1.3 大氣壓力及熱脫附游離質譜法 | 13 |
| 1.3.1 大氣壓力游離步驟 | 13 |
| 1.3.2 熱脫附游離法文獻回顧 | 17 |
| 1.4 雙游離源整合質譜分析 | 21 |
| 1.4.1 整合型雙游離源 | 22 |
| 1.4.2 同軸型雙游離源 | 22 |

| | |
|----------------------------|-----------|
| 1.5 流體力學數值模擬分析 | 24 |
| 1.6 論文架構..... | 25 |
| 第二章 原理及動機目的 | 26 |
| 2.1 電噴灑游離原理..... | 26 |
| 2.2 電漿游離機制..... | 30 |
| 2.3 計算流體力學數學模型 | 33 |
| 2.3.1 統御方程式..... | 33 |
| 2.3.2 數學模型..... | 33 |
| 2.4 十字對稱型同軸式雙游離源..... | 35 |
| 2.4.1 電漿游離之十字對稱型設計介紹 | 35 |
| 2.5 研究動機與目的..... | 37 |
| 2.5.1 研究動機..... | 37 |
| 2.5.2 研究目的..... | 37 |
| 第三章 研究方法..... | 38 |
| 3.1 數值模型..... | 38 |
| 3.1.1 模型介紹..... | 38 |
| 3.1.2 分析流程介紹..... | 38 |
| 3.1.3 參數測試..... | 40 |
| 3.2 系統架設與實驗設備 | 42 |
| 3.2.1 實驗裝置..... | 42 |
| 3.2.2 實驗系統及檢測流程 | 46 |
| 3.3 實驗藥品與試劑..... | 47 |

| | |
|---------------------------------|-----------|
| 第四章 實驗結果與討論 | 48 |
| 4.1 實驗最佳化參數與流場優化分析 | 48 |
| 4.1.1 實驗數據分析與流場模擬..... | 49 |
| 4.1.2 平衡電噴灑游離源及電漿游離源之偵測訊號 | 55 |
| 4.2 熱脫附探針檢測複方樣本..... | 57 |
| 4.3.1 單電噴灑模式檢測市售感冒糖漿 | 58 |
| 4.3.2 單電漿模式偵測複方中草藥 | 60 |
| 4.3 蔬果農藥殘留檢測 | 61 |
| 4.3.1 雙游離源模式檢測蔬果表皮之農藥殘留..... | 61 |
| 第五章 結論與未來展望 | 65 |
| 5.1 結論 | 65 |
| 5.2 未來展望..... | 67 |
| 參考文獻 | 68 |
| 自述 | 73 |

圖目錄

| | |
|---------------------------------------------|----|
| 圖 1-1 大氣壓力游離技術 | 3 |
| 圖 1-2 電噴灑游離源於質譜偵測過程示意圖 | 4 |
| 圖 1-3 介電質放電結構示意圖 | 6 |
| 圖 1-4 介電質放電電漿游離法架構示意圖 | 7 |
| 圖 1-5 介電質放電氬氣電漿游離源..... | 8 |
| 圖 1-6 LTP 大氣質譜游離源 | 8 |
| 圖 1-7 電噴灑游離過程示意圖 | 10 |
| 圖 1-8 液滴發生庫倫爆炸 | 12 |
| 圖 1-9 游離步驟流程圖 | 13 |
| 圖 1-10 直接式電噴灑探針(DEP)概念示意圖 | 14 |
| 圖 1-11 脫附電噴灑游離法(DESI)示意圖..... | 15 |
| 圖 1-12 直接式大氣壓力化學游離法(DAPCI)示意圖 | 16 |
| 圖 1-13 電噴灑輔助雷射脫附游離法(ELDI)示意圖 | 16 |
| 圖 1-14 熱裂解法結合融合微滴電噴灑游離質譜法裝置示意圖..... | 17 |
| 圖 1-15 大氣壓力熱脫附游離質譜法(APTDI)脫附游離介面示意圖 | 18 |
| 圖 1-16 熱脫附反吹氣流注入式大氣壓力化學游離法裝置圖 | 19 |
| 圖 1-17 大氣壓力熱脫附電噴灑游離法(AP-TD/ESI)其架構示意圖 | 20 |
| 圖 1-18 原子力顯微鏡探針結合熱脫附電噴灑游離質譜法示意圖..... | 20 |
| 圖 1-19 LTP、APCI 與 ESI 游離特性分類 | 21 |
| 圖 1-20 雷射脫附電噴灑與大氣壓力化學游離質譜法架構圖 | 23 |
| 圖 1-21 同軸式雙游離源..... | 23 |
| 圖 1-22 電噴灑游離源流量模擬圖..... | 24 |
| 圖 1-23 論文架構圖..... | 25 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| 圖 3-1 模擬分析流程圖 | 39 |
| 圖 3-2 氦氣流場物理模型 | 40 |
| 圖 3-3 模擬參數測試結果圖 | 41 |
| 圖 3-4 X、Y、Z 軸移動平台示意圖 | 42 |
| 圖 3-5 氦氣專用氣體流量計 | 42 |
| 圖 3-6 對稱型同軸玻璃管及毛細管示意圖 | 43 |
| 圖 3-7 Thermo LCQ Deca XP 離子阱質譜儀 | 44 |
| 圖 3-8 電漿產生模組 | 45 |
| 圖 3-9 熱脫附探針 | 45 |
| 圖 3-10 雙游離源系統之架構示意圖 | 46 |
| 圖 3-11 檢測流程圖 | 46 |
| 圖 4-1 電噴灑電壓對於總離子濃度訊號之影響結果圖 | 49 |
| 圖 4-2 溫度對於不同模式下之訊號影響 | 50 |
| 圖 4-3 模擬與前人擺放位置結果比較 | 51 |
| 圖 4-4 質譜量測流量變化之總離子濃度圖 | 52 |
| 圖 4-5 偏移位置參數對於電漿離子濃度之影響 | 53 |
| 圖 4-6 毛細管伸出長度對於電噴灑總離子濃度之影響 | 54 |
| 圖 4-7 電噴灑、電漿、雙游離源持續五分鐘之訊號圖 | 55 |
| 圖 4-8 加熱線圈纏繞玻璃管 | 56 |
| 圖 4-9 電噴灑噴霧情形 | 56 |
| 圖 4-10 三種模式平衡後之總離子訊號圖 | 56 |
| 圖 4-11 探針取樣方式 | 58 |
| 圖 4-12 感冒糖漿主成分之結構式、分子式及分子量 | 59 |
| 圖 4-13 感冒糖漿於電噴灑模式檢測質譜圖。 | 59 |
| 圖 4-14 中草藥於單電漿模式檢測質譜圖 | 60 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| 圖 4-15 葡萄表皮成分質譜圖 | 62 |
| 圖 4-16 蓮霧表皮成分質譜圖 | 63 |
| 圖 4-17 甜椒表皮成分質譜圖 | 63 |
| 圖 4-18 草莓清洗前後之表皮成分質譜圖 | 64 |
| 圖 5-1 探針溫度控制、電場模擬及商業化同軸式雙游離源示意圖 | 67 |

表目錄

| | |
|-----------------------------|----|
| 表 1-1 常用介電材料及其性質表..... | 6 |
| 表 2-1 常壓電漿與低壓電漿之特性比較..... | 30 |
| 表 3-1 質譜儀量測參數數值..... | 47 |
| 表 5-1 先前裝置與本研究改善其架構之比較..... | 66 |

符號表

| | |
|------------|-------------------------------------|
| amu | 原子質量單位 (Atomic Mass Unit) |
| C | 溶液中的電解質濃度 |
| d | 毛細管尖端與反相電極間距 |
| Da | 原子質量單位 (Dalton) |
| E | 電場強度 |
| eV | 電子伏特 (Electron Volt) |
| G_k | 紊流動能 |
| G_ω | 紊流耗散率 |
| I | 電流 |
| ions | 離子個數 |
| kV | 千伏特 (Kilovolt) |
| m/z | 質荷比 (Mass to Charge Ratio) |
| mol/L, M | 體積莫耳濃度 (Molarity) |
| mg | 毫克 (Milligram) |
| mL | 毫升 (Milliliter) |
| ppm | 百萬分率 (Parts per Million) |
| Q_R | 液滴所攜帶電荷之庫倫數 |
| R_R | 液滴半徑 |
| r_c | 金屬毛細管外半徑 |
| SLM | 每分鐘標準公升 (Standard Liter per Minute) |
| V_c | 施加之電位 |
| V_f | 溶液流速 |
| γ | 溶液之表面張力 |
| δ | 溶液中的導電度 |

| | |
|------------------------------|------------------------------|
| ε_0 | 真空介電常數 |
| λ_m^0 | 溶液中之電解質濃度的莫耳導電度 |
| μL | 微升 (Microliter) |
| Γ_k 、 Γ_ω | 有效擴散率(Effective Diffusivity) |

簡寫表

| | |
|-------|---------------------------------------------------------------------|
| AMS | 大氣壓力質譜法 (Ambient Mass Spectrometry) |
| APCI | 大氣壓力化學游離法 (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) |
| AFM | 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope) |
| CFD | 計算流體力學 (Computational Fluid Dynamics) |
| DAPCI | 直接式大氣壓力化學游離法 (Direct Atmospheric Pressure Chemical Ionization) |
| DART | 即時直接分析法 (Direct Analysis in Real Time) |
| DBD | 介電質放電 (Dielectric Barrier Discharge) |
| DBDI | 介電質放電游離法 (Dielectric Barrier Discharge Ionization) |
| DEP | 直接式電噴灑探針 (Direct Electrospray Probe) |
| DMS | 分差移動光譜 (Differential Mobility Spectrometer) |
| EASI | 音速噴灑游離法 (Easy Ambient Sonic-spray Ionization) |
| EHS | 電流動力學模擬 (Electro-hydrodynamic Simulation) |
| ELDI | 電噴灑輔助雷射脫附游離法 (Electrospray-assisted Laser Desorption Ionization) |
| ESI | 電噴灑游離法 (Electrospray Ionization) |
| FIDI | 場誘導液滴游離法 (Field-induced Droplet Ionization) |
| IMR | 離子-分子反應 (Ion-molecule Reaction) |
| IS | 離子噴灑法 (Ion Spray) |
| LTP | 低溫電漿游離法 (Low-temperature Plasma Ionization) |
| LD | 雷射脫附 (Laser Desorption) |
| MS | 質譜儀 (Mass Spectrometer) |
| PEG | 聚乙二醇 (Polyethylene Glycol) |
| PESI | 探針電噴灑游離法 (Probe Electrospray Ionization) |
| PSI | 紙片電噴灑游離法 (Paper Spray Ionization) |
| TD | 熱脫附 (Thermal Desorption) |
| TIC | 總離子濃度圖 (Total Ion Chromatogram) |

第一章 緒論

1.1 前言

質譜檢測技術是目前化學分析領域中最为精確地的分析技術之一，質譜系統發展的最大優點是能夠快速地檢測，尤其在微量物質定性定量分析更有高解析度及高靈敏度的特性，得以確認待測之未知物分子量，目前也已被應用於不同領域之檢測分析上，例如國土安全方面的炸藥、環境方面的汙染監測、化學合成物的分子鑑定及國人關注的食藥品安全檢測。特別以最貼近我們生活的食品安全問題來說，許多供應食品端的商人為了使食品外觀完整、延長保存期限或是使食品口感更佳，會加入過量的食品添加劑以增進消費者購買意願。人們每天都需要攝取的蔬菜水果，在摘種期間會施給農作物藥劑以防止蟲害以及延長保存時間，這些化學合成劑進到人體內很難被體內消化分解，甚至有可能殘留體內，對人體更是一大負擔，故在食用前的檢測是相當重要的。

早在 1897 年，英國物理學家 Thomson 利用陰極射線管與帶有狹縫的金屬圓柱，驗證帶電粒子受電場影響而偏轉的特性。實驗中觀察到射線確實因電場而偏折，發現此現象後，他將氬離子引入通道，觀察到有不同軌跡之拋物線，證實物質有不同質量組成，成功地利用電子受磁力與庫倫力影響而偏轉，將產生之偏折角度由向心力公式推導出質荷比(Mass to Charge ratio, m/z)，造成當時科學界的轟動，也使他在 1906 年獲得諾貝爾物理獎。在 1943 年，Consolidated Engineering Corporation 為第一家提供商業化之質譜儀的公司，1950 年代開始有更多的學者投入質譜儀器上的研發，1960 年代質譜檢測成為一項檢驗揮發性有機化合物的標準分析技術，然而因為多數生物分子具有非揮發性及非熱穩定性，使當時的游離技術檢測受到限制，在電噴灑游離源的發展後，此種較不易破壞樣本的軟性游離源解決了樣本不穩定問題，以致越來越多研究發展軟性游離。近三十幾年來，更積極開發大氣壓力質譜法(Ambient Mass Spectrometry, AMS)，此方法可以在大

氣壓力環境下，直接對樣品進行分析之質譜技術，強調不需要經過樣品的前處理或只要簡單的前處理，並且分析時間短，更可快速更換待測樣本。然而，目前仍有許多新式大氣壓力游離技術正在開發中。

依照儀器內部檢測構造，質譜法分析步驟可分成五大部份：

- (1) **樣本進樣系統(Sample Inlet)**：待測樣本經由層析分離、萃取、純化等等之前處理步驟，再進入游離源部分進行游離。
- (2) **離子化法(Ionization Method)**：待測分析物在真空中或大氣環境中，利用各種不同游離方式使其帶電荷，形成分析物離子。
- (3) **質量分析器(Mass Analyzer)**：帶有電荷的分析物離子因有不同質荷比，利用電場或磁場的作用，使離子篩選或分離出來。
- (4) **偵測器(Detector)**：感應離子之電流訊號，轉換至資料處理系統，電子倍增管和法拉第杯皆為較常見的離子偵測器。
- (5) **資料處理系統(Data System)**：由偵測器所獲得之結果，經軟體處理運算並轉換為質譜圖。

目前的質譜分析技術發展得相當快速，在游離源、質量分析器以及真空系統，都有相當多的發展空間。在游離源開發階段中，需有大量的特性參數收集，至今已有少數學者將計算流體力學法(Computational Fluid Dynamics, CFD)應用於質譜方面研究。數值模擬的方式可以減少實作失敗的機率，彌補實作不足之處，或使數據更具有說服力，運用模擬的方式已成為目前開發新產品有利的工具之一，故本實驗將使用 CFD 模擬常壓電漿游離源之氣體流場，改善及優化此架構量測待測物的方式，提高檢測能力。

1.2 常壓電漿與電噴灑游離質譜法之介紹

隨著大氣壓力游離法的快速發展，使檢測樣品可直接在大氣壓力環境下被游離，質譜分析儀乃利用分子形成帶電離子，先經過前端游離的步驟將分析物形成離子。在 1970 年代，學者 Horning 與他的團隊發展大氣壓力化學游離法 (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI)，此為環境游離方式。而在 2004 年，學者 Cooks 提出脫附電噴灑游離法[1]，此新穎的游離概念，繼電噴灑游離法發展後，使質譜游離源之發展再次被帶入一個新的紀元，隨後也產生大氣游離質譜技術(Ambient Ionization Mass Spectrometry)[2, 3]，分析物已不必在以往的真空環境中游離，故具有樣品簡單、快速且容易更換等優點。該方法強調不需經過樣品前處理步驟，即可快速、直接地進行樣本質譜分析，檢測樣本也不再局限於液相形態，利用不同的脫附方式，如高速氣流、加熱、雷射等，以氣相、液相及氣相之形態做質譜偵測，使檢測時間更為縮短及方便。現階段已發展多種游離方式[4]，以圖 1-1 整理分類，游離源皆以大氣壓力化學游離法(APCI)與電噴灑游離法(Electrospray Ionization, ESI)為核心做延伸發展，而本研究利用大氣壓力游離技術中，將 APCI 中的 DBDI 及 ESI 游離法之結合作為研究主軸，下節將於此二項游離源做詳細介紹。

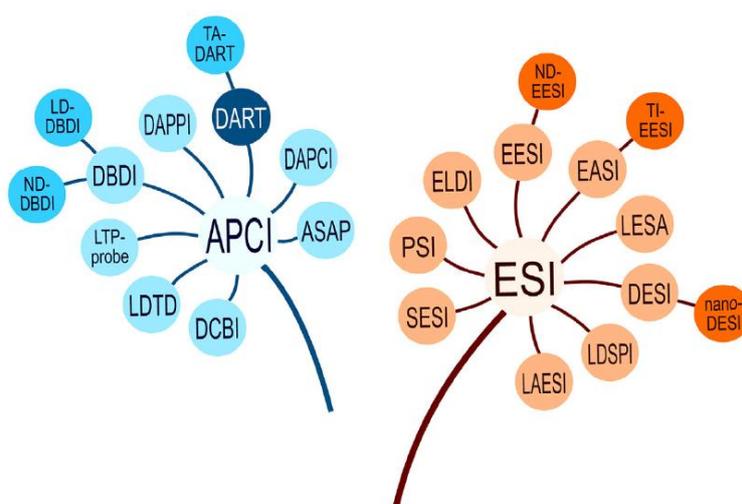


圖 1-1 大氣壓力游離技術[4]。

以下介紹質譜偵測過程，圖 1-2 示意圖以電噴灑游離源之設計為例，由管口 (Nozzle) 吸取進入真空狀態的離子，經漏斗狀溢流口 (Skimmer)，進入兩聚焦鏡頭 (Lenses) 與八極柱 (Octopole)，使離子聚焦於分析器中，在此質量分析器以離子阱 (Ion trap) 為例，其利用三維的電場將離子限制住，再改變電場以區分不同質荷比的離子並一個個從離子阱中射出，最後做訊號偵測 (Detector) 並轉換為質譜圖。

偵測過程亦須具備以下條件：

(一) 從溶液中的離子形成氣相離子：穩定與最佳化電噴灑之裝置，若是高流速的溶液液滴，需使用霧化氣體幫助溶劑揮發。

(二) 從大氣壓下轉換氣相離子至真空：離子進入質譜入口 (Nozzle)，此部分的不鏽鋼毛細管需加熱，乾燥氣體並幫助去溶劑。而因真空幫浦地吸取，故須限制質譜入口孔徑大小，離子通過此階段即進入真空狀態，且在此階段的減壓轉換，會損失四到五個數量級的總離子數。

(三) 使離子束以最大電流與最小動能分布：利用電子擴散原理、常數速度及高電場分布作為偵測基礎方法。

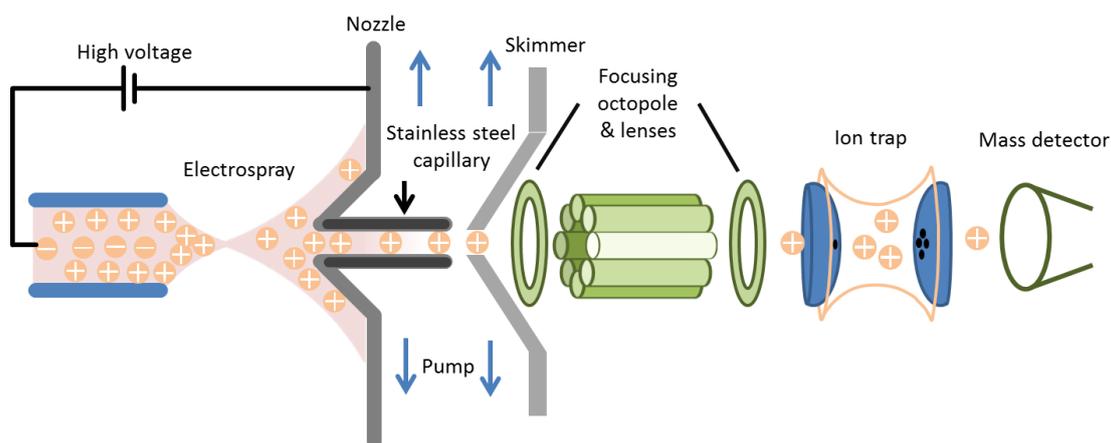


圖 1-2 電噴灑游離源於質譜偵測過程示意圖。

1.2.1 常壓電漿之介電質放電電漿游離源

當一空間內電極間的氣體電場強度超過臨界值，氣體放電現象稱為電漿，常壓電漿顧名思義為在大氣壓下可產生之氣體放電現象，可省去傳統需低壓下操作之設備。依據不同的放電時間、電流、電壓大小會產生不同電漿放電機制，例如金屬以低電流直接放電之噴射式電漿(Plasma Jet)、電極以高壓並在其中加入絕緣材質之介電質放電(Dielectric Barrier Discharge, DBD)、以非均勻的電極結構產生之電暈放電(Corona Discharge)、以高電流產生之高溫電漿炬(Plasma Torch)，因為產生常壓電漿過程中，電子、中性分子或是活性物種在大氣壓下有較大的碰撞機會，二次電子及其系列反應將會產生電子並累積在電極間，形成電子突崩(Electron Avalanche)，即形成有較高破壞性的電弧放電(Arc Discharge)，但若改為介電材質產生電漿，可以分散電子團累積，避免產生電弧。

介電質放電電漿(Dielectric Barrier Discharge Plasma)[5]架構最早發展在 1857 年，由德國學者 Ernst Werner von Siemens 所提出，他將主要由電極-介電層-電極的三明治結構，作為形成臭氧的放電反應器，而物質之介電常數代表物質內部電荷對於外加電場的反應程度，介電質可以為固體、液體或是氣體，目前常用之介電材料陶瓷、玻璃、塑膠...等的固體材料，如表一所示。而當介電材質達到崩潰電壓時，亦即材質有足夠的介電強度，電荷在介電層表面累積到一定量後，與接地電極產生電位差，此絕緣材料會進行放電，同時此放電能量足以將電極間氣體崩潰，因而產生電漿。其架構如圖 1-3 所示，電極通以高頻、高壓電，包覆介電層，即產生輝光放電或絲狀微放電，但由於需透過高介電強度的介電質，故需給予較高的生成電壓，而介電層限制在氣體空間中的電荷流動密度，因此可產生穩定的低溫電漿且帶著大量的高能電子。

放電的氣體溫度接近於室溫，屬於冷電漿形式，故稱為低溫電漿。介電質放電一直以來都受到注意，此放電可大量活化及分解氣體，工業應用包括產生臭氧、汙染物控制、表面處理、高功率二氧化碳雷射、平面大面積電漿顯示器...等。

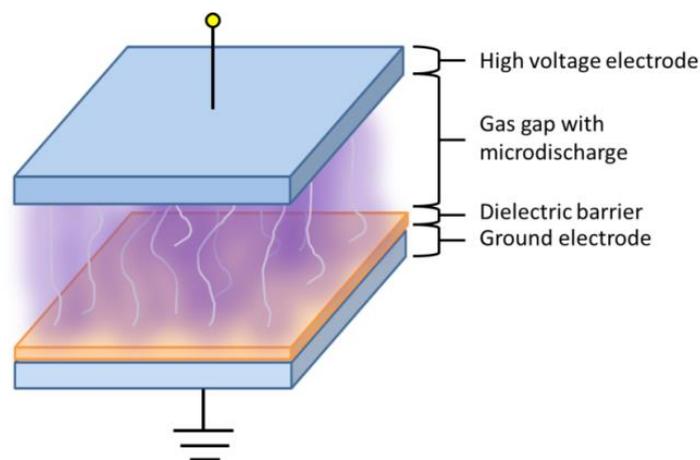


圖 1-3 介電質放電結構示意圖。

表 1-1 常用介電材料及其性質表。

| 物質名稱 | 介電常數 | 介電強度(10^6 V/m) |
|------|---------|-------------------|
| 空氣 | 1.00059 | 3 |
| 紙 | 3.7 | 16 |
| 玻璃 | 4 - 6 | 9 |
| 石蠟 | 2.3 | 11 |
| 橡膠 | 2 - 3.5 | 30 |
| 雲母 | 6 | 150 |
| 水 | 80 | - |

在質譜應用方面，目前已發展許多以電漿作為基礎的游離源[6,7]，其游離過程將取決於以下三種條件，第一為放電氣體的極性，第二為質子親和力，第三為分析物的種類，而本節所介紹的 DBDI 是屬於軟性游離，但一些在游離源內的碎片會因電漿內的電子或亞穩態電漿撞擊而產生。此游離過程更是複雜，牽涉到好幾種機制，像是快速原子轟擊、電子電離、電子轉移，將在第 2.2 章節中做詳細說明。以下將針對 DBD 電漿游離源之裝置架構做介紹：

(一) 介電質放電游離法(Dielectric Barrier Discharge Ionization, DBDI)

此項游離技術在 2007 年由 Na 等人[8]首次發表利用介電質放電作為大氣壓力游離源，其架構如圖 1-4 所示，以長度 20 mm 中空內徑 0.2 mm 不銹鋼針作為放電電極，以 12 - 48 m/s 流速通入氦氣或其他惰性氣體，另由尺寸 25 mm×75 mm 銅片作為接地電極，兩電極間放置一尺寸為 25.4 mm×76.2 mm×1.2 mm 玻璃片伸入兩電極間，固定在接地銅片上。此玻璃層作為介電質材質與分析物基板，針尖與玻璃基板距離為 5 - 10 mm，架構固定在三向移動臺，可由樣本位置移動，當施加 20.3 kHz，3500 - 4500 V 的交流電壓時，穩定的介電質放電電漿將於兩電極間生成，並且被用來脫附及游離玻璃平板上的分析物。

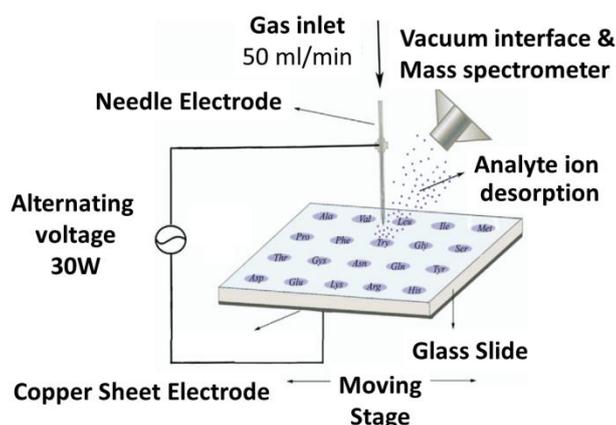


圖 1-4 介電質放電電漿游離法架構示意圖[8]。

另一同名為介電質放電游離法於 2009 年，由學者 Hayen 等人[9]所提出，圖 1-5(A)為電漿延伸至錐體外情況，圖 1-5(B)為裝置裡的電漿，內部有一長度為 3 cm 的玻璃毛細管與內徑為 500 μm 外徑為 1.2 mm 的電極環，兩電極環間距為 12 mm，距毛細管底端為 2 mm，管內通入氦氣 150 mL/min，並施加 5 kV，35 kHz 週期性正向高壓脈衝於鐵氟龍管內，鐵氟龍管可防止電極與毛細管間直接放電，並利用 O 型環固定。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，也因 DBDI 類似於 APCI 可視為軟性游離源，質譜圖的離子碎片也較少。此架構亦為本研究主題之直線型電漿裝置原型。



圖 1-5 介電質放電氮氣電漿游離源[9]。

(二) 低溫電漿游離法(Low-temperature Plasma Ionization, LTP)

低溫電漿探針(Low-temperature Plasma Probe)於 2008 年，由 Cooks 團隊所發表[10-13]，其架構組成如圖 1-6(A)所示，介電阻擋層材料為外徑 6.35 mm、內徑 3.75 mm 之玻璃管，通入流量為 0.4 SLM 之氮氣、氫氣、氬氣或空氣等氣體，外部纏繞銅箔膠帶作為電極，內部同軸中心接地電極為直徑 1.57 mm 之不銹鋼，在外部電極與接地電極之間供給電壓 2.5 - 5 kV 與 2 - 5 kHz 頻率，產生介電質放電，放電電極總功率小於 3 W。電漿火焰溫度約 30°C，故取名為低溫電漿探針。此高壓電極與直接放電區隔離，故可避免樣本受到電擊，電漿火炬延伸的長度，可藉調整中心電極位置，減少外部電極重疊，以致中心管軸的電場增加。電漿低溫的特性亦可降低表面加熱會造成樣本損害的可能性，如圖 1-6(B)所示，直接用於皮膚表面檢測。除了可以用於氣體的分析[14]，也能對於固態及液態的樣品進行脫附游離。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。

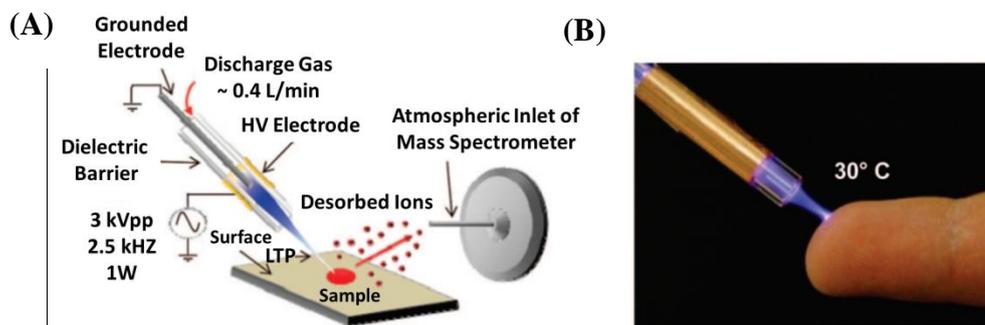


圖 1-6 LTP 大氣質譜游離源[10]。

1.2.2 電噴灑游離源

最早發現電噴灑現象是在 1914 年，由學者 Zeleny 觀察於帶電液滴之毛細管尾端行為[15]，並將電噴灑帶電液體表面行為以圖像記錄[16]，爾後應用於工業用途，燃油霧化點火系統，高電壓噴漆。而在質譜檢測與電噴灑連接的研究，於 1968 年，由學者 Dole 將溶菌酶、玉米胚等大分子游離帶電[17, 18]，但當時僅運用法拉第杯(Faraday Cup)量測電流。

然而，首位將電噴灑應用於質譜分析，學者 Fenn 與 Yamashita 將電噴灑游離法，以四極柱式分析器之質譜儀做檢測，成功得到待測分子質譜圖[19]，往後研究團隊應用多種待測物質，例如蛋白質分子、聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG)等，成功於質譜分析圖譜上得到帶有多價正電荷之離子訊號，在此應用後，電噴灑游離源即受到醫學、化學分析研究領域的高度重視。

此後也越來越多學者投入探討電噴灑模型、游離機制...等，而為了得到更小及更均勻的電噴灑霧化液滴，許多學者提出改善方式來增加電噴灑系統的游離效率，對於離子偵測極限與靈敏度有顯著的幫助。首先，在 1987 年，學者 Bruins 等人提出離子噴灑法(Ion Spray, IS)[20]，此裝置由原先電噴灑毛細管外圈再套上一較大管徑之毛細管，兩者管徑呈同心圓狀，並在外圈毛細管通以輔助氣流以加快液滴中的溶劑揮發速度，提高霧化效果。1992 年，學者 Whal 等人發現，若使用電噴灑毛細管縮小至 5 μm 之內徑，可提高靈敏度並得到穩定的分析物訊號[21, 22]。爾後由學者 Wilm 與 Mann 分別於 1994 年[23] 及 1996 年[24] 所發表，利用拉尖的毛細管噴嘴開口進行電噴灑，該毛細管口直徑小於 1 μm ，使形成更小帶電液滴，並降低流速至 nL/min，此新電噴灑技術稱之為奈流電噴灑游離法(Nanospray Ion Source)，此游離步驟只需少量的氣體，即可改善去溶劑之效率，也可有效的減少帶電液珠(Charged Droplets)、團簇(Clusters)和殘離粒子(Residual Particle)...等等的背景訊號干擾，且此方式可提供較短之進樣距離，達到最佳的離子傳送，此篇文獻亦指出，奈流電噴灑游離法有接近 100%的游離效能。在高

電場下所形成的泰勒錐(Taylor Cone)，其長度會隨電場強度變大而縮短，當施加比正常電噴灑現象所需的高壓為高時，可以發現由 Taylor Cone 周圍會同時產生 4 - 6 個不同方向的電噴灑(Multispray)，電噴灑通常保持在 0.1 - 1 nA 的電流，若在繼續加高電場電壓時，將在毛細管尖端和電極板之間產生高壓放電的現象。

電噴灑離子生成機制[25]乃利用電能，使中性化合物也可以透過質子化或陽離子化，在溶液或氣相被轉換為離子形式，幫助離子從液體轉為氣相離子，溶液中的離子物質可因此而增加質譜檢測濃度，電荷液滴在電噴灑尖端出口生成，傳遞壓力及電位梯度傳向質譜分析區，藉由蒸發溶劑，減少液滴尺寸，使減少液滴半徑，增加表面電荷密度，最後，電場帶電液滴達到臨界點，動能和能量使液滴表面的離子可以噴射至氣相。主要由針筒置於溶液推送裝置(Syringe Pump)、玻璃或細金屬毛細管，以緩慢流速約 1 - 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 之速度推送至毛細管，毛細管前端將形成帶有表面張力限制的半圓液滴，當屬毛細管施加約 2.5 - 6 kV 之高壓電，液滴中的正負電荷將依電場方向行進，正電荷往電場接地方向累積聚集，負電荷往毛細管內移動，緩慢流動的微量液體會以微小的帶電液滴噴灑出去，帶電液滴生成的過程通常稱之為離子分離機構(Ion Separation Mechanism)，離子形成如圖 1-7 所示，過程分為：(1)帶電液滴生成，(2)溶劑反覆揮發，(3)氣相離子形成。

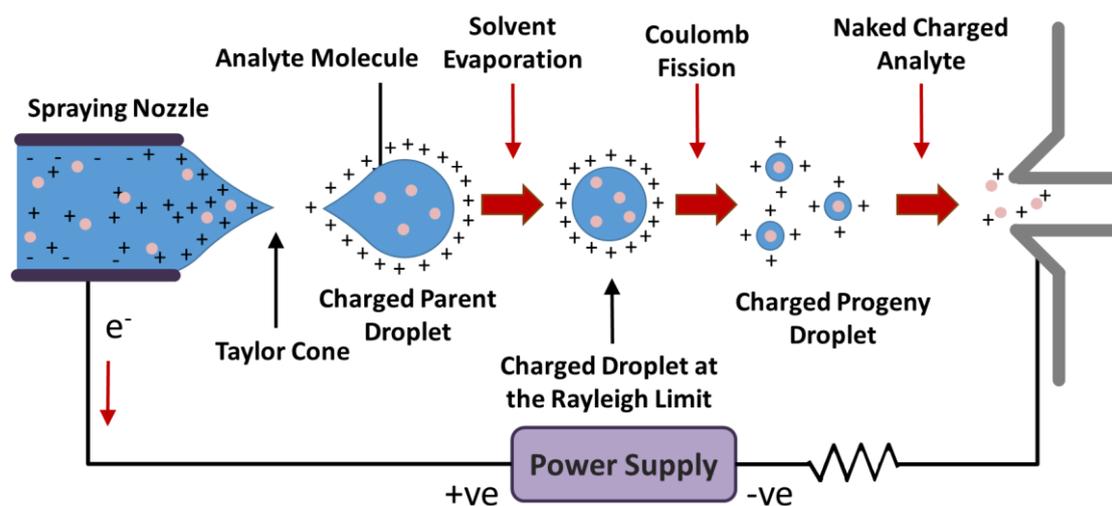


圖 1-7 電噴灑游離過程示意圖。

(1) 帶電液滴生成

首先樣本溶液經由毛細管形成約 10^6 V/m 的高電場，從液體尖端拉出正電荷，前端變形成錐狀，此錐體稱為泰勒錐[26]，液滴中的電荷會以最小的電勢能，等間距分布在表面，在此穩定的液體錐中，存在著表面張力與電場的競爭，屬於高度湍流區。而當靜電斥力變得比表面張力強時，微小的帶電液滴會離開液滴表面，生成液滴在低流速下約 1 - 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，形成狹窄分布且半徑約為 1.5 μm 的液滴[27]。圖 1-8(A)為生成後的液滴與其霧化過程示意圖，通過周圍氣體至相對應的電極，在毛細管端比接地電極累積較多帶正電荷液滴，而液滴之電荷極性，取決於高壓電與接地電極的設計，若給予反相電極，則會生成帶負電荷的液滴。

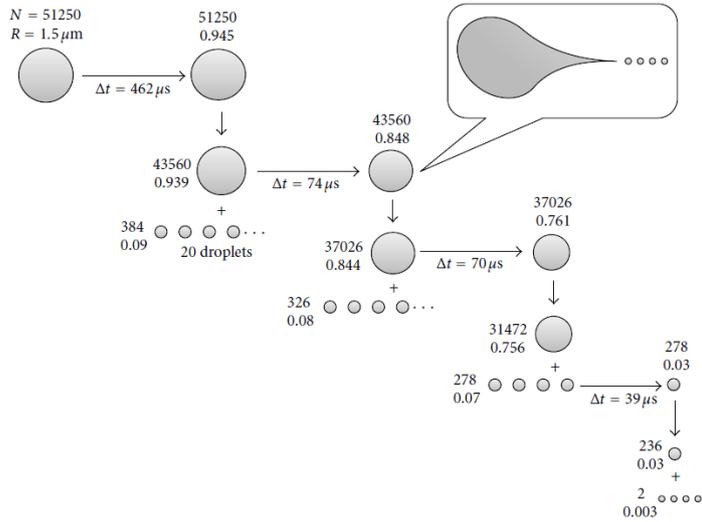
(2) 溶劑反覆揮發

液滴離開泰勒錐表面後，其當中的溶劑將揮發達到雷利極限(Rayleigh Limit)時，即表面張力不能抵抗庫倫斥力，此時將發生庫倫爆炸。圖 1-8(B)描述了初始液滴至氣相離子的過程，觀察到從飛行中的微液滴，從扁圓形發展成扁平狀，並且彈性震動造成初始液滴發射出尾巴。因此，液滴表面的電荷密度不均勻，但電荷密度在此高曲率中明顯增加，約在達到雷利極限 80%時發生裂變，初始液滴會分解成更微小的子液滴，此裂變行為也從實驗證實[28,29]，發射出的液體從母液滴保持約 2% 質量及 15% 電荷，故此微小的子液滴比未爆裂前的初始液滴更小許多，且帶有更高的荷質比。

(3) 氣相離子形成

當溶劑的揮發與庫倫爆炸不斷循環地發生，產生越來越小的子液滴，直至液滴電荷分析物形成氣相離子。且此分裂過程大約只需要約幾百個 μs 的時間。

(A)



(B)

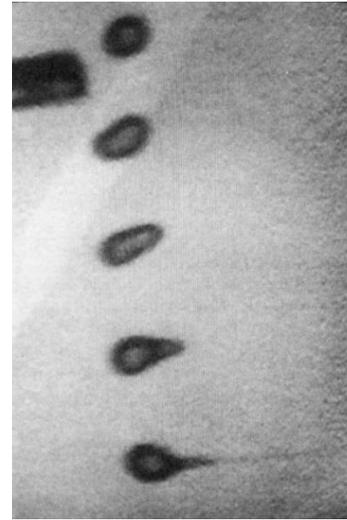


圖 1-8 液滴發生庫倫爆炸。(A)液滴分裂至氣相離子[27]，(B)裂變過程[29]。

1.3 大氣壓力及熱脫附游離質譜法

1.3.1 大氣壓力游離步驟

在 2011 年，學者 Huang 等人[30]依游離過程的不同，將大氣壓力游離質譜法分為的游離方式分為以下三類。其游離過程如 1-9 流程圖(A)、(B)、(C)分別敘述藉由不同游離源技術之結合，可應用於不同特性之樣品上，其中包含了固態、液態以及氣態樣品、並且可游離不同極性範圍及不同質量分佈範圍之樣品。第一類樣本溶液直接由高電場誘導，產生分析物離子的直接式游離法；第二類為直接脫附游離法，以帶電物質直接轟擊樣本表面，使樣本表面分析物形成離子；第三類為將樣本先霧化或氣化形成分析物質，再經由帶電離子將樣本游離，以下將於三種游離源及其游離方式做詳細介紹。

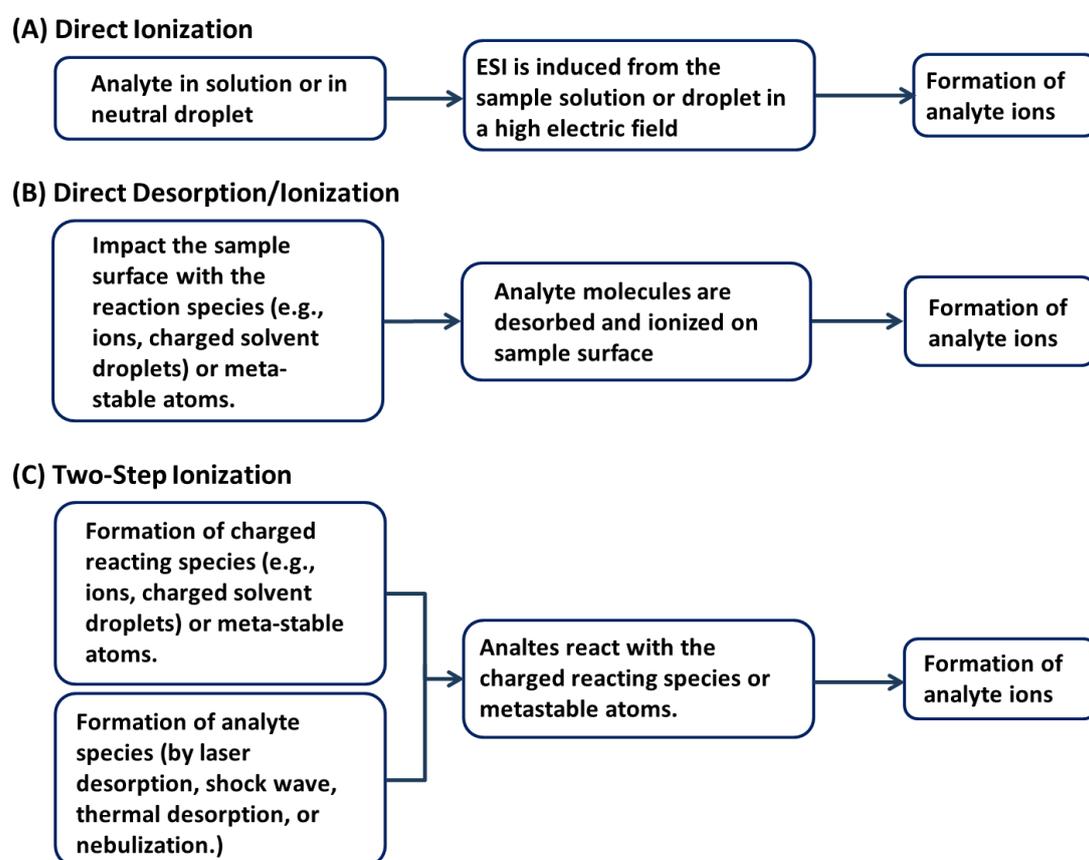


圖 1-9 游離步驟流程圖。

(一) 直接式游離法：

直接式游離法(Direct Ionization)在溶液或中性液滴的分析物，直接經由高電場誘導產生電噴灑形成分析物離子，對於生物分子及較小有機化合物之分析物有良好的游離效能，傳統電噴灑須利用毛細管傳導小流量的樣本溶液，故需仔細清潔及事先過濾樣品溶液，對於分析微量的樣本時，因容量不足以過濾，或因過濾降低了偵測靈敏度，對於如此不便的樣本處理，而發展了幾項專用於微量樣本的方法，一些不需經由毛細管，可直接從樣本溶液產生電噴灑的游離方式，如圖 1-10 所示。在 1999 年發展出直接式電噴灑探針(Direct Electrospray Probe, DEP)的概念[31]。另外，探針電噴灑游離法(Probe Electrospray Ionization, PESI)以材料之尖端作為電噴灑探針。然而非金屬材料亦可當作電噴灑探針，例如以紙片尖端作為探針的紙片電噴灑游離法(Paper Spray Ionization, PSI)，以樹葉尖端作為探針的葉片電噴灑(Leaf Spray Ionization, LSI)及運用牙籤作為探針的竹筆尖電噴灑(Wooden Tooth Pick Spray)，而另一種直接從微液滴誘導電噴灑的技術，包括液滴電噴灑游離法(Droplet Electrospray Ionization, Droplet ESI)、場誘導液滴游離法(Field-induced Droplet Ionization, FIDI)。

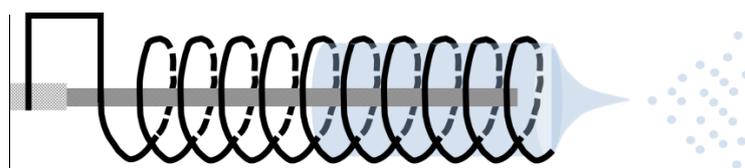


圖 1-10 直接式電噴灑探針(DEP)概念示意圖。

(二) 直接脫附游離法

直接脫附游離(Direct Desorption Ionization)之概念是在大氣壓力環境下，以不同的帶電物質或是光子，對於中性或是帶電物種之樣本表面直接做撞擊，而快速形成分析物離子。此方式可利用以下四項，作為衝擊樣本表面之物質：(1)電噴灑生成之帶電溶劑液滴，(2)聲波噴霧游離所形成之雙極性溶劑液滴，(3)單電

荷溶劑離子或是 APCI 所生成之亞穩態原子，(4)雷射所激發之光子。例如以電噴灑為基礎的直接脫附游離源，如圖 1-11 所示，脫附電噴灑游離法(Desorption Electrospray Ionization, DESI)[1]是先以電噴灑游離產生帶電荷的溶劑液滴，並利用高速氣流將液滴夾帶向樣品表面，液滴在衝擊樣本及反濺之過程，脫附游離樣品表面的分析物，形成分析物離子。此外，類似 DESI 的音速噴灑游離法(Easy Ambient Sonic-spray Ionization, EASI)[32]，當夾帶 3.0 SLM 之氣體的氣流約等於一個馬赫數(Mach)，即等於一個音速，故以此命名。

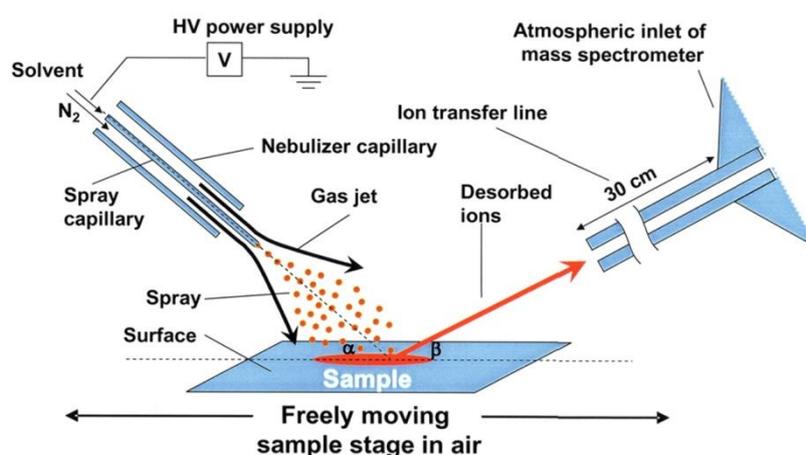


圖 1-11 脫附電噴灑游離法(DESI)示意圖[1]。

以大氣壓力化學游離法為基礎的脫附游離技術可再細分為電暈放電及電漿兩類，例如直接式大氣壓力化學游離法(Direct Atmospheric Pressure Chemical Ionization, DAPCI)[33]，如圖 1-12 所示。此方法是在針尖施加直流高電壓，使其揮發性的有機溶劑及水分子游離，形成帶電荷反應物種，此帶有電荷離子和分析物進行離子-分子反應(Ion-molecule Reaction, IMR)產生分析物離子。而使用電漿所生成的高能分子或帶電荷物種，對分析物進行游離的方式，例如 DART、DBDI 及 LTP 等游離源，此部分游離源在上節 1.2.1 中已做詳細介紹，其電漿產生的方式主要是在系統中導入惰性氣體，再以氣體在高壓電極區間時形成之電漿，直接衝擊樣品表面，脫附游離樣品表面之小分子化合物。

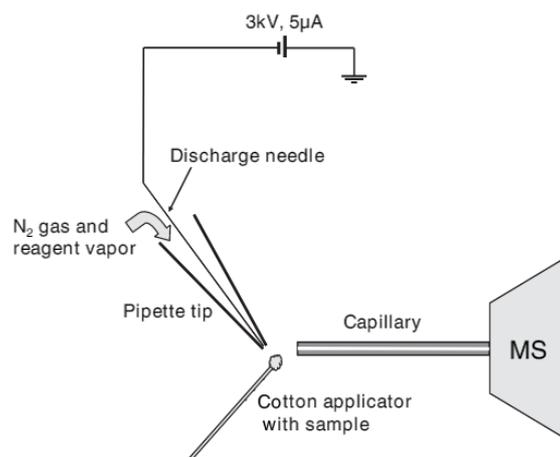


圖 1-12 直接式大氣壓力化學游離法(DAPCI)示意圖[33]。

(三) 兩階段式游離法

兩階段式游離法(Two-step Ionization)之概念是分為獨立的兩步驟游離，先從大氣游離源之方式，產生與轉移中性分析物，分析物與電荷或亞穩態物質反應。第一階段為透過雷射脫附、雷射剝蝕、熱蒸發、熱脫附或震波等方式，從液體或固體樣本中，霧化或氣化而生成分析物質，第二階段再使分析物質，透過電噴灑游離、大氣壓力化學游離或光子游離中的帶電溶劑物質或亞穩態原子，形成分析離子。例如電噴灑輔助雷射脫附游離法(Electrospray-assisted Laser Desorption Ionization, ELDI)[34]，如圖 1-13 所示，此游離法將雷射脫附與電噴灑游離結合在一起。以雷射光束衝擊樣本表面，再以電噴灑使脫附之物質游離，以 APCI 作為樣本游離的 LD-APCI 等等的游離方式。

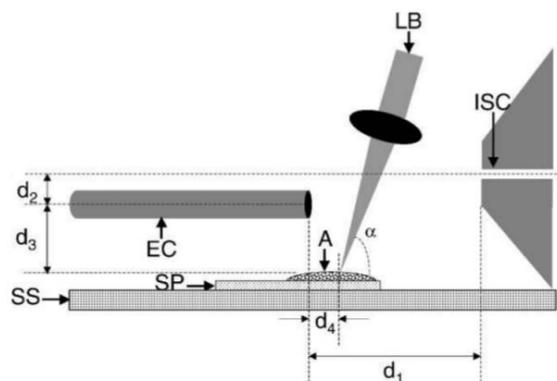


圖 1-13 電噴灑輔助雷射脫附游離法(ELDI)示意圖[34]。

1.3.2 熱脫附游離法文獻回顧

以下特別針對熱脫附(Thermal Desorption, TD)游離步驟作介紹，此類的脫附方式應用於複雜的基質、組織、藥錠及生物流體中之目標物的分析，其即是利用高溫熱脫附的原理，將脫附物氣化分析後，利用後游離源之技術將分析物游離，再進入質譜內做偵測。然而，熱脫附游離之技術多為兩段式游離法。

學者 Hong 等人[35]發表於 2000 年，利用高溫熱脫附結合多管道電噴灑游離，2005 年使用熱裂解法結合融合微滴電噴灑游離質譜法(Electrospray Assisted - Pyrolysis / Mass Spectrometry, ESA-Py/MS) [36]，如圖 1-14 所示，鋁紙包裹樣品後，置於熱裂解用之石英管裝置內，由裝置的高溫度將分析物以熱脫附，再藉由氮氣氣體吹送將分析物送至電噴灑游離反應室，進行游離做質譜偵測，利用高分子聚合物於高溫將產生熱裂解之特性，觀察分析物在高溫下之裂解反應程度，此分析技術也應用於土壤腐植質、原油分析和琥珀[37]。

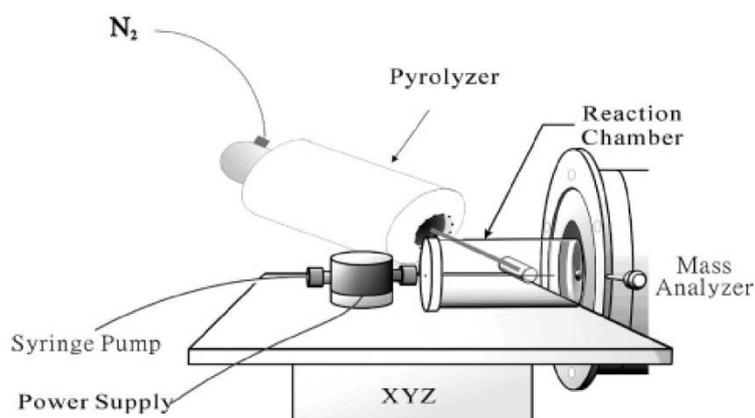


圖 1-14 熱裂解法結合融合微滴電噴灑游離質譜法裝置示意圖[36]。

學者 Chen 等人[38]在大氣壓力下加熱有機鹽，其將與分析物結合產生有機離子，並觀察此類離子在環境中的反應，其裝置如圖 1-15 所示。實驗操作時，加熱的氮氣管內放置鹽類，使鹽類因高溫氣化產生帶正負電之離子，藉由高溫高速氣體的夾帶，衝擊分析物表面，使分析物因氣體高溫熱脫附並與有機鹽類離子結合，形成分析物離子。

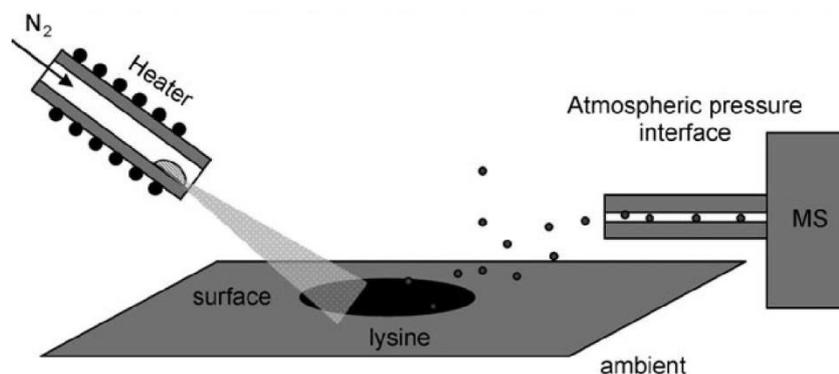


圖 1-15 大氣壓力熱脫附游離質譜法(APTDI)脫附游離介面示意圖[38]。

圖 1-16 為學者 Inoue 在 2009 年時，結合熱脫附與反吹氣流注入式大氣壓力化學游離法(Counter-flow Introduction Atmospheric Pressure Chemical Ionization, CFI-APCI) [39]。其方法將液體樣本過濾於玻璃微纖維濾紙上，或是輕擦樣本表面取得分析物，接著置於金屬塊夾層中，利用金屬塊加熱至 250°C，使分析物熱脫附，藉由氣體幫浦的吸取，將已熱脫附的中性分析物帶至游離區，而游離區為一施加電壓 4.0 kV 之尖針電極與接地電極，氣流與電場間的方向相反，即形成反吹入式氣流，並透過靜電離子與透鏡聚焦，使帶電分析物進入質譜做偵測，此方式已用於毒品、禁藥的檢測。

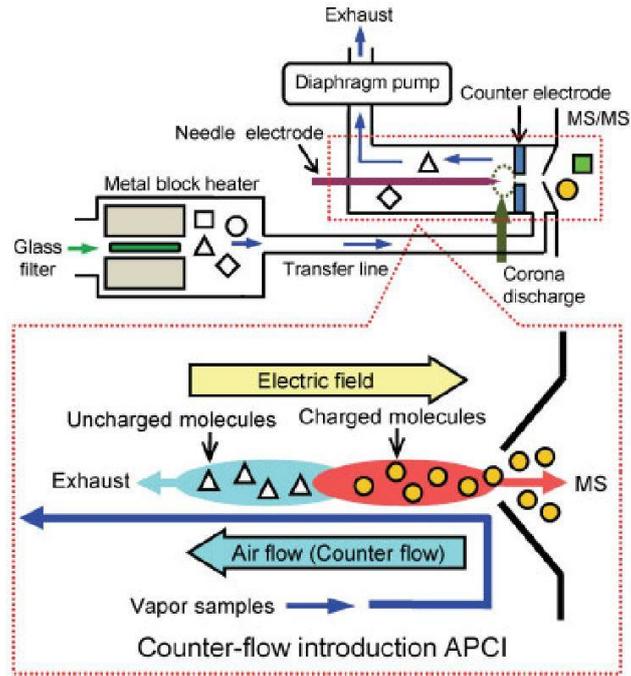


圖 1-16 熱脫附反吹氣流注入式大氣壓力化學游離法裝置圖[39]。

2010年，學者 Basile 等人[40]發表大氣壓力熱脫附電噴灑游離法(Atmospheric Pressure-Thermal Desorption/Electrospray Ionization, AP-TD/ESI)，此方式為熱脫附與電噴灑游離方式結合，裝置示意圖如圖 1-17 所示。實驗需先將樣本置入玻璃管底部，並在管外圍纏繞加熱線圈後，玻璃管的加熱溫度將使樣本脫附氣化向上移動，接著分析物與有氣流輔助的電噴灑裝置出口交互作用，中性分析物將溶於電噴灑帶電液滴，形成分析物離子。並可以控制加熱線圈的溫度，觀察粉狀物質中之孢子細菌其成分吡啶二羧酸(Dipicolinic Acid, DPA)，因溫度而裂解的變化。

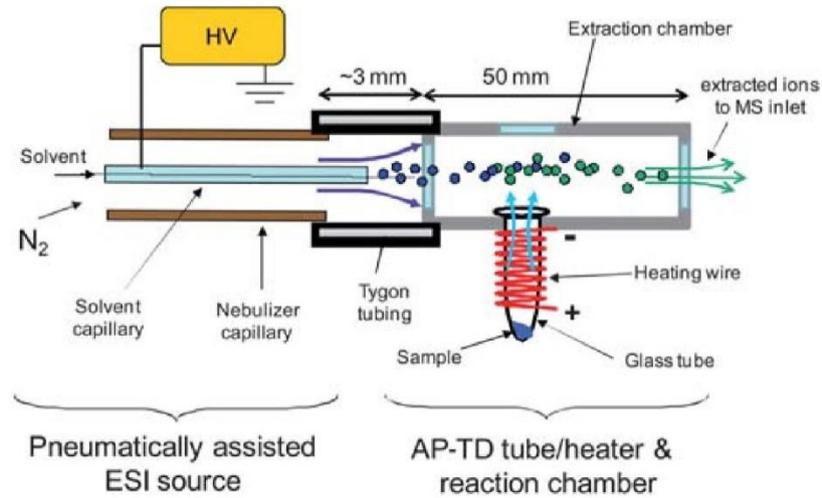


圖 1-17 大氣壓力熱脫附電噴灑游離法(AP-TD/ESI)其架構示意圖[40]。

學者 Ovchinnikova 等人[41]利用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)中,尖端為直徑 30 nm 的奈米熱分析(Nanothermal Analysis, Nano-TA)探針,結合熱脫附電噴灑游離質譜法(AP-TD/ESI),如圖 1-18 所示。操作時,將探針先加熱至 350°C,再做分析物表面之薄膜採樣,而受熱脫附之分析物,經由內徑 0.84 mm 的不銹鋼毛細管,利用質譜入口真空直接吸取而作傳輸,另外,電噴灑溶劑於質譜入口之 Y 型設計通道,與分析物結合進入質譜分析,使用 AFM,故可特別用於薄膜上不同深度之成分分析。

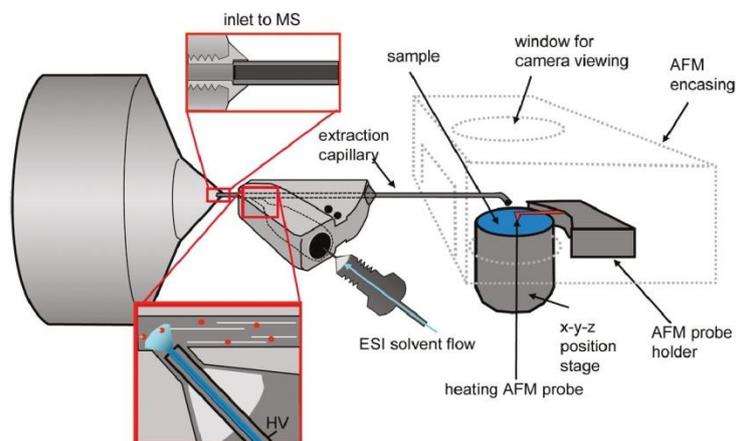


圖 1-18 原子力顯微鏡探針結合熱脫附電噴灑游離質譜法示意圖[41]。

1.4 雙游離源整合質譜分析

質譜游離源為第 1.2 節所提及的兩大核心游離方式，ESI 以及 APCI，然而因兩者形成分析物離子的方式不同，更有許多研究提出，將兩者的游離性能做比較 [42-44]，研究結果顯示，ESI 涵蓋分子量的範圍非常地廣，從低至高分子的分析物都適合以 ESI 方式游離檢測，但受限於物質的極性，弱極性或非極性之分子就必須使用 APCI 游離，且 APCI 只能對於小分子做游離。其中，學者 Albert 和 Engelhard[45]比較與本研究相同的介電質放電電漿，其中的 LTP 與 ESI 以及 APCI 的相對游離效率(Relative Ionization Efficiencies, RIE)，文獻中顯示 LTP 在游離較低極性的化合物上，例如多環芳烴、酰亞胺，相較於 APCI 與 ESI 有顯著的優勢，雖然 LTP 受限於小分子量，但能夠游離更多非極性化合物，其游離範圍如圖 1-19 所示。而為了延伸檢測範圍，近年來在質譜儀的發展出越來越多整合型游離源，目的在於擴大檢測分析物範圍以及提高待測物之靈敏度及準確性，下節為將游離源做整合的研究介紹。

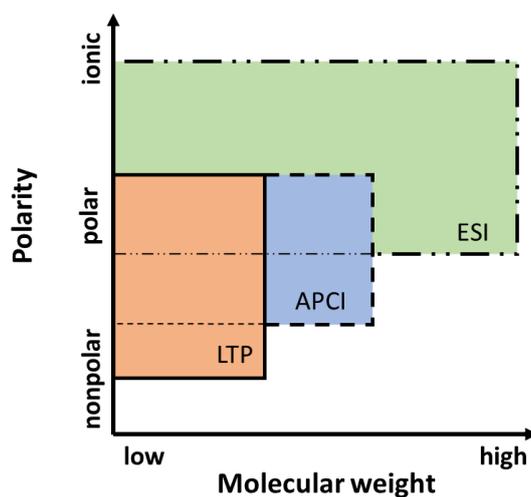


圖 1-19 LTP、APCI 與 ESI 游離特性分類。

1.4.1 整合型雙游離源

目前現有的整合型雙游離源，是將市售商業化質譜儀做結合或改良，學者 Smith 等人[46]在 2007 年發表基質輔助雷射脫附游離與電噴灑游離線性離子阱 (MALDI-LIT-ESI)，在已商業化的 MALDI-LIT 加入 ESI，說明若兩種不同極性之游離源結合，以其中一項游離源的離子強度當作另一項游離源的質量標準，可用來做物質的定量分析。另一篇雙游離源發展是由學者 Gallagher 所提出，將原有的 ESI 元件中加入 APCI 放電針，發展 ESI-APCI 游離源(ESCi)[47]，利用金屬氧化物半導體場效電晶體(Metal - Oxide - Semiconductor Field - Effect Transistor, MOSFET)作為啟動游離源之電源供應，可各別調整開關正負極，來提高檢測樣本的游離效能。而後有學者應用 ESCi 此游離方式於法醫領域[48]，檢測屍體死後之代謝物，也驗證了藉由調整游離源開關，在開啟不同游離模式時，可各別提高產物的靈敏度。

1.4.2 同軸型雙游離源

本校化學系 Cheng 等人[49]於 2015 年發表雷射脫附電噴灑與大氣壓力化學游離質譜法(LD-ESI+APCI/MS)。此架構在玻璃管外部纏繞環電極(Ring Electrode)，內部產生氮氣電漿，玻璃管內部放置電噴灑毛細管，同時產生電漿與電噴灑，以雷射脫附方式轟擊樣本表面，獲得中性分析物，分析物再與 ESI 與 APCI 離子結合，形成分析物離子進入質譜做檢測。目前已應用於檢測多環芳香烴、多肽、精油等，觀察在 ESI 與 APCI 不同游離源模式開啟時，對於分析物之中不同極性物質的游離效能。

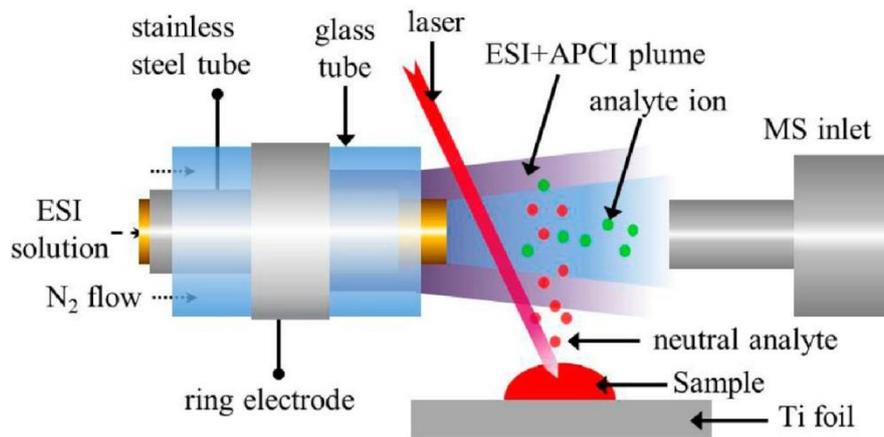


圖 1-20 雷射脫附電噴灑與大氣壓力化學游離質譜法架構圖[49]。

於 2016 年，由本實驗室學長陳俊邑[50]所發展的十字型同軸式雙游離源 (Criss-cross Symmetric Coaxial Dual Ion Source)，其設計如圖 1-21 所示。在十字型設計之玻璃管中通入氬氣，貼覆兩間距為 12 mm 銅箔電極並施加正、負兩相反電壓以產生氬氣電漿；玻璃管中心放置一外徑 360 μm 及內徑約 100 μm 玻璃毛細管，使電漿及電噴灑游離能於同軸裝置中同時存在。相較於直線型電漿游離源，十字型玻璃管的設計可減少玻璃管因電漿產生的出口浮壓問題，架構中的電噴灑將不受電漿的高電壓所影響，使得電噴灑與電漿穩定地同時存在。此架構已使用在標準品極性與非極性樣本檢測、農藥標準品、天然物中草藥等等的檢測。

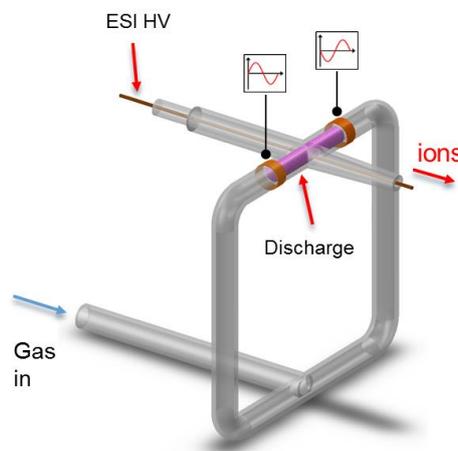


圖 1-21 同軸式雙游離源[50]。

1.5 流體力學數值模擬分析

計算流體力學(Computational Fluid Dynamics, CFD)自 1990 年來，因高速計算機的發展進步，所發展出以數值分析方式，來解析複雜的流場問題，目前常用的分析軟體有 Fluent、Comsol... 等等。此方法最適合用於最佳化設計，整個分析流程時間相對簡短，在花費上更為節省，且沒有實驗消耗品之問題。目前將數值模擬應用於質譜方面的研究並不常見，本研究則為流體力學中的氣體動力學(Gas Dynamics)，為一密度變化較大的可壓縮流體案例，觀察氣體透過噴嘴(Nozzle)管內送往大氣壓力中的情況。而將 CFD 用於質譜領域之研究案例，在 2016 年 Schneider 等人[51]研究設計質譜儀內部，離子偵測器分差移動光譜(Differential Mobility Spectrometer, DMS)時，使用了 CFD 模擬儀器內部之氣流、溫度，使裝置得到最佳化設計。而學者 Yu 利用模擬離子捕捉偵測器 T-trap，透過模擬改變幾何圖形，優化架構之設計，最終實驗成果得到超過 90% 的離子捕捉效能[52]。另外，與本研究較相似的架構，Zhou[53]利用電流動力學模擬(Electro-hydrodynamic Simulation, EHS)，預測質譜入口前設置的 ESI 游離源區域，圖 1-22 為觀察電噴灑電場在氣體流速的改變，並以質譜量測離子訊號強度，得到最佳的流量參數。

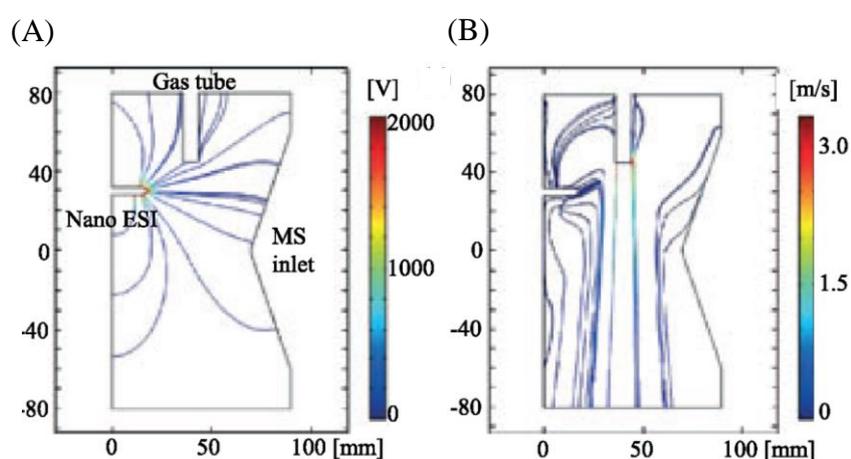


圖 1-22 電噴灑游離源流量模擬圖[53]。(A)、(B)分別為電場與氣體流場模擬。

1.6 論文架構

本研究論文架構如圖 1-23 所示。第一章節將針對本研究所主題分別作文獻回顧介紹，包括熱脫附、電噴灑游離源、電漿游離源、雙游離源及流場分析；第二章介紹游離機制及數學模型；第三章對於實驗用儀器及模擬參數做介紹；第四章對於實驗結果分析；第五章總結以上實驗以及未來展望。

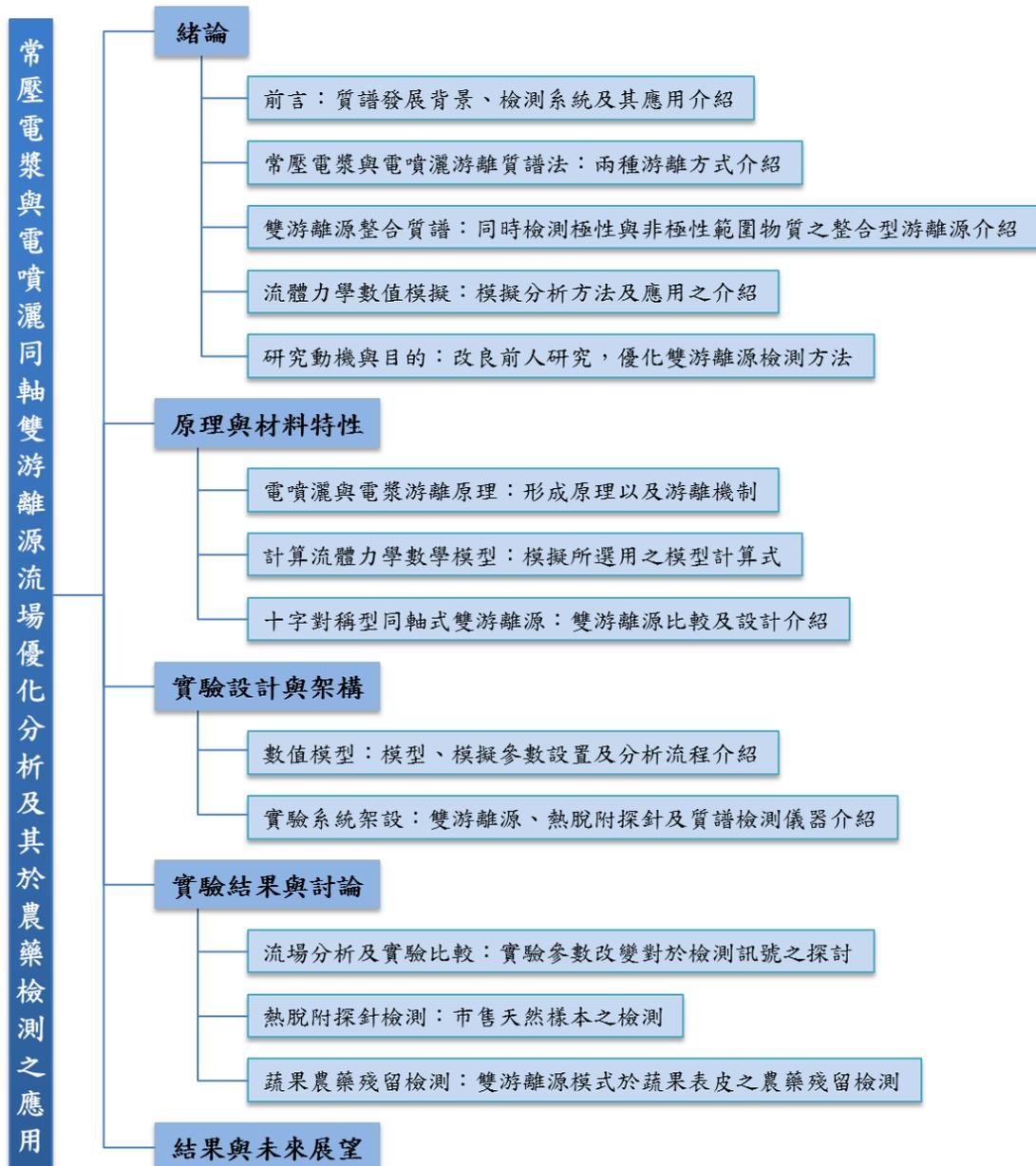


圖 1-23 論文架構圖。

第二章 原理及動機目的

2.1 電噴灑游離原理

電噴灑形成機制在第 1.2.2 章節已做詳細介紹。本章節將說明電噴灑生成之理論機制，以及產生離子形式。

(一) 電噴灑生成之理論機制

據學者 Kebarle 與 Verkerk[54]，於文獻中探討電噴灑中離子形成的機制，將 2 - 3 kV 施加到產生噴霧的毛細管，距離 1 - 3 mm 之反相電極平板，反相電極也可接往質譜具有孔洞的入口，由於噴灑毛細管尖端尺寸非常小，故將在毛細管尖端產生非常高的電場強度 E_c ($E_c \approx 10^6$ V/m)，可大致以下列公式 2.1 計算在毛細管尖端與反相電極的電場數值。

$$E_c = \frac{2V_c}{r_c \ln(4d/r_c)} \dots \dots \dots (2.1)$$

E_c ：毛細管尖端上之電場強度 (V/m)

V_c ：施加電位 (V)

r_c ：金屬毛細管外半徑 (m)

d ：毛細管尖端與反相電極間距 (m)

其中 E_c 與 r_c 成反比，且因為 d 是取對數，故電極間距 d 的影響相對較小。

在施加電壓起始電位部分，意指最小能形成電噴灑之電位。其理論計算，由學者 Richard D. Smith 於 1986 年提出，很接近電噴灑裝置的公式 2.2，

$$V_{on} \approx \left(\frac{r_c \gamma \cos \theta}{2\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \ln \left(\frac{4d}{r_c} \right) \dots \dots \dots (2.2)$$

取代數值 $\epsilon_0 = 8.8 \times 10^{-12}$ C²/J與 $\theta = 49.3^\circ$ 後代回 2.2 式，

$$V_{on} = 2 \times 10^5 (\gamma r_c)^{1/2} \ln \left(\frac{4d}{r_c} \right) \dots \dots \dots (2.3)$$

其 γ 值必須以 N/m 取代， r_c 單位 m， V_{on} 單位 V。

從文獻中研究可得知，溶劑若具有高表面張力例如 H₂O，較不易形成電噴灑的錐狀與噴射，所需起始電位也較高，也會導致工作電位亦提高。而穩定的電噴灑，工作電位必須比起始電位高上幾百伏特，若使用純淨水作為溶劑會導致毛細管尖端引發放電，尤其在毛細管前端為負電荷累積時，即負離子模式時。

一般來說，電噴灑溶液的起始電壓約在 4 kV 以下，若給予高於 5 kV 的起始電位，溶液在電噴灑尖端會觀察到淺藍色光暈，即是電噴灑直接放電的現象，在負離子模式下更容易觀察到此現象，若要避免放電的情形，通常會通入抑制放電的氣體 SF₆。自然中的空氣所組成之氣體，例如 N₂、Ar、Ne、He 都有很高的電崩潰電位(Electrical Breakdown Potential)，能抑制電噴灑在大氣壓底下，不產生放電現象。另外，關於通過電噴灑電流的相關數值，由學者 Hendrick 推導之參數如式 2.4 與 2.5 所示。

$$I = A_H V_f^\nu E^\varepsilon \delta^n \dots\dots\dots(2.4)$$

$$I = A_H V_f^\nu E^\varepsilon (\lambda_m^0 C)^n \dots\dots\dots(2.5)$$

I : 電噴灑電流

A_H : 常數

V_f : 溶液流速

E : 在毛細管尖端的電場強度

δ : 溶液的導電度

C : 溶液中的電解質濃度

λ_m⁰ : 溶液中的電解質的莫耳導電度(Molar Conductivity)

其中ν、ε、n和流速、電場大小、導電度有直接關係，對於一般的電噴灑來說，ν = ε = 0.5、n = 0.2 ~ 0.3，因ν、ε、n的值都非常小，故電噴灑電流通常不會產生太大的變化。

從毛細管尖端形成帶電液滴後，經由溶劑的揮發轉變成為氣相離子進到質譜儀，在此過程中，學者 Gomez、Tang Davis 曾對於液滴大小的分布進行研究，在流速 5 mL/min 時，電解質濃度 10^{-3} M 情況下，帶電液滴以 $R_0=1.5 \mu\text{m}$ 大小之形態存在，且平均每單一個液滴均帶有 10^{-14} 庫倫的電量，這相當於大約 5 萬個靜電荷，每個液滴都帶有很高的電荷數，但其組成多為溶劑分子，只有少量的樣品分子，故液滴飄移過程中，會藉由氣體加速溶劑的揮發物化液滴。

帶電小分子液滴隨著溶劑迅速地揮發，會縮減為越來越小半徑的液滴，液滴表面之電荷密度越來越大，電荷間將產生相當大的斥力，使液滴進一步分裂，而分裂程度主要以帶電液滴之電荷數與溶劑之表面張力有相對關係，並可以下式 2.6 雷利方程式來表示，

$$Q_R^2 = 64 \pi^2 \varepsilon_0 \gamma R_R^3 \dots\dots\dots(2.6)$$

Q_R ：液滴所攜帶電荷之庫倫數

ε_0 ：真空介電常數 permittivity of vacuum

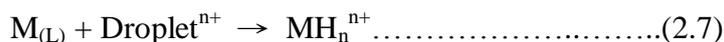
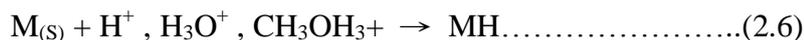
γ ：溶液之表面張力

R_R ：液滴半徑

以上為電噴灑之形成所使用的數學模型，以下將介紹電噴灑所形成之分析物離子的形式。

(二)帶電液滴生成分析物離子

離子產生的步驟可分為以下兩階段：(1)大氣壓力下，帶電液滴的生成，(2)氣相多價電荷離子的生成。電噴灑游離所產生之反應物質如式 2.6 與 2.7，會有 H^+ 、 H_3O^+ 以及 $\text{CH}_3\text{OH}_3\dots$ 等等的質子化反應物質以及帶電液滴。以中性分析物質來說，其具有較容易接上質子官能基之特性，中性分析霧溶液與此類反應物質產生反應，會由質子轉移機制以及液滴融合機制，生成單價或多價分析物離子。



在正離子模式，離子顯示加入氫陽離子 $[M+H]^+$ ，屬於軟性游離源，對於小分子來說，只產生一個離子峰，即為質量 $M+1$ 的峰，或是其他陽離子例如鈉離子 $[M+Na]^+$ ，即 $M+23$ ，而與電子撞擊游離法(Electron-impact Ionization, EI)比較，其使用 70 eV 的電子束轟擊，提供相當大的能量導致碎片離子出現在質譜圖上，故 ESI 質譜圖比 EI 的檢測化合物得到的質譜圖還要更明確且容易分析，但 EI 因會產生多個碎片離子，故可較容易判斷化合物組成。質子的轉換可發生在溶液或是液滴的產物，藉由加成酸質子化而形成離子即 $M+H^+ \rightarrow MH^+$ ；但若化合物像小的胜肽帶有胺類側鏈，將會形成多價電荷的離子，像是 $M+2H^+ \rightarrow MH_2^{2+}$ 及 $M+3H^+ \rightarrow MH_3^{3+}$... 等。

質譜量測得到質量除以電荷數，假設有一質量 300 Da 的化合物，以正離子電噴灑，質譜圖將會有包含帶一價電荷的 $MH^+ = 300+1 = 301$ Da, $MH_2^{2+} = (300+2)/2 = 151$ Da, 與 $MH_3^{3+} = (300+3)/3 = 101$ Da... 等等的質譜峰訊號。

而對於較大的分子，可能有許多電荷狀態，像是蛋白質通常產生非常高電荷狀態，可達 40 價電荷或更多，導致特徵狀態被包覆。單獨的電子若未與電荷結合或被去除電荷，且分析物有時將參與電化學過程，將導致產生偏移質譜相應峰，此現象在貴金屬如金、銀、銅，電噴灑游離源檢測時可觀察到。但小分子通常只顯示一個主要電荷狀態，樣本溶液的 pH 值也會強烈的影響游離效能與電荷分布，因此電噴灑溶液常加入酸或緩衝液來增強與控制離子的形成。在負離子模式中，酸性分析物也可以使用負離子電噴灑。電噴灑游離法一般均使用在具極性的化合物或有機分子的分析，對於低極性的樣品由於極難溶在極性溶劑中，因此往往無法由 ESI/MS 得到質譜訊號。

2.2 電漿游離機制

(一) 常壓電漿生成機制

常壓電漿因有相同的電子溫度(T_e)和氣體溫度(T_g)之特性，故又稱平衡電漿 (Equilibrium Plasma)或等溫電漿(Isothermal Plasma)，而處於低壓氣體生成之電漿，稱為低壓電漿或低溫電漿，在此低溫所指的是針對氣體溫度而言，而又因為電子溫度和氣體溫度不同，故亦稱非平衡電漿(Non-equilibrium Plasma)或非等溫電漿 (Non-isothermal Plasma)。然而，常壓電漿若要形成，須提供空間內部強大電場，使電子間之有限距離內經二次碰撞而累積足夠能量造成氣體解離，或是提供足夠的電流，使氣體分子加熱，形成電漿。表 2-1 據文獻[55]比較常壓電漿與低壓電漿，常壓電漿離子化程度高，適合用於質譜分析之物質游離。

表 2-1 常壓電漿與低壓電漿之特性比較。

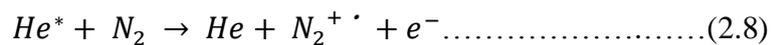
| | 常壓電漿 | 低壓電漿 |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 定義 | 完全離子化氣體 | 部分離子化氣體 |
| 離子化程度 | 100% | $10^{-4} - 10^{-1} \%$ |
| 系統壓力 | 大於760 Torr(一大氣壓) | 10^{-6} Torr至760 Torr |
| 性質 | <ul style="list-style-type: none"> ● $T_e = T_g$ ● 高電子密度$10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$ ● 電子與較重粒子間之非彈性碰撞，產生電漿反應物質，此大量的彈性碰撞，加熱較重粒子(電子能量因此而消耗) | <ul style="list-style-type: none"> ● $T_e \gg T_g$ ● 較低的電子密度$<10^{19} \text{ m}^{-3}$ ● 電子與較重粒子間之非彈性碰撞同時引發電漿化學反應只有少量的彈性碰撞，因此較重粒子僅被輕微加熱(故電子能量仍維持很高) |
| 舉例 | 電弧電漿(核心區) $T_e = T_g \approx 10,000\text{K}$ | 輝光放電 $T_e \approx 10,000 - 100,000\text{K}$ $T_g \approx 300 - 1,000\text{K}$ |

然而電漿的維持須具備以下三項條件：

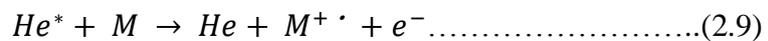
- (1) **高電子能量**：產生電漿的電子能量需超過原子或分子束縛能，才能使其離子化，例如氦氣之原子束縛能為 15.8 eV。本研究所使用的氦氣第一層電子游離能高達 24.56 eV 為原子之冠。
- (2) **電中性原則**：因電場中的德拜遮蔽效應(Debye Shielding Effects)會使電漿保持近似電中性，電漿中帶電粒子將移動以減少電場變動。
- (3) **集體效應(Collective Effects)**：在電漿中若帶電粒子大小為德拜遮蔽長度內，其本身之電場作用將會影響周圍粒子，而若超出德拜長度其電場作用為零，而其中的電子密度值要夠大，才能使電漿中出現帶電粒子。

(二) 電漿生成分析物離子

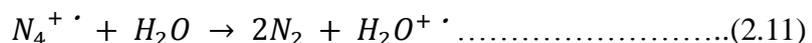
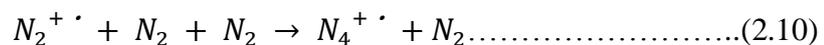
據文獻指出[56]，電漿是利用潘尼機制使中性分析物游離，乃利用具有長生命週期之亞穩態中性氣體分子，傳遞能量至分析物分子，使形成分子自由基陽離子 $M^{+\cdot}$ 和電子 e^- 。游離發生於幾個階段，第一階段為亞穩態氦氣被激發後，與空氣中的氦氣、氧氣或水反應，導致所謂的潘寧游離，其一連串反應過程如式 2.8 至 2-14 中所敘述：



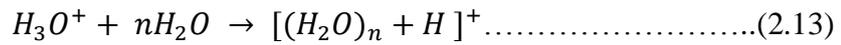
亞穩態氦氣(He^*)可與其他氣相中的物質反應，包括分析物(M)：



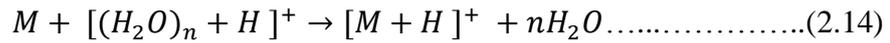
但由於空氣中含有大量的氮氣，上述的反應效率並不高，故游離將轉換發生在以下的代替方式，有一系列的順序反應。在生成自由基陽離子 $N_2^{+\cdot}$ 後，氮氣以二聚體形式，透過電荷轉換進行與水分子游離：



在大氣條件下，自由基陽離子 $H_2O^{+\cdot}$ 與水反應，導致形成質子化水簇團：



而當中性分析物之質子的親和性較高於水簇團離子 $[(H_2O)_nH]^+$ ，經質子化的溶劑離子將迫使中性氣相分子反應，進行質子轉移工作，這些物質將進一步與分析物反應，而形成質子化分子離子 $[M + H]^+$ ：



$[M + H]^+$ 即為大部分質譜訊號圖所得分子量訊號。

2.3 計算流體力學數學模型

2.3.1 統御方程式

本實驗使用 ANSYS® - Fluent 作為流場求解工具，以其計算對於流體流動，滿足質量守恆定律以及動量守恆定律，而這些定律在流體力學中的連續方程式和納維爾-斯托克 Navier - Stoke 方程，公式表示如下。

式 2-15 連續方程式：

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) = 0 \dots\dots\dots(2-15)$$

式 2-16 動量方程式：

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \dots\dots\dots(2-16)$$

其中， u 為速度， ρ 為流體密度， x 為座標，下標 i 、 j 表示方向， t 為時間， p 為壓力， μ 為流體黏滯係數(Dynamic Viscosity)。

2.3.2 數學模型

本實驗所要預測之放射狀噴霧流，使用了基於 Wilcox k- ω 模型而生的 Standard k- ω 模型，其包括低雷諾數效應、壓縮性及剪切流體擴散模型的修改。Wilcox k- ω 模型可預測自由剪切流傳遞速率，如尾流、混合流動、平板擾流、圓柱擾流和放射狀噴霧。

Standard k- ω 模型紊流動能 k 與耗散率 ω 由以下轉換方程式 2-17、2-18 表示，

其中 $k = \frac{1}{2} \overline{u_i' u_i'}$ ， $\omega = \frac{\varepsilon}{k}$ ， $\varepsilon = \nu \overline{\left(\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} \frac{\partial u_i'}{\partial x_j} \right)}$ 。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k - Y_k + S_k \dots\dots\dots(2-17)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \omega u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + G_\omega - Y_\omega + S_\omega \dots\dots\dots(2-18)$$

G_k 表示由平均速度梯度而產生的紊流動能， G_ω 表示生成的 ω 。 Γ_k 與 Γ_ω 表示 k 與 ω 項的有效擴散率(Effective Diffusivity)， Y_k 與 Y_ω 因為紊流中 k 與 ω 消耗的項，而 S_k

與 S_ω 為使用者自定義的項式。其中 $\mu_t = \alpha^* \frac{\rho k}{\omega}$ 、 $\alpha = \frac{\alpha_\infty}{\alpha^*} \left(\frac{\alpha_0 + Re_t/R_k}{1 + Re_t/R_k} \right)$ 、 $Re_t = \frac{\rho k}{\mu \omega}$ 、

$R_k = 6$ 、 $\alpha_0^* = \frac{\beta_i}{3}$ 、 $\beta_i = 0.072$ 。

$$\Gamma_k = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \quad , \quad \Gamma_\omega = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\omega} \dots\dots\dots (2-19)$$

可將以上公式令為主導本研究流體流場之統御方程式，其詳細推導過程可參考 ANSYS® 所提供之文獻[57]。

。

2.4 十字對稱型同軸式雙游離源

2.4.1 電漿游離之十字對稱型設計介紹

氦氣電漿產生方式，主要是利用極短間距內的兩電極，透過直流電的高電位差或交流電的高頻率，作為電漿產生區塊。首先介紹本研究所使用之架構比較，圖 2-1(A)為傳統直線型產生之電漿與玻璃管同軸，其所產生的電漿炬會隨著管徑延伸至管外，容易直接對空氣中的物質放電，結合成分析物離子。且出口會有很高的殘餘壓力，會影響電噴灑電場，使得噴灑不穩定。圖 2-1(B)十字型對稱電漿產生的區域與玻璃管垂直，並經由文獻實驗證實[50]，此設計幾乎消除出口殘壓的問題，電噴灑之電場可穩定噴灑達 30 分鐘以上，且十字型對稱之架構的出口，只有可形成分析物離子的亞穩態電漿，減少大部分多餘的背景訊號干擾。

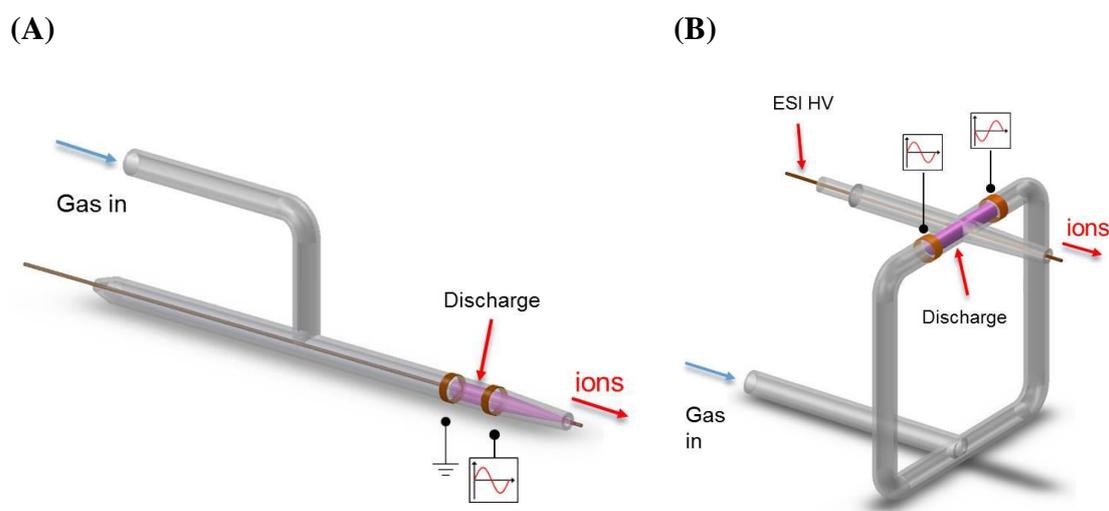


圖 2-1 同軸式雙游離源之設計示意圖[50]。(A)直線型，(B)十字對稱型。

然而，十字對稱型介電質放電電漿相較先前文獻之設計有幾項特點：

(一) 氣體選用及功能

本研究架構選用氦氣作為放電氣體，因氦氣本身為惰性氣體，容易解離為電漿，而亞穩態原子(He*)生命週期長，維持時間長達 8000 秒，內能高達 19.82 eV，偵測容易。在雙游離源系統中，氦氣氣體可達到以下三種功能，主要功能為通過介電質放電區，來產生 DBD 相關反應之氦氣電漿離子。第二項功能是可夾帶電噴灑液滴作為傳送反應物體的氣流，兩者游離源同時產生不同反應物，隨氣體直接衝擊樣本表面，使離子與極性及非極性分析物結合成帶電分析物離子，第三項功能是因此架構為同軸式設計，氣流為直接地通過電噴灑，可使帶電液滴加快揮發速度，更快速霧化形成氣相離子。

(二) 產生 DBD 之十字型對稱玻璃管設計

圖 2-1(A)與(B)放電(Discharge)處，一般參考文獻多為直線型介電質電漿噴頭，若改為十字型之內部平衡設計，可完全消除出口處空氣之高壓電位差，及有效地將樣本氧化與碎裂的情況降低至 20% 以內，提高了圖譜判讀性且減少碎片離子干擾，進而提高偵測極限。玻璃管之外徑設計為 3 mm，內徑則為 2 mm，此設計為考量到管徑若超過 5 mm 氣體流量過大，造成氣體的浪費，且氣流較為分散，夾帶分析物效果較差，而管口設計也由外徑縮減至 2 mm，內徑為 1 mm，此部分的管徑減半設計可以提升原先的流速 4 倍，產生 DBD 之區域電極間距為 5 - 15 mm，而為了避免出口產生電弧，失去介電質的介電效果，電漿與大氣環境出口設計之距離為 5 mm。

2.5 研究動機與目的

2.5.1 研究動機

十字型同軸式雙游離源的開發在目前諸多種類的游離源來說，此架構已大幅提升游離分析物的極性範圍。然而在開發階段中，文獻[50]對於此裝置，在實驗時所影響之參數，尚未有系統化的數據統整，且其架構擺放位置所產生之電漿氣體流場為垂直質譜入口，理論上氣體是非平均地進入質譜，使得質譜測得的總離子濃度訊號振盪幅度大，為不穩定的訊號偵測。且其架構的游離方式為運用直接式游離，即是將樣本調配混合於電噴灑溶液中游離，故檢測完畢後，需花上一段費時費力的清潔步驟。然而，整合 APCI 與 ESI 最大特色是能夠游離不同極性範圍之化合物，前人在開發階段亦做了標準樣品檢測測試，但尚未得到天然物之不同極性範圍之量測結果。

2.5.2 研究目的

上述前人研究中，在於架構完整性仍有改善的空間，因此本研究提出下列幾項可完善其研究之方法：

- (1) **模擬分析流場**：以模擬方式呈現，使電漿產生之氣體流場為可視化數據，改變以往只靠著質譜獲得的訊號判斷結果。
- (2) **數據化其參數**：對於可能影響訊號的參數，做模擬及實驗測試，並數據化參數條件之結果，作為未來裝置商業化參數參考。
- (3) **改變樣本進樣**：以熱脫附探針作為取樣方式，改變以往取樣受限於空間及樣本形狀之困難，也能減少清潔的步驟及毛細管殘留污染樣品的機會。
- (4) **檢測天然樣本**：利用雙游離源可擴大極性範圍檢測之特性，同時檢測天然樣本中極性與非極性分析物。

第三章 研究方法

3.1 數值模型

3.1.1 模型介紹

本研究欲模擬產生電漿游離源的玻璃管氮氣出口和質譜真空入口，在改變玻璃管及毛細管擺放位置情況下，對於氣體流場之影響。本章節首先建立玻璃管與空氣場二維模型，亦作了可視化煙線試驗，驗證模擬所設置參數之模擬結果與實際流場是否匹配，再加入質譜系統之真空，更接近實際實驗時之條件，最後改變玻璃管及毛細管幾何形狀之相對位置做流場結果之分析。

3.1.2 分析流程介紹

研究中模擬分析流程圖如 3-1 所示。首先，本研究使用 Inventor[®] 建立幾何圖形，如圖 3-2 所示，此為依據 3.2 節實驗裝置介紹中圖 3-6 之尺寸設計簡化後二維圖形，中心玻璃管內徑為 2 mm，在二維平面建立入口寬度為 2 mm，而玻璃管出口縮減內徑至 1 mm，玻璃管出口中心亦加入外徑 360 μm 毛細管，以及質譜入口幾何圖形，即完成模型之建立。

下一步為將圖形匯入 ANSYS[®] - Geometry 切割，以玻璃管及質譜真空入口幾何圖形為中心向外切割區塊，利於後續網格劃分。接著進行離散化，即對於要計算的區域，在有限體積中建立網格，並做網格大小及數量的劃分，使用 ANSYS[®] - Meshing 建立網格及設定邊界條件，如圖 3-2 所示，並由軟體自動生成網格形狀，而為使網格更細緻，網格之密度分割為三個區域，網格長度分別為 0.05 mm、0.1 mm、0.5 mm 依序建立，由玻璃管出口周圍最為密集，向外增加網格長度，以此方式建立網格，不但可以縮短網格生成時間，更利於後續減少計算時間，主要欲觀察的玻璃管出口處計算也較為精準，網格形狀在 98% 以上為四邊形正交網格，其餘多為三邊形網格作連接，模型總網格數目約為 20.1 萬個網格管。另外，在邊界條件部分，入口設置為流體 Velocity Inlet，空氣場外圍矩形設置為質譜真空入口 Pressure Outlet，其餘邊界面設為壁面 Wall。

接著使用計算軟體 ANSYS® - Fluent，參數條件設置如下，入口(Velocity Inlet)為質量流量入口，流速是 0.15 SLM，流體材料性質為內建氦氣(Helium)參數，其內建流體密度為 0.1625 kg/m^3 及流體黏度為 0.0000199 kg/m-s ，紊流模型設定為 Standard k-omega，壓力出口(Pressure Outlet)為質譜真空值 $3.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ，計算條件為暫態，疊代步數為 0.003 秒，時間步為 1000，內疊代次數為 30 次，使用以上參數條件計算至收斂，最後觀察流體發展完全後之流場。另外，為了選擇較適合本案例之紊流模型，將在下節將實際拍攝與模擬氣體流場做比對。經 Fluent 計算後，最後將計算結果匯入視覺化之分析工具 Tecplot360® 做後處理，取得模擬結果之二維色階輪廓及流速線，即完成本研究數值模擬分析流程。

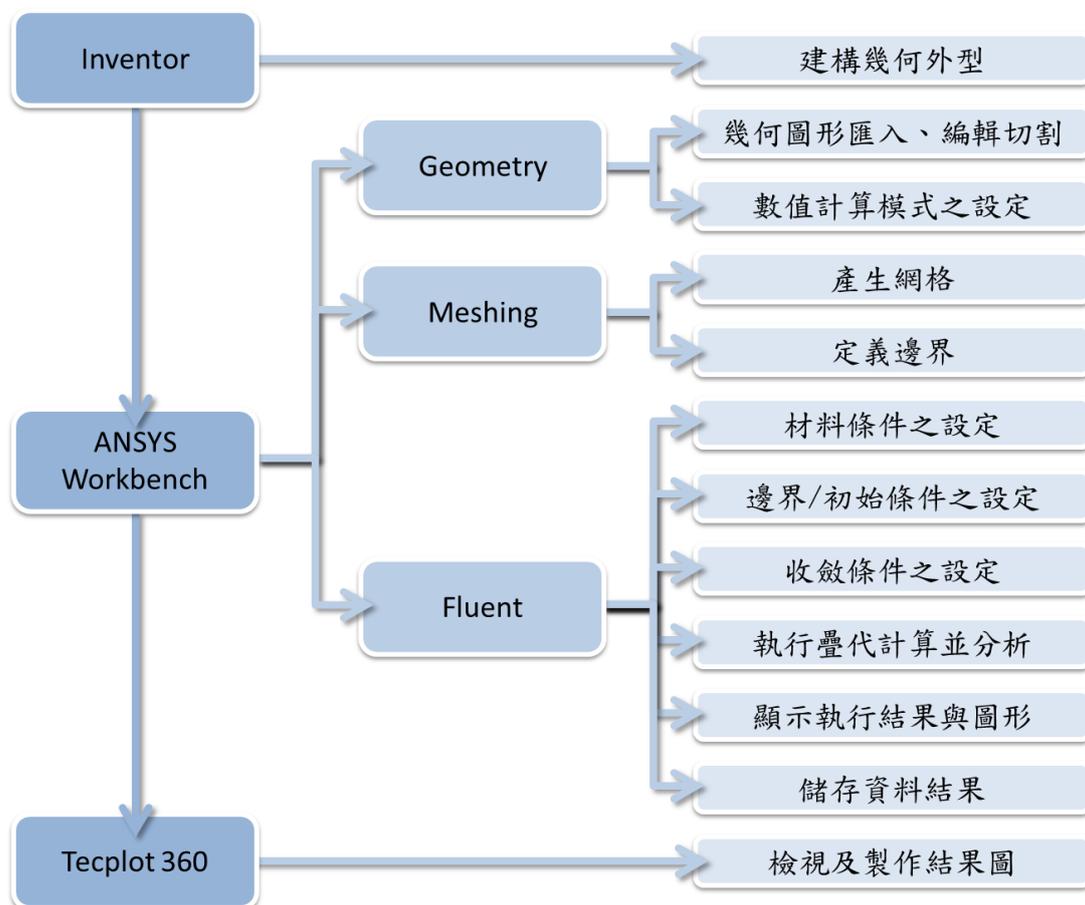


圖 3-1 模擬分析流程圖。

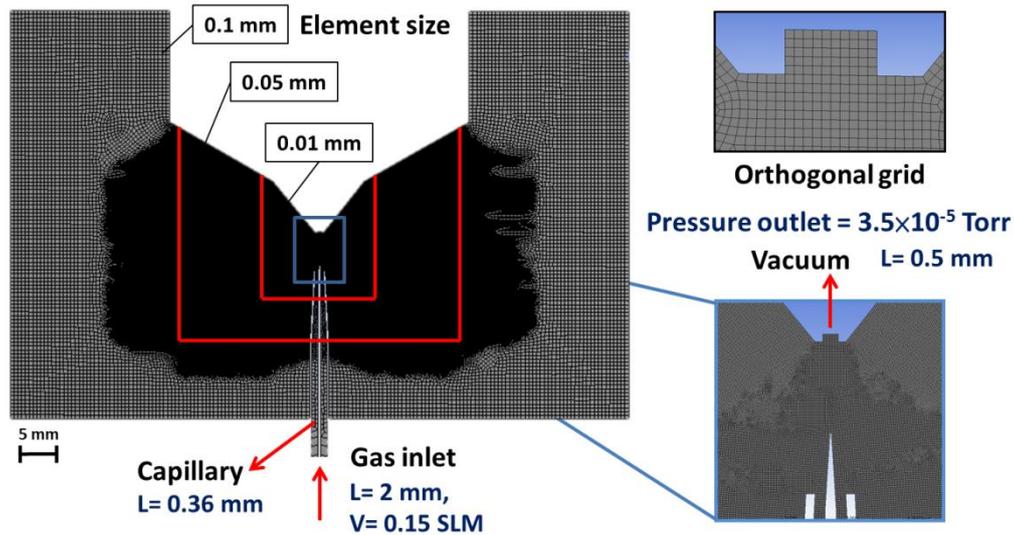


圖 3-2 氬氣流場物理模型。

3.1.3 參數測試

為選擇適合本研究案例的紊流模型，在此將氣體流場可視化，拍攝煙霧流線，再與模擬結果做比較。拍攝流程首先在瓶中收集燃燒線香產生的微碳粒分子，且為更清晰拍攝煙霧流線，提高氬氣瓶流量在 2 SLM 下推動收集瓶中的煙，經由管線接合將煙霧推送到本實驗所使用出口內徑為 1 mm 之玻璃管，另外建立玻璃管及空氣場二維簡化模型，其餘參數皆為 3.1.2 節所述之設定。圖 3-3(A)為煙線拍攝，以整體觀察來說，煙霧明顯以紊流射流(Turbulent Jet)形式產生，在主體段與空氣接觸之邊線有不規則之紊流現象，且經計算流場影響的範圍以 20 cm 帶入雷諾數計算公式，實際拍攝煙霧流線之管外流場的雷諾數約為 1300。圖 3-3(B)分別為模擬結果圖之濃度及速度流場，濃度場在出口 1 cm 後呈現紊流的不規則擺動現象，而實際的煙霧流線這其中包含了質量的擴散，在速度場中可觀察出其速度帶動了其餘流體，與煙霧線有較相近的流場現象，故本研究較適合以速度場來作為模擬結果比對。經第 2.3.2 節文獻指出此紊流模型適合用於噴射流場應用，因此本研究選用 Standard $k-\omega$ 模型作為模擬參數條件，再比對圖 3-3(A)與(B)兩者接觸空氣之張角，以及進一步將出口細部 10 mm 範圍內做比對，如圖 3-3(C)所

示，整體流場及出口細部流場有高度匹配。最後為氣體的選用上做調整，由於實驗煙霧是利用瓶中的空氣將煙霧推出，故一開始選用的氣體為內建空氣 Air 材料參數，最後將氣體改變為氦氣 Helium 之材料參數，更接近實際實驗之氦氣電漿氣體材料密度，選用氦氣氣體後的模擬結果如圖 3-3(D)所示，經模擬結果可看出因氦氣氣體密度小於空氣，故氣體一出管外與空氣接觸，即有大角度的擴散及大幅降低的速度，且在出口後即受到大氣環境壓力而形成包覆狀之氣體速度流場。

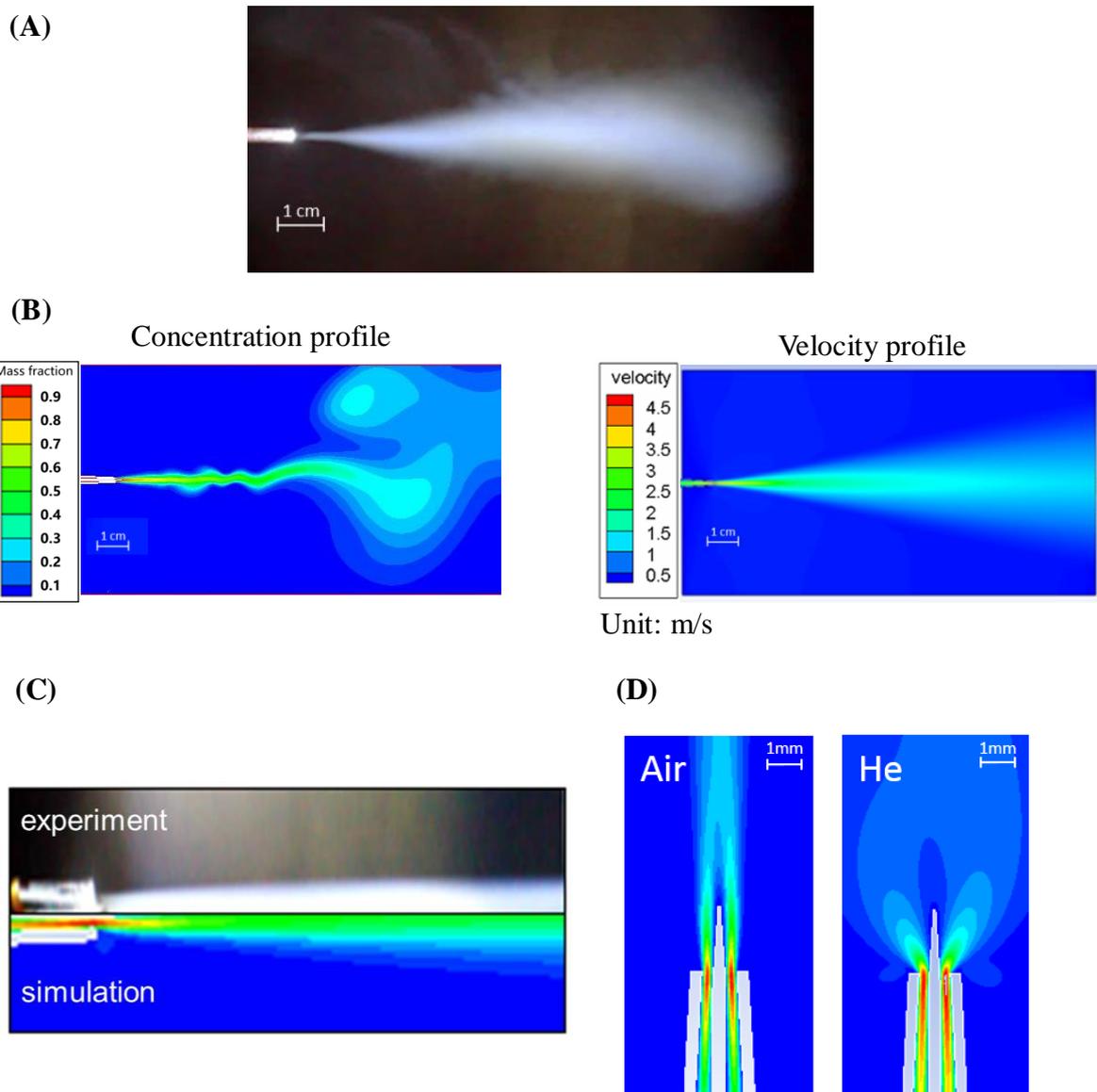


圖 3-3 模擬參數測試結果圖。(A)煙線拍攝圖，(B) 濃度及速度流場模擬結果圖，(C)煙線與模擬結果之管口比對圖，(D)氣體最後選定為實驗所使用之氦氣。

3.2 系統架設與實驗設備

3.2.1 實驗裝置

(一) X、Y、Z 軸移動平台(X、Y、Z Stage)

為固定游離源與質譜入口距離，精準地調整實驗位置參數，本研究架設一組可三軸手動微調平台，此精密對位平台為全研科技有限公司自有品牌 A&F，利用一組單軸及一組雙軸移動平台組裝而成，其示意圖由圖 3-4 所示，移動精度可細調至 0.1 mm。

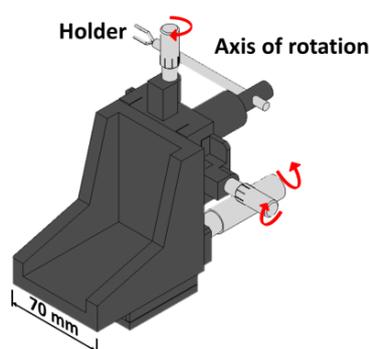


圖 3-4 X、Y、Z 軸移動平台示意圖。藉由旋轉三軸旋柄，調節控制距離。

(二) 氣體流量計(Flow Meter)

由於實驗中產生電漿所選用之氣體為氬氣，其分子量遠小於其他用來產生電漿之氣體如空氣、氮氣、氧氣及氫氣等。為精準地控制氣體的流量，利於參數優化實驗時，對氣體流量進行微量控制，故本實驗使用購自升陽企業股份有限公司的氬氣專用之流量控制器(TLFC-07-A-1-W-2-B-1-1, New-Flow, Taiwan)，可手動調整氣體流量 0 - 2 SLM，精度達 0.01 SLM，儀器如圖 3-5 所示。



圖 3-5 氬氣專用氣體流量計。

(三) 對稱型同軸玻璃管及毛細管

由實驗室前人所設計之對稱型同軸式雙游離源如圖 3-6。此裝置為接合多段玻璃管燒結而成，玻璃管入口內徑為 2 mm，出口內徑為減少氣體流量，增加出口流速，管出口尺寸縮減為 1 mm 內徑，此設計亦為模擬幾何圖建立尺寸之依據。玻璃管上兩銅箔電極為電漿產生區，電極設計為對稱距離軸心 6 mm，前端經拉尖後的毛細管則置於玻璃管軸心，以設計成同軸雙游離源架構。

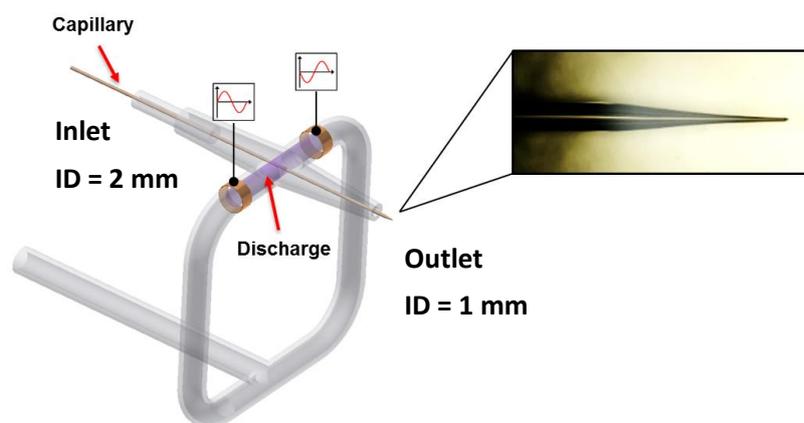


圖 3-6 對稱型同軸玻璃管及毛細管示意圖。本實驗之毛細管亦經拉尖處理，利於提高電噴灑離子。

(四) 離子阱質譜儀

本研究實驗中所使用的離子阱質譜儀(Ion Trap Mass Spectrometer)如圖 3-7 所示，由 Thermo(LCQ Deca XP, Agilent, United States)公司所製造生產。前處理可搭配高效能液相層析儀(HPLC)做樣品分離，游離部分可搭配原廠 ESI 或 APCI 等游離源，亦可拆卸游離端腔體後變為開放式入口，搭配本研究所使用的同軸式雙游離源以進行游離源研究開發之使用。儀器本身配有注射幫浦(Syringe Pump)，在進行電噴灑溶液注射時，由質譜儀連結之電腦端控制流量大小。本研究儀器搭配軟體 Thermo LCQ Deca XP 可控制在三種模式下進行質量掃描：低分子量模式為 15 - 200 amu，一般模式為 50 - 2000 amu 或使用高分子量模式達到 200 - 3000

amu，並具備多次質量分析功能(MSⁿ)，可對單一分子離子峰訊號進行二次或三次以上，經能量碰撞後其斷鍵後之分子訊號，以判定待測物之分子結構。



圖 3-7 Thermo LCQ Deca XP 離子阱質譜儀[58]。

(五) 電漿高壓交流模組及電噴灑直流高壓輸出

本實驗驅動產生電漿的方式為由一小型直流電源供應器(DP-3630S, Hila[®], Taiwan)，如圖 3-8(A)所示，本身可提供 1 - 36 V 之直流電源輸出，並具備定電壓及定電流兩種輸出模式。本實驗使用 7 - 12 V 的直流電，接著透過本實驗室前人所開發之圖 3-8(B)雙輸出脈衝產生器，此裝置將電源供應器之直流電訊號轉為脈衝訊號。最後經由圖 3-8(C)高壓變壓器整流變壓後輸出 1.5 - 2 kV 之交流高壓於後端電極，以便銅箔電極透過玻璃介電質驅動產生常壓介電質氬氣電漿。

實驗中所施加於電噴灑之毛細管電壓源，來自於質譜儀內部提供給商業化電噴灑游離源的直流高壓電源，因其供給電源之設計為可拆卸式，故可外接並供給本實驗架構的毛細管電壓，其電壓調整由質譜儀連接之電腦軟體上做操作，且輸出直流電壓最高可達 8 kV。



圖 3-8 電漿產生模組。(A)直流電源供應器，(B)雙輸出脈衝產生器，(C)高壓變壓器。

(六) 熱脫附探針

本實驗所使用的熱脫附探針，是改良自市售的電池式烙鐵，總長約 19.2 cm，由 Pro'sKit 寶工實業股份有限公司所生產製造(SI-B161, Pro'sKit®, Taiwan)，工作電壓為 3 個 1.5 V 鹼性電池，可在 12 秒鐘升溫達 185°C，和傳統的電烙鐵比較，電池式烙鐵不須額外連接電源線，在移動操作上增加更多自由度，而本研究在烙鐵頭以鐵片圍繞固定外接一不銹鋼接種環，圖 3-9 利用烙鐵快速升溫功能傳導溫度至接種環探針，量測時以接種環直接沾取液體或固體樣本。



圖 3-9 熱脫附探針。(A)電池式電烙鐵，(B)外接不銹鋼接種環。

3.2.2 實驗系統及檢測流程

圖 3-10 為本研究之實驗系統。左下氣體以 99.995 % 以上高純度氦氣(Helium Gas)外接電子式流量計(Flowmeter)精準地控制氣體流量，氣體經由管路傳送至於由三軸移動平台(Stage)固定的十字型對稱玻璃管，其中毛細管置於玻璃管內，由質譜儀內部裝置之注射幫浦(Syringe Pump)提供溶劑與電噴灑高壓電源(High Voltage Supply)，高壓交流模組供於玻璃管上兩銅箔電極以產生電漿。形成之離子進入質譜儀偵測，再由電腦擷取圖譜做訊號分析。

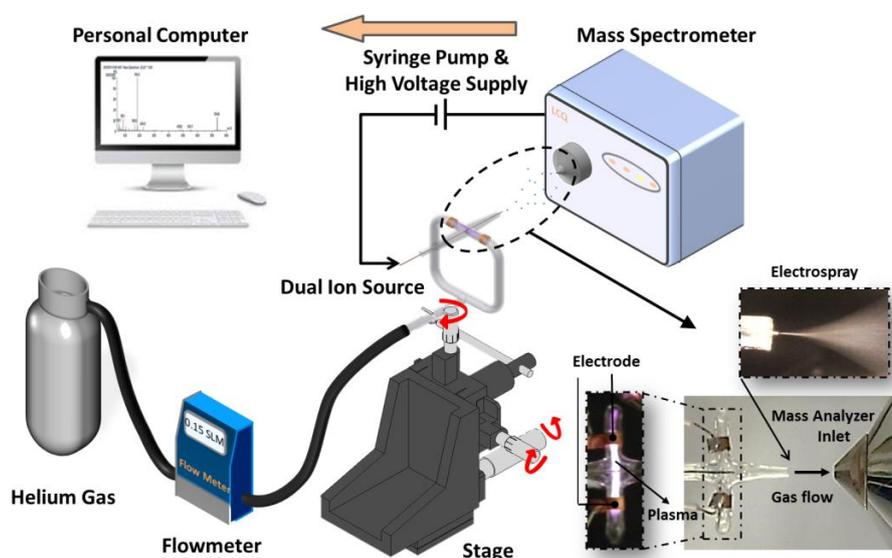


圖 3-10 雙游離源系統之架構示意圖。

本實驗檢測操作流程如圖 3-11。先以探針採樣，接著探針靠近雙游離源下方，加熱探針(Probe)，探針上分析物將會因高溫脫附(Desorption)，接著與電漿及電噴灑產生之離子結合，即為離子化(Ionization)形成分析物離子進入質譜儀。

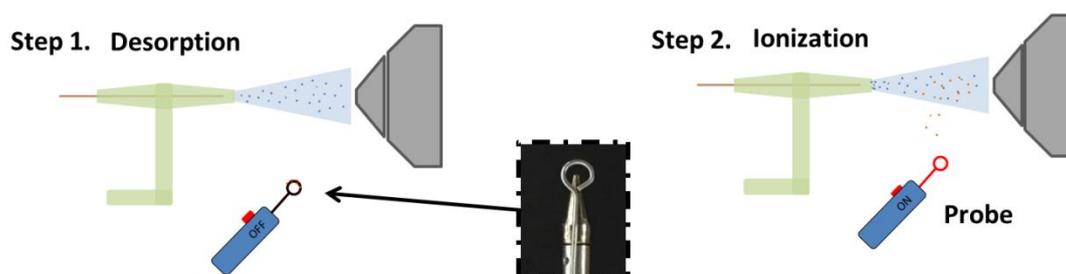


圖 3-11 檢測流程圖。

3.3 實驗藥品與試劑

(一) 試劑

電噴灑溶劑所使用的有機溶劑為 50% 甲醇水溶液，其中有購自 Merck 公司的甲醇(Methanol)，以及由 Millipore Co.所生產之型號 Milli-Q Plus 純水製造機所製得二次去離子水(Distillation-distillation H₂O, DD Water)，配製 50% 甲醇溶液與 50% 二次去離子水。

(二) 樣品

實驗使用的藥品友露安感冒液購自藥局，中草藥購自中藥行，而蔬果樣品葡萄、蓮霧、草莓、甜椒由傳統市場購得。

(三) 藥品配製

(1) 研究中所使用的感冒糖漿，以 50% 甲醇水溶液稀釋，與樣本溶液以 1：100 比例配濃度樣本。

(2) 其餘樣品皆為真實樣品，由市場或外界廠商所提供購買而來，且不須任何前處理，即可直接利用熱脫附探針取樣做雙游離源質譜法分析。

(四) 質譜參數數值設定

質譜儀設定如表 3-1 所示，質量偵測範圍依樣本而定，其餘參數將於第四章實驗結果與討論中做參數條件測試。

表 3-1 質譜儀量測參數數值。

| 參數 | 數值 |
|-----------------------|--------------------------------------------------------|
| Capillary Temperature | 150°C |
| Capillary Voltage | 15 V |
| Tube Lens Offset | 30 V |
| Polarity | Positive |
| Scan Time | Number of Microscan : 3 Maximum Inject Time : 50 ms |

第四章 實驗結果與討論

十字型對稱同軸雙游離源發展至今，在玻璃管的設計上已改善了傳統直線型同軸式雙游離源中的一些問題，像是傳統直線型在電漿產生的玻璃管出口有殘留高電壓，造成電漿存於不穩定狀態的問題，以及管出口內徑設計從 2 mm 內徑漸縮至 1 mm，提高出口 4 倍流速，使電噴灑噴霧微液滴揮發時間縮短。此裝置在於同時檢測低分子量及中高分子量，與極性及非極性的分析物有相當大的優勢。

雖然十字型對稱同軸雙游離源至今已具備了許多優點，但仍有一些問題需要改善，以下將逐一說明。首先，此系統沒有精確的移動平台，因此在每一次實驗當中，所有的位置參數都未固定，進而影響到數據的再現性。其次，若檢測樣本為液體時，需將樣本通入針筒、管線及毛細管做電噴灑游離，實驗後不但需做清潔的動作，還會有樣本殘留於管線內的問題。第三點，所有的同軸雙游離源有的共通缺點，也是本研究主要想改善的問題，原先的設計擺放在量測時，電噴灑游離的離子訊號會遠大於電漿所產生的離子濃度訊號，造成模式切換上訊號有大幅度的振盪，以及在雙游離源模式下，電噴灑模式所游離的分析物遠大於電漿所游離的分析物，造成在系統游離樣本測試時，非極性樣本需比極性樣本更高倍數的比例來配置，非極性樣本才能清楚被檢測到。故本研究先架設了 X、Y、Z 三軸移動式平台，作為夾持雙游離源架構之載台，並做以下實驗分析。

4.1 實驗最佳化參數與流場優化分析

本章節首先將以質譜檢測，對於電噴灑及電漿游離源，各別測試影響離子濃度之變因，進而取得最佳實驗參數。然而針對電漿氬氣氣體，以往因無法預測流場方向，只能靠著實驗所得質譜訊號，無法以科學方式證實因氣體氣流的吹帶而去獲得較好的離子濃度參數。因此，我們將氬氣電漿的氣體以氣體流場模擬的方式呈現將氣體轉為可視化流場。

4.1.1 實驗數據分析與流場模擬

(一) 電噴灑電壓對離子濃度之影響

首先，為取得電噴灑電壓變化對於總離子濃度影響之數值，並因毛細管經拉尖處理，管柱無法承載過大的溶液流率，故在此設定注射流率參數為 $0.2 \mu\text{L}/\text{min}$ ，接著改變電壓由 1.5 kV 至 8 kV ，穩定收集訊號五分鐘，整理結果由圖 4-1 所示。電噴灑在電壓 1.5 kV 時，噴霧角度會大於 180° ，隨著電壓的升高，噴灑角度將縮小至 90° 內，亦越往前端集中。由質譜量測訊號圖顯示，電噴灑電壓在 3 kV 以上會得到穩定，但在高於 3 kV 後的電噴灑質譜訊號並不會有太劇烈的變化，故本實驗會選擇以 $4 - 5 \text{ kV}$ 的電壓穩定區間作為電噴灑實驗參數。

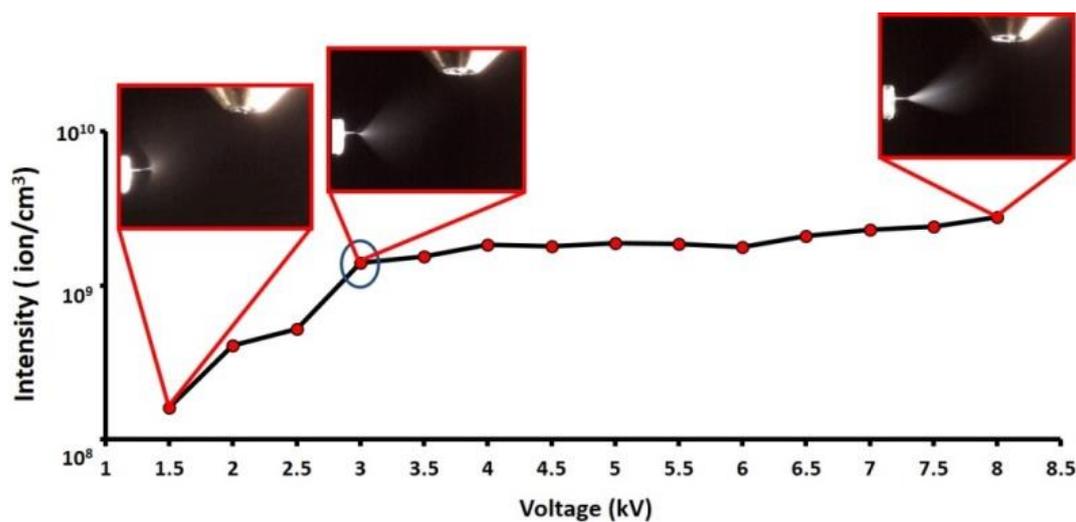


圖 4-1 電噴灑電壓對於總離子濃度訊號之影響結果圖。

(二) 探討溫度對於不同游離模式之影響

本實驗測試環境溫度的變化對於總離子濃度訊號是否有影響，由圖 4-2 中可觀察出兩種游離源訊號都會因為環境溫度的改變而產生變化。實驗由一開始的大氣環境中啟動游離源，接著將已加溫至 200°C 的探針靠近，各持續五分鐘的訊號收集，觀察總離子濃度圖之變化，而為了平滑訊號波動，本結果平均在 7 μ s 取得一次掃描數值，並以十一個掃描數值做移動平均處理。圖 4-2(A) 的電噴灑訊號在探針的高溫靠近後，提高了離子訊號兩個次方，但加熱後的電噴灑訊號曲線較不穩定，推測其原因是液體分子對於高溫的反應較為劇烈，如此高的溫度激發液體間的碰撞，因而使訊號的振盪幅度較為頻繁，而圖 4-2(B) 的電漿氣體對於溫度的反應較不顯著，但還是能使氬氣電漿離子提高一個次方的離子訊號，可以在未最佳化情況下，即能以提高溫度的方式，使游離訊號提高。

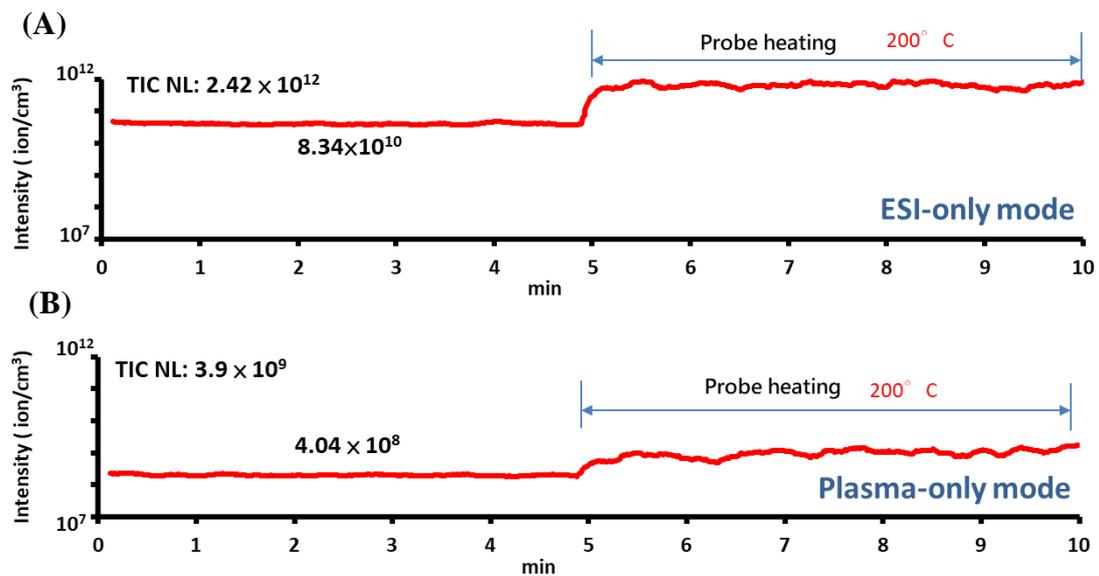


圖 4-2 溫度對於不同模式下之訊號影響。(A)電噴灑模式，(B)電漿模式。

(三) 氬氣流場位置對電漿離子濃度之影響

本節研究依照章節 3.1 所介紹之模擬條件，進行氬氣電漿氣體流場比較。先改變了前人實驗時之架構擺放位置，從垂直於質譜入口之擺放位置改變為正對質譜入口之方向。模擬結果等速分布圖如下圖 4-3，左為等速圖之圖標，圖 4-3(A)、(B)藍色區塊之速度為 0 m/s，而速度最高區域發生在質譜真空入口達 4.6 m/s，圖 4-3(A)前人的氣場流向與質譜真空吸取是垂直，故推斷離子是靠質譜真空吸取氬氣電漿產生的離子，也因為距離較遠的關係，在此位置上所得的離子濃度，沒有比正對質譜入口此位置得到的離子濃度來得高。圖 4-3(B)為本研究依 3.1.3 節的氣流模擬結果，將雙游離源裝置出口擺放與質譜入口為同軸向，且距離 5 mm 處，因此質譜得到的氬氣電漿離子將隨氣體直接送至質譜真空入口及內部真空吸取。本實驗並在此位置利用質譜量測，取得氬氣氣體流量對於離子強度之影響參數。

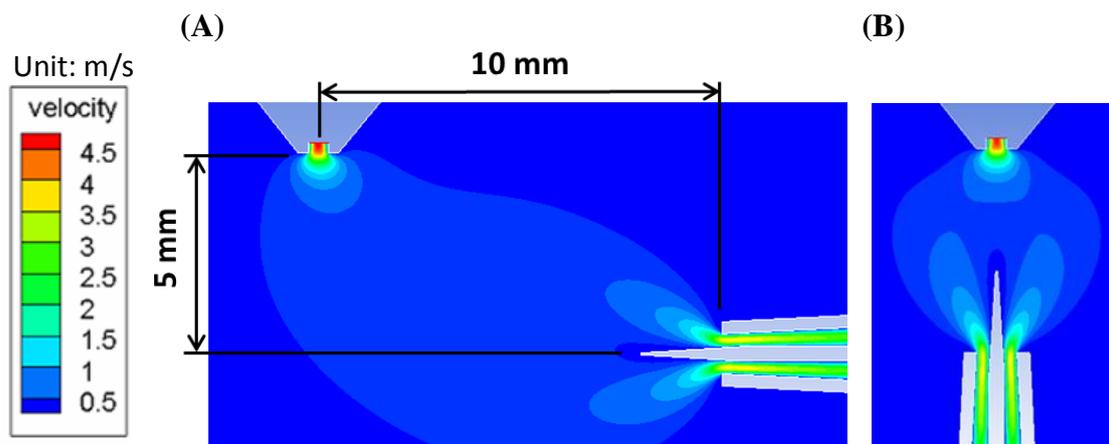


圖 4-3 模擬與前人擺放位置結果比較。(A)本實驗與質譜入口同軸擺放，(B)前人與質譜入口垂直擺放。

(四) 氬氣流量對電漿離子濃度之影響

本節實驗為收集氣體流量對於訊號強度之影響，在電漿游離源正對質譜入口 5 mm 處改變氣體流量參數，然而因氣體流量過大會影響質譜入口真空度，故實驗流量設定在 0.05 - 0.15 SLM，持續五分鐘穩定量測，其結果如圖 4-4 所示。流量在 0.05 SLM 時，訊號在 10^8 ion/cm³，而流量增加至 0.15 SLM 時，訊號提高至

10^9 ion/cm^3 ，由量測數據顯示，隨著氣體流量的增加，偵測到的離子濃度也跟著提高，故本研究選用 0.15 SLM 為氣體流量參數。本研究所得訊號振盪幅度，相較於前人[50]亦相對穩定，據文獻振幅在相對強度中，因擺放位置容易受到周圍環境氣流影響，有時接近 1 個數量級區間振盪，甚至有訊號中斷的不穩定訊號出現，而本研究之振幅控制在 0.5 個數量級區間，訊號較為穩定。然而，因氬氣氣體太靠近入口會影響到質譜真空度，因此本實驗以正對質譜入口而偏移位置做進一步的模擬與實驗參考。

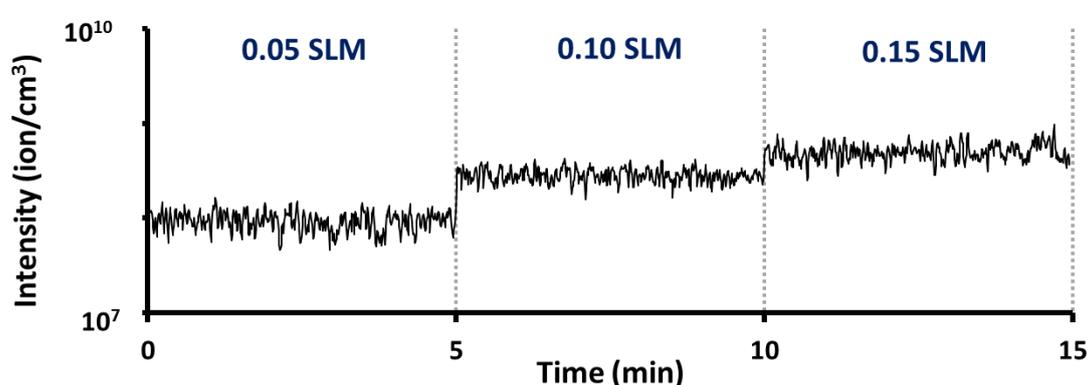


圖 4-4 質譜量測流量變化之總離子濃度圖。

(五) 氬氣流場偏移位置對電漿離子濃度之影響

本章節在改變架構的偏移距離將模擬及實際實驗數據做比較，實驗架構的部分在正對質譜入口 5 mm 處，且毛細管伸出於玻璃管出口距 2 mm 處，質譜入口約為負壓 3.5×10^{-5} Torr，偏移距離為正對質譜入口的 0 mm、1 mm、2 mm。

圖 4-5(A)模擬之結果顯示，正對入口的氣流，在氬氣噴出到大氣壓擴散後被質譜入口的真空所吸取，而偏移後的氣流，所得的氣體流量不平均，再從流場速度線來看，毛細管將會影響了氬氣流場，在偏移距離越大時，氣體須流經更長的路徑才能被質譜之真空吸取，而此模擬結果預測氬氣電漿離子隨著偏移距離的增加，且受於毛細管影響，訊號因而降低。

實際實驗部分，量測此架構之氬氣電漿離子，在以上位置參數所得到的質譜訊號，持續至少五分鐘所得之平均總離子濃度圖譜(Total Ion Chromatogram, TIC)訊號。結果如圖 4-5(B)所示，實驗證實在正對入口處量測到的離子濃度訊號最高，達 1.61×10^{10} ion/cm³，偏移 2 mm 及 3 mm 處分別為 1.27×10^{10} ion/cm³ 及 1.01×10^{10} ion/cm³，訊號都達 10^{10} 以上，皆為良好的量測結果，而在偏移 3 mm 處訊號下降到了十次方以下，此位置參數所得之訊號較為不理想。然而本章節實驗為了考慮氣體正對入口時，質譜內部真空會因為氣體進入而降低，真空幫浦運作更為耗力，故在位置參數中，我們選擇偏移 2 mm 處當作往後實驗參數。

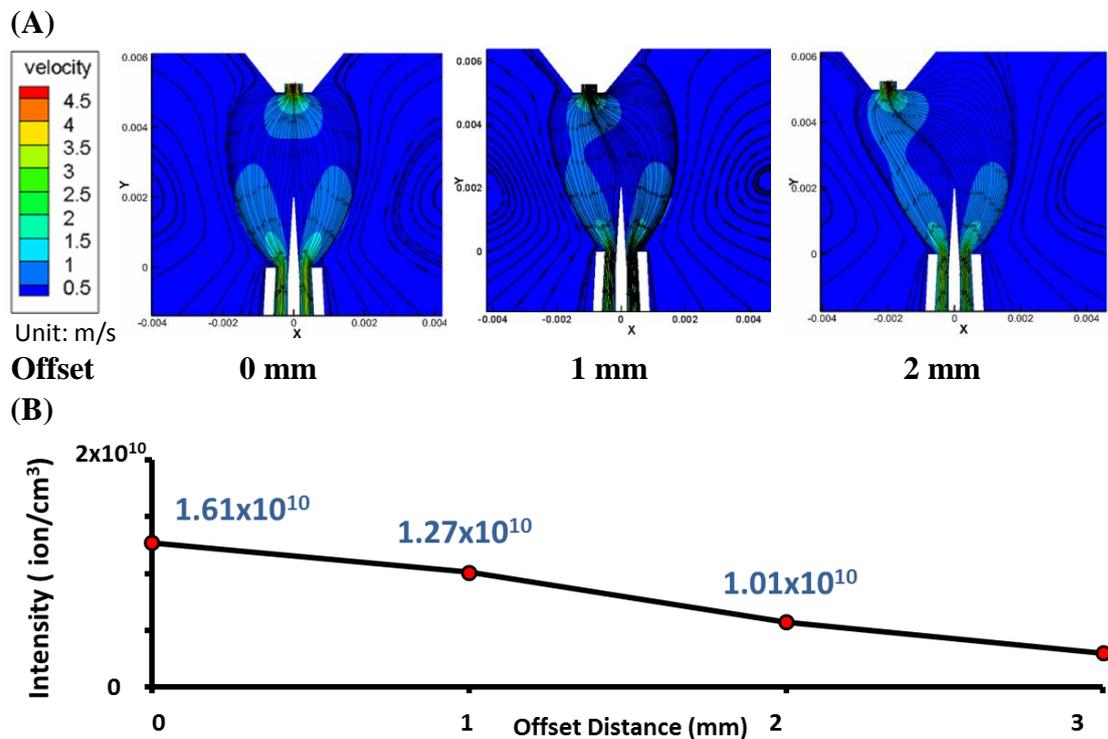


圖 4-5 偏移位置參數對於電漿離子濃度之影響。(A)模擬結果圖，(B)質譜訊號量測結果圖。

(六) 毛細管伸出長度對電噴灑離子濃度之影響

為探討模擬毛細管伸出不同長度時，質譜檢測所得之訊號，在上節實驗中說明本研究選擇在偏移 2 mm 之位置，實驗設置為玻璃管固定的情況下，改變毛細管伸出之距離，由伸出長度從 0.5 mm 每隔 0.5 mm 之間距移動至 3.0 mm 處。

圖 4-6(A)顯示模擬結果之速度流場及流線圖，可看出因毛細管的伸長，而改變氬氣流場，可觀察出以毛細管為中心之右邊的流場，隨著毛細管伸出距離，氣體因慣性作用而往正對質譜入口方向推進，再被質譜入口之真空吸入，故毛細管伸出距離越長，在流速線中可看出此部分有較曲折的氣體流場。

而圖 4-6(B)實際實驗量測部分，在 0.5 mm 與 1.0 mm 都可得相同次方之離子濃度，而隨著毛細管的伸長，離子濃度在伸出 1.5 mm 後逐漸下降，伸出最長的 3.0 mm 甚至與伸出 0.5 mm 時之離子濃度相差兩個次方。故在本實驗中，毛細管伸出長度 0.5 mm 與 1.0 mm 時為最佳實驗參數。

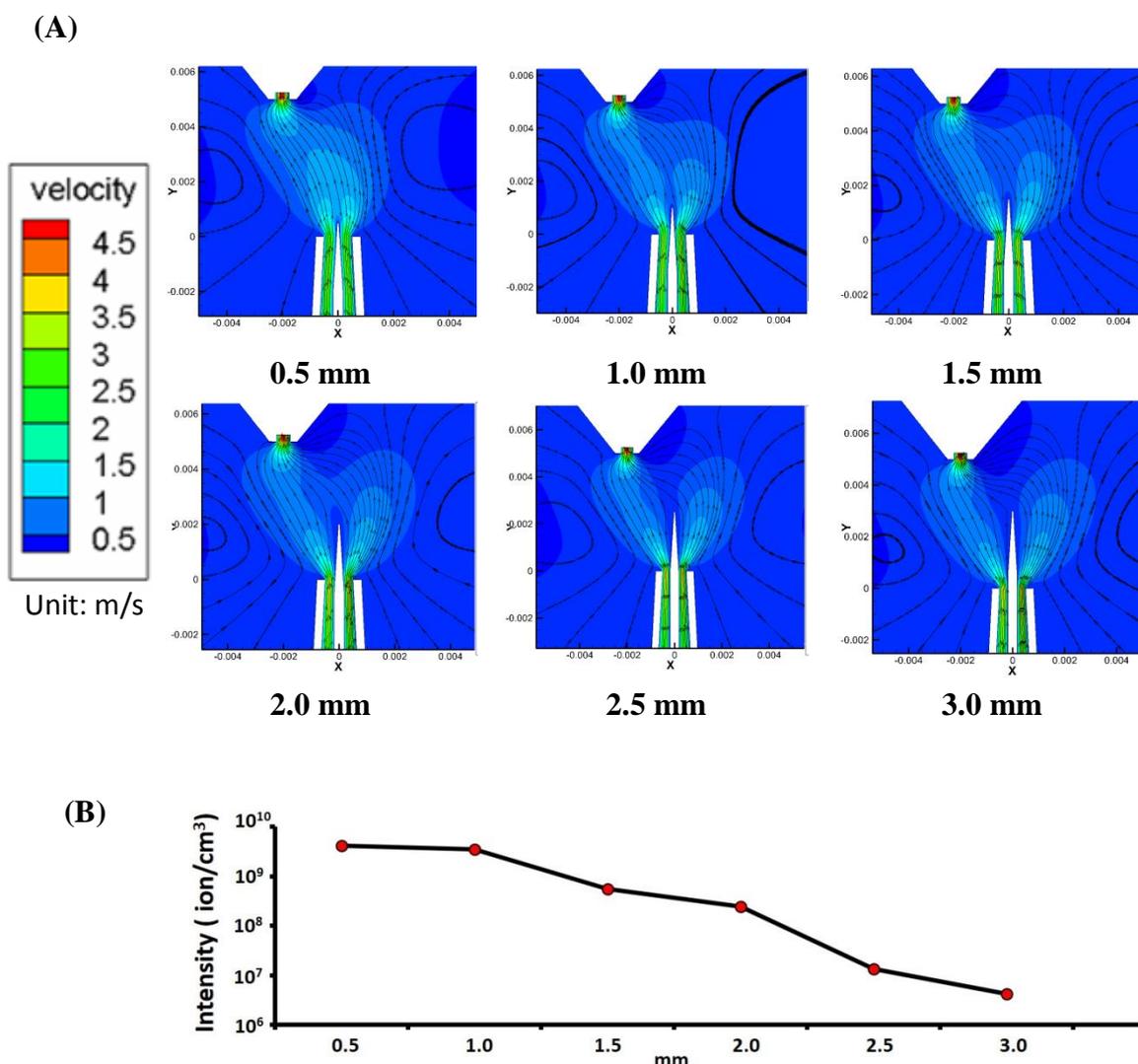


圖 4-6 毛細管伸出長度對於電噴灑總離子濃度之影響。(A)模擬結果圖，(B)質譜訊號量測結果圖。

4.1.2 平衡電噴灑游離源及電漿游離源之偵測訊號

在追求最佳化下，未考慮到兩者訊號需在同等次方訊號下，才能平均的量測到兩者游離源分別較能結合離子的物質，圖 4-7 中的 0 - 5 分鐘為電噴灑模式下所得之訊號圖，5 - 10 分鐘為電漿模式下的圖譜，最後 10 - 15 分鐘為雙游離源同時啟動時之圖譜。由此可觀察出電噴灑可提供的離子濃度遠大於電漿游離源可產生的離子，這樣的量測條件會導致，質譜分子訊號圖只看到電噴灑游離源所得到的圖譜，對於極性物質游離效能特別高，造成其他非極性物質訊號特別低，甚至與雜訊相等，導致分子圖訊號分析時會有判圖上的困難，且訊號太低的離子訊號峰量測也不具效力證明實驗結果。

故本實驗將調整電漿與電噴灑游離的訊號使兩游離源的訊號在相同濃度下偵測，而實驗規劃分為兩部分(1)提高電漿離子強度訊號，(2)降低電噴灑離子強度訊號，使雙游離源同時開啟時，能在相同次方下進行物質的量測。

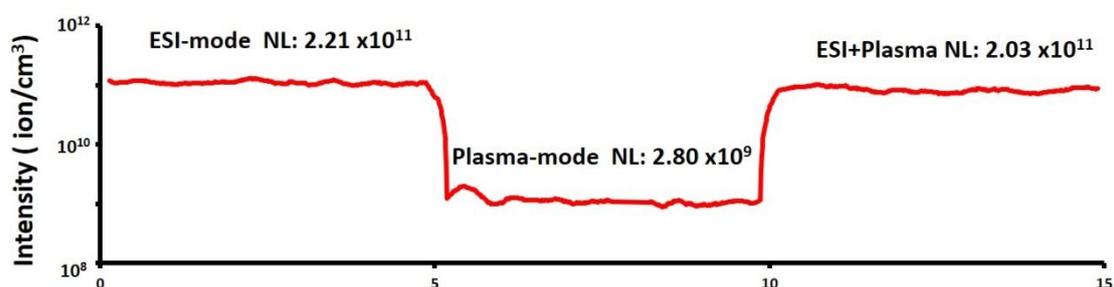


圖 4-7 電噴灑、電漿、雙游離源持續五分鐘之訊號圖。

(1) 提高電漿離子強度訊號

本實驗針對在電漿游離源部分，由圖 4-8 所示，在氣體周圍纏繞加熱線圈，以環境溫度改變可提升離子濃度訊號之特性，將離子濃度訊號提高。操作加熱線圈的條件為改變輸出電壓，去微調加熱線圈溫度，直至電漿訊號達九至十次方離子強度即可，通常加到 8 V 之電壓，溫升至 60°C 下操作本實驗，以免高溫時的線圈產生化學塑化劑物質影響分子質量圖譜。

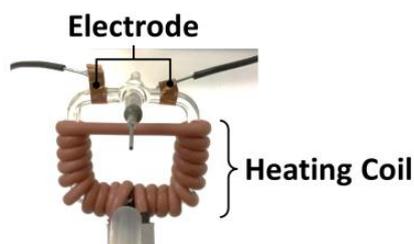


圖 4-8 加熱線圈纏繞玻璃管。

(2) 降低電噴灑離子強度訊號

電噴灑原先所產生噴霧的情形為圖 4-9(A)，而因毛細管越伸出玻璃管，將使電漿離子強度降低，故本實驗試著將毛細管往玻璃管內拉，如圖 4-9(B)所示，噴霧張角將被玻璃管所約束，使得噴灑效果明顯的被限制，而實際在質譜量測上可看出訊號被調降。圖 4-10 中的 0 - 5 分鐘為量測電噴灑總離子訊號圖，實驗時會先將訊號調整至電漿離子可及之訊號，使兩游離源切換時，可在相同濃度下，5 - 10 分鐘為電漿游離源加熱後之訊號，10 - 15 分鐘為雙游離源模式，因兩種游離方式的離子加總及碰撞下產生更多離子，故在雙模式下偵測到的訊號高於單一模式下所得的訊號。此實驗部分成功地將雙游離源模式時訊號不相等之問題解決。

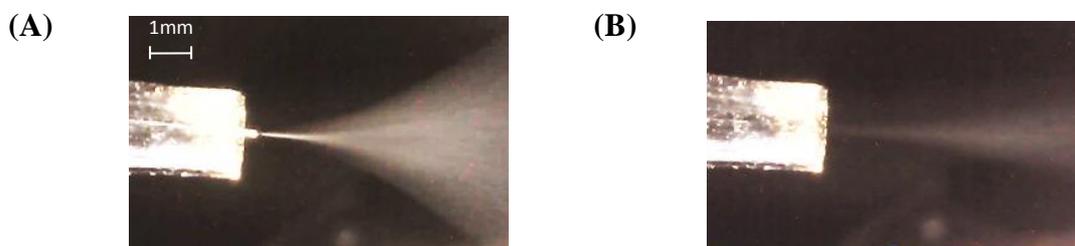


圖 4-9 電噴灑噴霧情形。(A)管外噴霧，(B)於玻璃管內噴霧被限制張角。

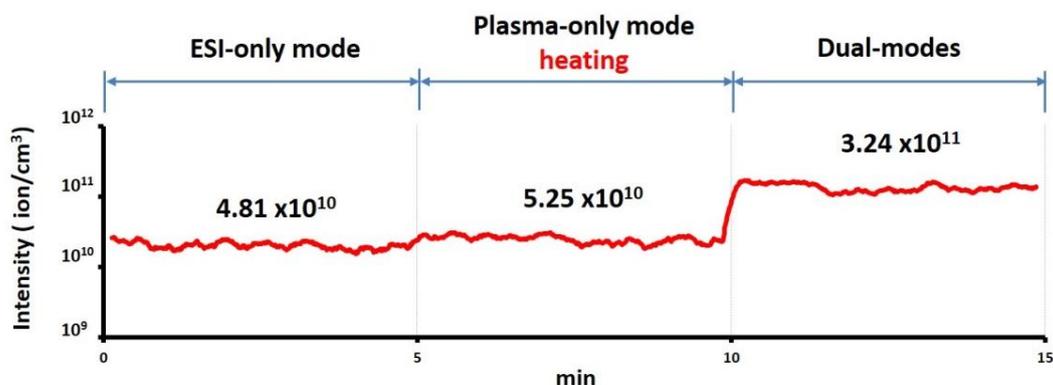


圖 4-10 三種模式平衡後之總離子訊號圖。

4.2 熱脫附探針檢測複方樣本

以往若以此架構量測液體樣本時，必須先將液體樣本稀釋至所需濃度，再將樣本溶液通入針筒推動，最後經由管線最後由毛細管後端通以高電壓，來產生樣本溶液帶電離子噴霧；而量測固體樣本時，須將樣本搗碎或是切割成適當尺寸後，放置於由鋁板上，透過加熱墊片傳導熱給鋁板，使樣本受熱脫附蒸散至游離源放置範圍。然而，在上述的給樣方式來說，管柱或加熱板上的樣本殘留是一大問題，對於樣本體積上更是一大限制。因此，本實驗以探針改變進樣的方式，解決了原先實驗中多個不便的操作方式，並節省了很多實驗操作時間，像是在管柱中的樣本做完量測後，還需要經過幾道繁雜的清洗步驟，要將針筒及管路先以甲醇水溶劑沖洗後，每個管線接頭還需經由甲醇、酒精、DD Water 以超音波震洗兩分鐘，每次的清潔時間需花上十幾分鐘，儘管經過如此嚴謹的沖洗步驟，一些較不易清洗的樣本，亦有可能永久殘留於其中，導致整組零件須換新，這反覆地量測過程中不只有時間上的浪費，器材費用上更是一大耗損。

本實驗以改良式熱脫附探針作為樣本取樣工具，其裝置如 3.2 節中圖 3-9 所示。以往的分析樣品必須置於游離源之平台介面上進行脫附游離，進而限制了樣本的體積大小、外觀形狀、平整度及游離介面之空間等，故需要不斷地改變游離源架構參數的設定。因此，本研究利用嵌入電烙鐵中的探針作為取樣的工具，如此一來，不必耗時將樣品處理成適當大小置放在游離源介面上，然而此採樣圓環之設計，可藉由取樣圓環刮取任何不同位置之樣品表面進行取樣，亦可先在任何一處收集分析樣本，增加電漿結合電噴灑游離源取樣及進樣的優點。本研究取樣方式由下圖說明，以圖 4-11(A)方式可將液體樣本定量滴定在探針圓環上，也可以以圖 4-11(B)、(C)方式將探針圓環直接沾取或刮取待測樣本。此探針為可拆式，可依待測樣本的多寡而嵌入適當的圓環尺寸。此探針式的採樣不僅對於採樣及游離位置的自由度高，對於樣本的容量也有很多的選擇，且以此採樣方式更適合像水果這種表面較粗糙之樣本。

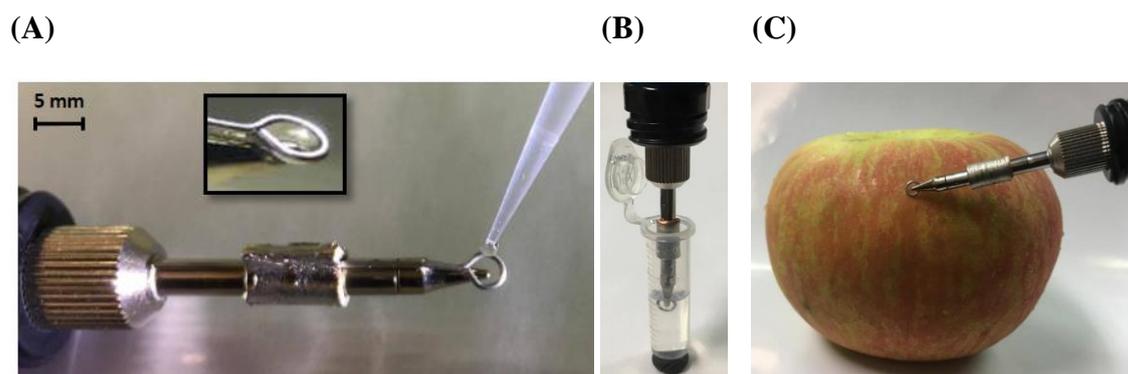
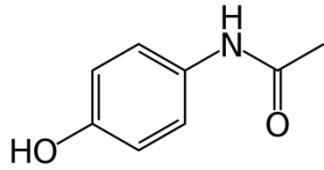


圖 4-11 探針取樣方式。(A)滴定管給樣，(B)液體樣本沾取，(C)水果表面採樣。

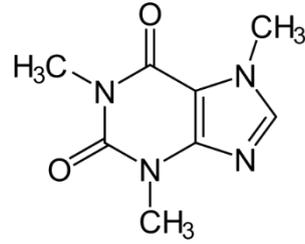
4.3.1 單電噴灑模式檢測市售感冒糖漿

本節實驗將市售感冒糖漿友露安，以 50% 甲醇水與藥劑稀釋 1：100，利用滴定管滴定 6 - 10 μL 液態樣本至探針圓環上，接著靠近雙游離源與質譜入口之間，按壓電烙鐵開關，使液體樣本瞬間加熱氣化，分析誤將與電噴灑帶電液滴形成分析物離子，其檢測結果如圖 4-13 所示。質譜結果圖可測得圖 4-12(A)主成分 Acetaminophen(乙醯胺酚)的分子訊號 151.2 g/mol ，在藥劑中含量為 15 $\text{mg}/60 \text{ mL}$ ，此藥劑可直接作用在腦部阻斷疼痛傳導，達到止痛退燒的效果。另外也量測到幫助提神的成分咖啡因，如圖 4-12(B)咖啡因(Caffeine) 成分及其分子量 194.2 g/mol ，含量為 1.5 $\text{mg}/60 \text{ mL}$ 。其他試劑中的成分因含量低而未明顯的偵測到。

(A) Acetaminophen (15 mg/60 mL) (B) Caffeine (1.5 mg/60 mL)



Molecular weight: : 151.2 g/mol



Molecular weight: : 194.2 g/mol

圖 4-12 感冒糖漿主成分之結構式、分子式及分子量。(A)Acetaminophen(乙醯胺酚)，(B)Caffeine(咖啡因)。

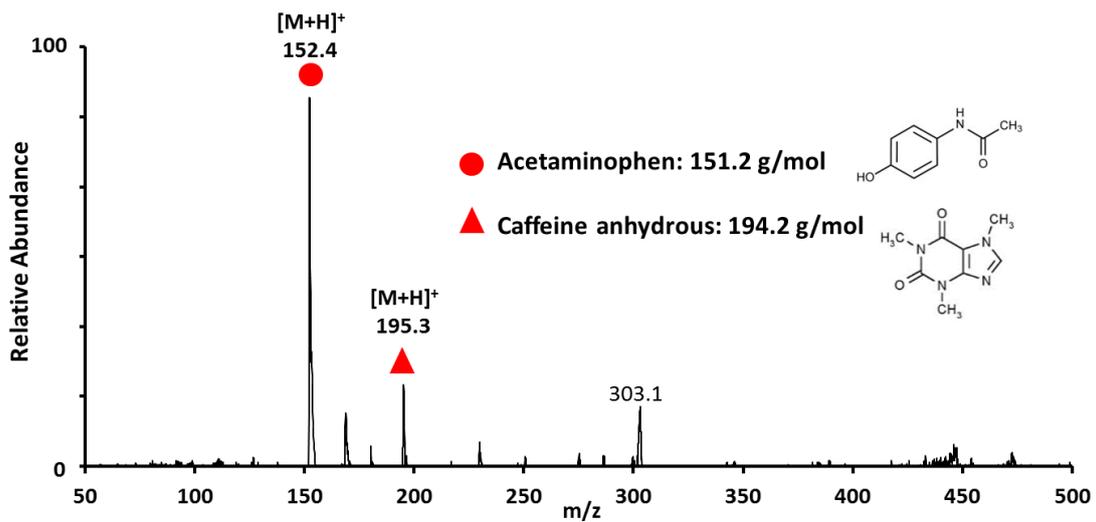


圖 4-13 感冒糖漿於電噴灑模式檢測質譜圖。

4.3.2 單電漿模式偵測複方中草藥

本節實驗針對本研究架構對於固態樣本之檢測，檢測端之游離源開啟在電漿模式下，將肉桂、當歸、丁香三種中藥搗碎磨粉後，以探針沾取中藥粉末樣本，接著加熱電烙鐵使樣本加熱脫附，隨離子游離帶電進入質譜偵測。經質譜偵測可得此三種中藥樣本之主揮發性物質分子訊號及其他未知揮發性成分，檢測結果如圖 4-14。實驗結果檢測出所屬樟科植物的肉桂(Cinnamomum Cassia)，以符號●示之，其成分桂皮醛(Cinnamaldehyde)分子量 132.2 g/mol，是一種醛類有機化合物，此為肉桂的植物體內大量含有的揮發性成分，肉桂樹皮的特殊香味正是來源於此化合物，肉桂的成分中也同時檢測出香豆素(Coumarin)分子量 146.1 g/mol 及黃樟油素(Safrole)分子量 162.2 g/mol 等揮發性物質。另一種中藥材丁香(Flos Caryophyllata)，以符號▲示之，其所含之揮發性物質乙醯丁香酚(Acetyl Eugenol)分子量 206.2 g/mol、丁香酚(Eugenol)分子量 164.2 g/mol、水楊酸甲酯(Methyl Salicylate)分子量 152.6 g/mol 等。以及中藥材當歸 (Angelica)，以符號■示之，其中所含的揮發性物質藜本內酯(Ligustilide)分子量 190.2 g/mol，三種中藥材之揮發性物質都在本研究之質譜分析裝置同時被檢測。

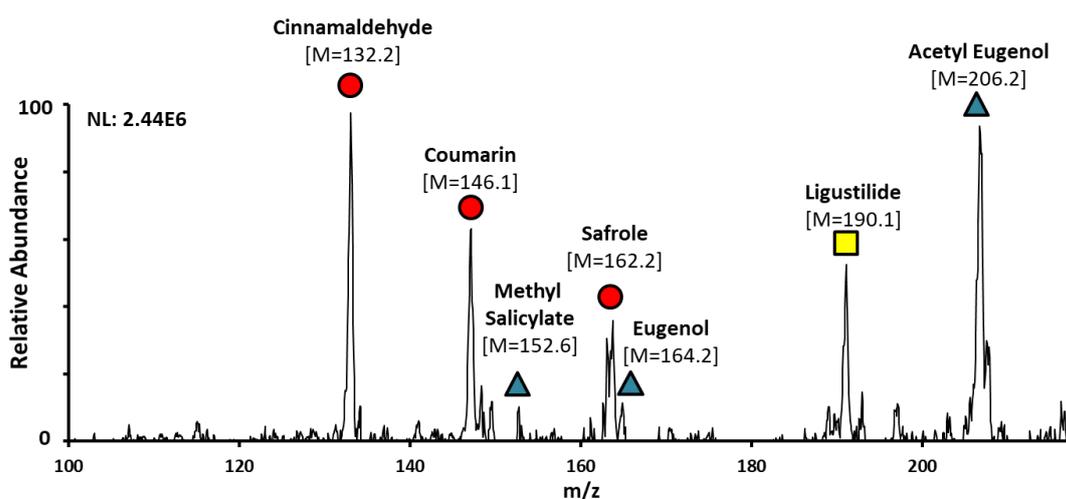


圖 4-14 中草藥於單電漿模式檢測質譜圖。

4.3 蔬果農藥殘留檢測

農藥的使用可有效防治農作生產時，病害、蟲害、細菌或是雜草等影響作物生長因素，而農藥可殺蟲、殺菌之特性，其對於人體也有一定程度的影響，農委會嚴格抽查規定農藥使用劑量，避免食入過量的農藥劑。

一般傳統分析上，若要分析蔬果的殘留農藥，必須先將待測蔬果均質化，且經此方法處理後，樣品中的基質變得十分複雜，因此必須經過複雜的樣品前處理步驟，再以注射針推送至液相層析串聯質譜儀(LC/MS)進行分析。若以上述的方法，往往分析一個樣品需要耗費非常多時間，而本研究的架構，探針式熱脫附雙游離源質譜法相較之下是十分快速的方法。以下將利用本研究之架構，對於市場販售蔬果做一系列地檢測分析，在單電漿模式、單電漿模式以及雙游離源三種不同模式下，檢測分析未經清洗前之表面殘留農藥情況，最後在雙游離源模式下，檢測蔬果及清洗前後之表面成分差異。

4.3.1 雙游離源模式檢測蔬果表皮之農藥殘留

本實驗針對市場購入的葡萄，直接以探針刮取果皮表面，靠近質譜並將探針加熱，開啟電噴灑、電漿及雙游離源模式做量測，對於偵測結果得到的質譜訊號圖做資料庫查詢，並參考行政院農業委員會《葡萄良好農業規範》一冊中，葡萄在夏日栽種期可能會受黑痘病、露菌病、白粉病、晚腐病等等的病害，藥劑貝芬替可針對葡萄的黑痘病作為保護或治療植物黴菌感染的殺黴菌劑，同樣為殺菌劑的農藥白克列則為晚腐病的植物保護藥劑。其中白克列殺菌範圍較廣泛，具有預防作用，幾乎對所有類型的真菌病害都有活性，對防治植物的白粉病、菌核病、根腐病、灰霉病和各種腐爛病都非常有效，並呈現出耐雨水沖刷能力及持久性。根據圖 4-15 的檢測結果，在電噴灑游離模式下檢測到殺菌劑貝芬替(Carbendazim)分子量 191.2 g/mol，以及其他殘留於果皮的未知成份，在電漿游離源下檢測到明

顯的殺菌劑白克列(Boscalid)分子量 343.2 g/mol 之訊號，但電漿模式下對於另一種殺菌劑貝芬替的游離效果較不明顯。最後，在雙游離源模式下，兩種藥劑都被偵測到，且極性較弱之物質白克列，在此模式中之檢測結果亦提升了檢測訊號強度。其結果證明了此雙游離源能同時檢測極性及非極性物質，且對於非極性樣本的檢測，在此模式中能提高游離性能。

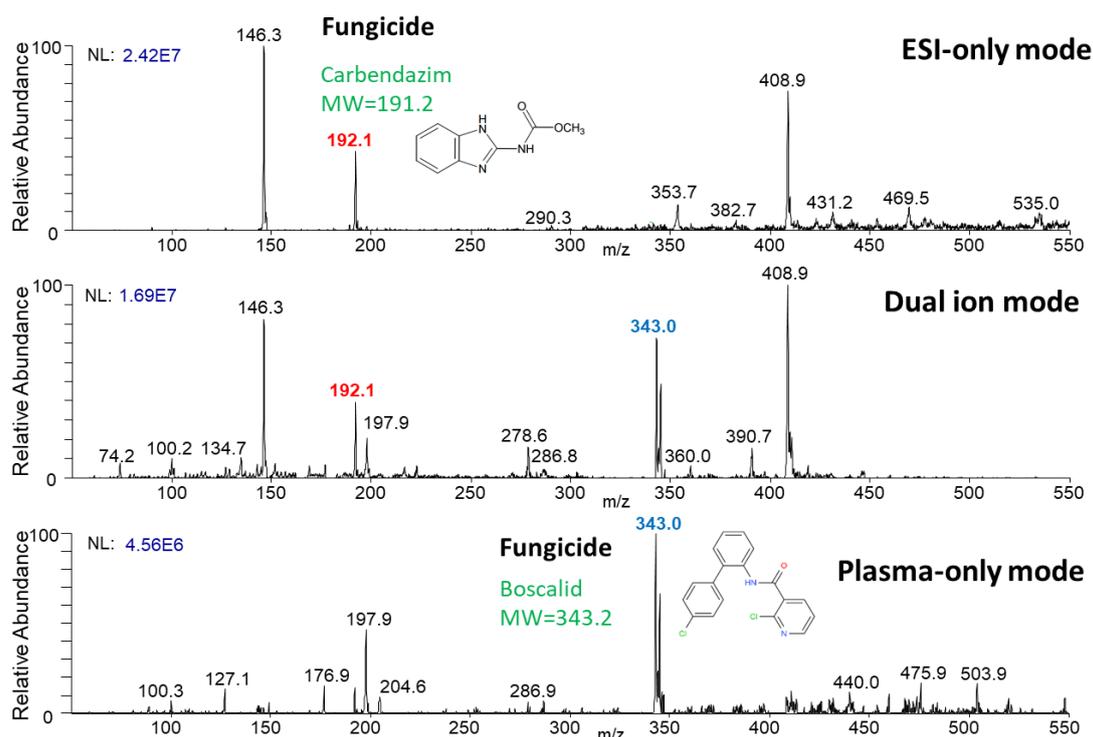


圖 4-15 葡萄表皮成分質譜圖。(A)電噴灑模式中獲得農藥貝芬替訊號，(B)雙游離模式中同時測得貝芬替及白克列訊號，(C)電漿模式中獲得農藥白克列訊號。

另外，在雙游離源模式中檢測水果蓮霧表皮成分，檢測結果由圖 4-16 所示，其中在電噴灑模式下檢測到殺菌劑亞托敏(Azoxystrobin)分子量 403.4 g/mol，而在電漿模式下對於此種農藥的游離效能較差，且在電漿模式中檢測出另一未知成分 198.0 g/mol，在電噴灑模式中此成分檢出的訊號較不明顯，而在雙游離源模式下可同時檢測出兩項成分。其結果亦證明本研究的雙游離源模式，可同時獲得電噴灑以及電漿游離源中之待測物成分。

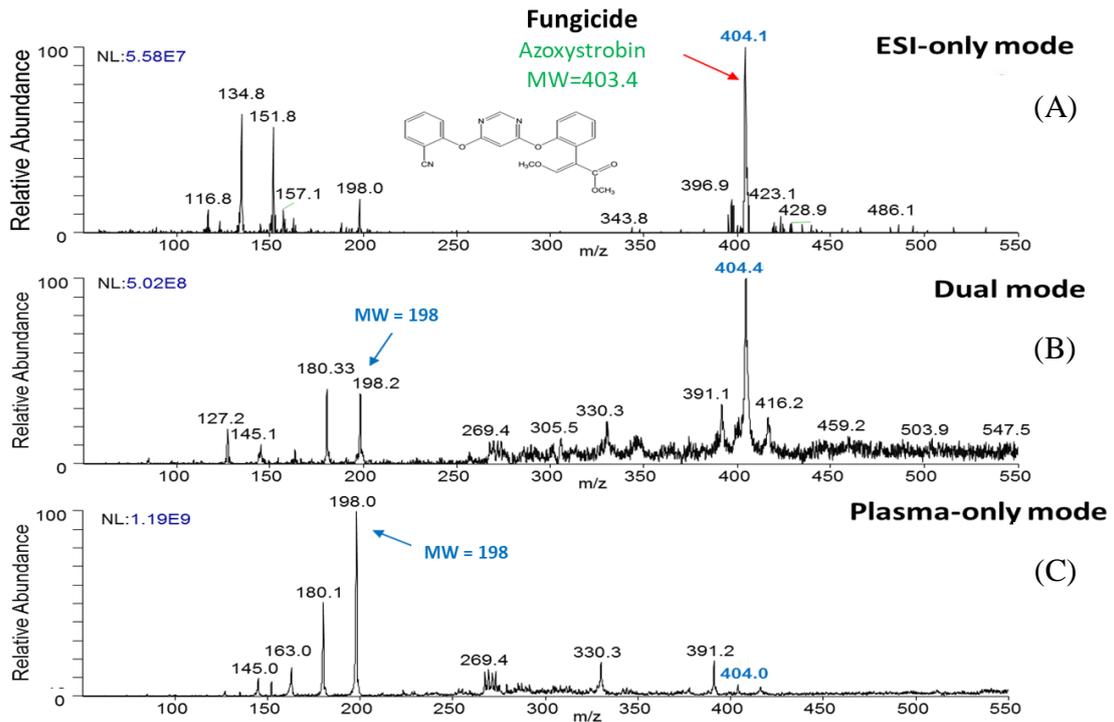


圖 4-16 蓮霧表皮成分質譜圖。(A)電噴灑模式中獲得農藥亞托敏訊號，(B)雙游離模式中同時測得亞托敏及未知物訊號，(C)電漿模式中獲得較高未知物訊號。

接下來利用雙游離源得良好的游離效能，對於蔬菜甜椒直接以熱脫附探針刮取表面做質譜檢測，其檢測結果由圖 4-17 所示。而在此模式下檢測當中，同時得到三種農藥分子量訊號及其他存在於表皮之未知成分，其中檢測結果得到多種蔬果在栽種時，噴灑防止蟲害的殺蟲劑成分納乃得(Methomyl)與得分諾(Tebufenozide)，其分子量分別為 162.2 g/mol 與 352.5 g/mol，以及檢測出殺菌劑亞托敏(Azoxystrobin)分子量 403.4 g/mol，。

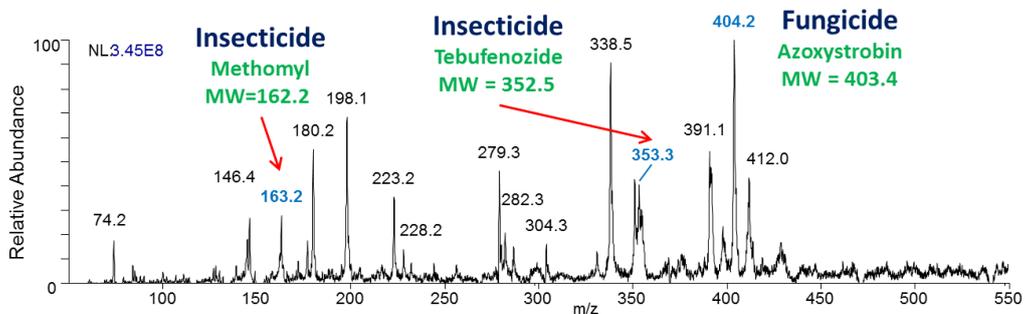


圖 4-17 甜椒表皮成分質譜圖。

最後，在雙游離源模式下，檢測水果草莓表皮的農藥，其經清洗前後的比較，由圖 4-18 所示。草莓表面在清洗前，圖 4-18(A)檢測到防菌作用的農藥依滅列 (Imazalil)，其分子量為 297.2 g/mol。然而，經過圖 4-18(B)的水以及圖 4-18(C)的鹽水攪拌清洗過後，此農藥劑的成分明顯減少。本實驗結果說明了蔬果在市場購入後，必須先經過沖洗清潔後，才能將表面藥劑去除，此步驟亦能避免食用蔬果時，有大量的農藥劑進入人體，在體內難以代謝，危害到人體健康。

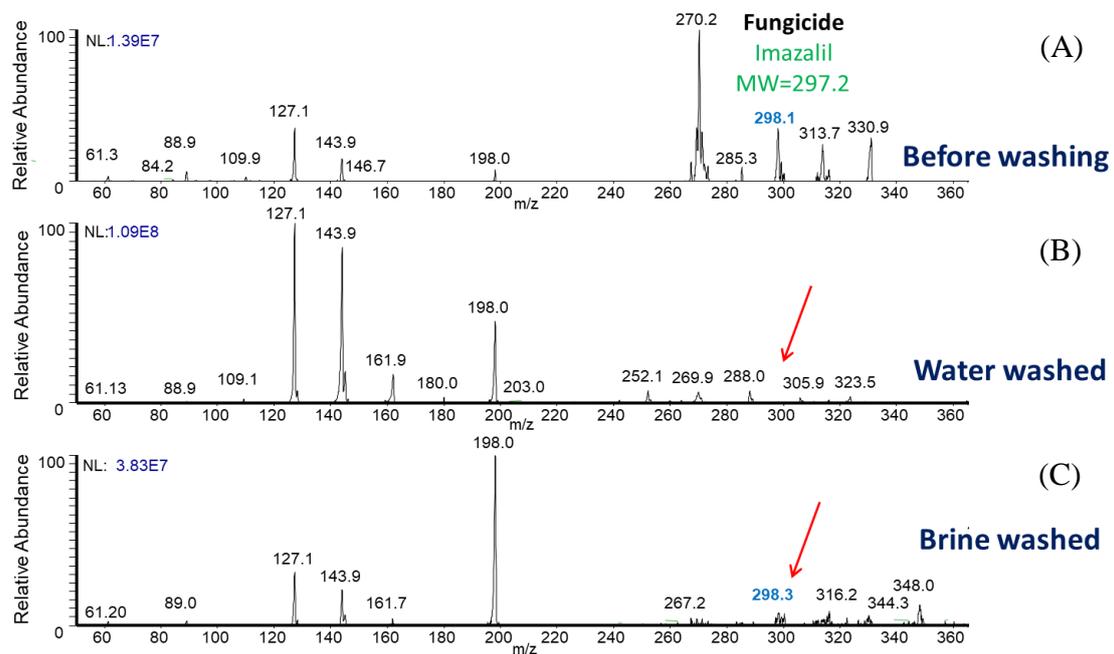


圖 4-18 草莓清洗前後之表皮成分質譜圖。(A)表面未清洗前，(B)經水清洗後，(C)經鹽水清洗後。

第五章 結論與未來展望

5.1 結論

本研究完善了十字型同軸雙游離源裝置，首先利用計算流體力學之數值分析方法，運算常壓介電質放電氦氣電漿之流場，模擬結果可觀察到玻璃管出口最高速度範圍，亦可觀察到出口流速急劇下降及氣體擴散情形。之後亦利用模擬結果之位置條件，使用質譜儀做實際偵測，於改變玻璃管出口位置、毛細管擺放位置，獲得與模擬匹配之介電質放電電漿產生之總離子濃度。且以氦氣氣體流量 0.15 SLM，正對質譜入口偏移 2 mm 位置做質譜離子濃度訊號量測，得到高達 5.25×10^{10} ion/cm³ 離子濃度訊號，相較於前人量測的 10^9 高出一個數量級。並且經一連串的實驗證實，上述參數為此架構之最佳化參數。此外，亦解決以往同軸式電噴灑及大氣壓力化學雙游離源離子訊號不相等之問題，此部分參考本研究的流體模擬及實際實驗收集的參數特性，在玻璃外管徑升溫至 60°C 加熱氣體，以提高電漿離子濃度，並將毛細管內伸 3 - 4 mm，由玻璃管徑限制電噴灑噴霧，以降低電噴灑離子濃度，最終成功地使雙游離源模式同時開啟時，濃度訊號維持在相同次方。最後，以系統穩定後之架構，運用改良式熱脫附探針的採樣方式檢測，此方式也省去了檢測後的清洗時間，亦使採樣不受限於樣品的形狀及大小，並於蔬果農藥殘留檢測分析，成功地在雙游離源啟動時，同時量測到天然樣本蔬果表皮上極性及弱極性化合物。

表 5-1 整理了本研究與先前游離源裝置的比較，在架構位置、訊號穩定度、採樣方式、檢測時間都優於先前研究。從夾持治具的建立，三軸移動平台可精確的移動玻璃管架構位置，改善以往移動位置參數要鬆下夾具上的螺絲。且本研究在流場的測試找到位置之最佳參數，進而使訊號的穩定度提高，亦得到高於以往的離子濃度一個數量級。改變樣品量測方式，亦減少很多的檢測時間，以及先前裝置在取樣上的限制，對於農藥殘留檢驗亦是一項極為方便的檢測方法。

表 5-1 先前裝置與本研究改善其架構之比較。

| Items \ Devices | Criss-cross Symmetric Coaxial Dual Ion Sources | |
|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Prior art | Proposed work |
| Holding device | Any angle but inaccurate  | 3-axis movable platform and accurate within 0.1 mm  |
| Flow field | Invisible  | Visible  |
| Amplitude stability | Less stable | More stable |
| Ion intensity(ion/cm ³) | 10 ⁹ | 10 ¹⁰ |
| Cleaning times(min) | 15 | 3 |
| Sample shape & size | Sample have to be cut into appropriate shape & size | Sample shape & size is not an issue |

5.2 未來展望

目前本研究模擬部分，僅對於氬氣電漿氣體的部分流場做分析，其餘如電場情況，希望未來能夠更進一步分析，將電漿離子送向管外的電場梯度，以及電噴灑電場與其噴霧張角作為模擬主題，更能掌握離子動向，如此一來必定能更穩定地產生離子訊號。

另外，本研究之加熱探針使用市售電池式加熱器，使用約 4.5 V 電池電壓供電，只有一種輸出功率，故無法在加熱溫度上做控制，對於沸點較低的樣本，容易過度加熱因此而碳化，若實驗改以直流電源供應器，可依照樣品溫度需求施加電壓，如此一來可以控制探針溫度，亦沒有電池消耗問題，減少環境汙染。

最後，希望本實驗 TD-ESI+APCI 未來結合市售商業化質譜儀，將本游離源裝置開發成相符於市售之可拆卸替換游離源規格，完成本研究主題最終目的。

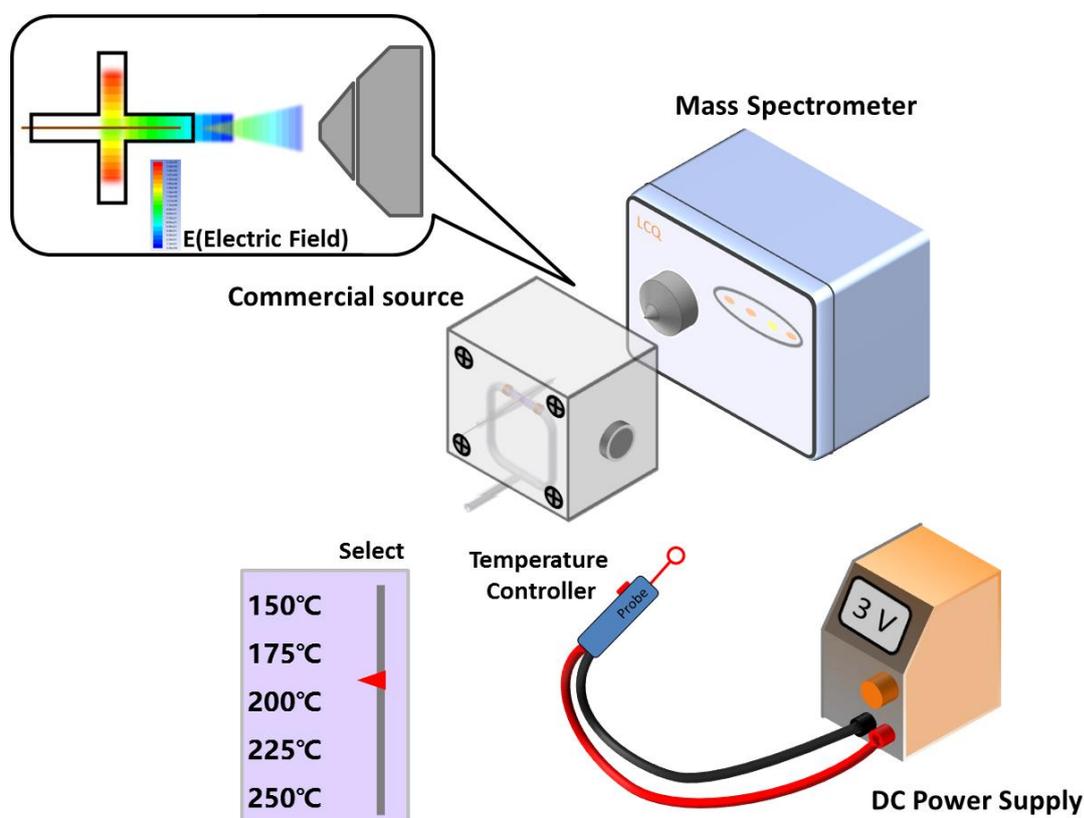


圖 5-1 探針溫度控制、電場模擬及商業化同軸式雙游離源示意圖。

參考文獻

- [1] 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.
- [2] R. G. Cooks, Z. Ouyang, Z. Takats, and J. M. Wiseman, "Ambient mass spectrometry," *Science*, vol. 311, pp. 1566-1570, 2006.
- [3] Z. Takats, J. M. Wiseman, and R. G. Cooks, "Ambient mass spectrometry using desorption electrospray ionization (DESI): instrumentation, mechanisms and applications in forensics, chemistry, and biology," *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 40, pp. 1261-1275, 2005.
- [4] T. Guo, W. Yong, Y. Jin, L. Zhang, J. Liu, S. Wang, Q. Chen, Y. Dong, H. Su, and T. Tan, "Applications of DART-MS for food quality and safety assurance in food supply chain," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 36, pp. 161-187, 2017.
- [5] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, "From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 71, pp. 1819-1828, 1999.
- [6] X. Ding and Y. Duan, "Plasma-based ambient mass spectrometry techniques: The current status and future prospective," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 34, pp. 449-473, 2015.
- [7] M. Smoluch, P. Mielczarek, and J. Silberring, "Plasma-based ambient ionization mass spectrometry in bioanalytical sciences," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 35, pp. 22-34, 2016.
- [8] 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.
- [9] H. Hayen, A. Michels, and J. Franzke, "Dielectric barrier discharge ionization for Liquid Chromatography/Mass Spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 81, pp. 10239-10245, 2009.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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*, vol. 83, pp. 1084-1092, 2010.
- [14] A. W. Nørgaard, V. Kofoed-Sørensen, B. Svensmark, P. Wolkoff, and P. A. Clausen, "Gas chromatography interfaced with atmospheric pressure ionization-quadrupole time-of-flight-mass spectrometry by low-temperature plasma ionization," *Analytical Chemistry*, vol. 85, pp. 28-32, 2012.
- [15] J. Zeleny, "The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces," *Physical Review*, vol. 3, p. 69-91, 1914.
- [16] J. Zeleny, "Instability of electrified liquid surfaces," *Physical Review*, vol. 10, p. 1-6, 1917.
- [17] L. L. Mack, P. Kralik, A. Rheude, and M. Dole, "Molecular beams of macroions. II," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 52, pp. 4977-4986, 1970.
- [18] M. Dole, L. Mack, R. Hines, R. Mobley, L. Ferguson, and M. d. Alice, "Molecular beams of macroions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, pp. 2240-2249, 1968.
- [19] 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.
- [20] A. P. Bruins, T. R. Covey, and J. D. Henion, "Ion spray interface for combined liquid chromatography/atmospheric pressure ionization mass spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 59, pp. 2642-2646, 1987.
- [21] J. H. Wahl, D. R. Goodlett, H. R. Udseth, and R. D. Smith, "Attomole level capillary electrophoresis-mass spectrometric protein analysis using 5. μ m id capillaries," *Analytical Chemistry*, vol. 64, pp. 3194-3196, 1992.
- [22] D. C. Gale and R. D. Smith, "Small volume and low flow-rate electrospray ionization mass spectrometry of aqueous samples," *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 7, pp. 1017-1021, 1993.
- [23] M. S. Wilm and M. Mann, "Electrospray and Taylor-Cone theory, Dole's beam of macromolecules at last?," *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 136, pp. 167-180, 1994.
- [24] M. Wilm and M. Mann, "Analytical properties of the nanoelectrospray ion source," *Analytical Chemistry*, vol. 68, pp. 1-8, 1996.
- [25] A. P. Bruins, "Mechanistic aspects of electrospray ionization," *Journal of*

- Chromatography A*, vol. 794, pp. 345-357, 1998.
- [26] G. Taylor, "Disintegration of water drops in an electric field," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 280, pp. 383-397, 1964.
- [27] P. Kebarle and L. Tang, "From ions in solution to ions in the gas phase," *Analytical Chemistry*, vol. 65, pp. 972A-986A, 1993.
- [28] A. Gomez and K. Tang, "Charge and fission of droplets in electrostatic sprays," *Physics of Fluids*, vol. 6, pp. 404-414, 1994.
- [29] D. B. Hager, N. J. Dovichi, J. Klassen, and P. Kebarle, "Droplet electrospray mass spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 66, pp. 3944-3949, 1994.
- [30] M. Z. Huang, S. C. Cheng, Y. T. Cho, and J. Shiea, "Ambient ionization mass spectrometry: a tutorial," *Analytica Chimica Acta*, vol. 702, pp. 1-15, 2011.
- [31] C. P. Kuo and J. Shiea, "Application of direct electrospray probe to analyze biological compounds and to couple to solid-phase microextraction to detect trace surfactants in aqueous solution," *Analytical Chemistry*, vol. 71, pp. 4413-4417, 1999.
- [32] R. Haddad, H. M. Milagre, R. R. Catharino, and M. N. Eberlin, "Easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry combined with thin-layer chromatography," *Analytical Chemistry*, vol. 80, pp. 2744-50, 2008.
- [33] Y. Song and R. G. Cooks, "Atmospheric pressure ion/molecule reactions for the selective detection of nitroaromatic explosives using acetonitrile and air as reagents," *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 20, pp. 3130-3138, 2006.
- [34] J. Shiea, M. Z. Huang, H. J. Hsu, C. Y. Lee, C. H. Yuan, I. Beech, and J. Sunner, "Electrospray-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for direct ambient analysis of solids," *Rapid Commun Mass Spectrom*, vol. 19, pp. 3701-4, 2005.
- [35] C. M. Hong, F. C. Tsai, and J. Shiea, "A multiple channel electrospray source used to detect highly reactive ketenes from a flow pyrolyzer," *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 1175-1178, 2000.
- [36] H. J. Hsu, T. L. Kuo, S. H. Wu, J. N. Oung, and J. Shiea, "Characterization of synthetic polymers by electrospray-assisted pyrolysis ionization-mass spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 77, pp. 7744-7749, 2005.
- [37] H. J. Hsu, J. N. Oung, T. L. Kuo, S. H. Wu, and J. Shiea, "Using electrospray-assisted pyrolysis ionization/mass spectrometry for the rapid characterization of trace polar components in crude oil, amber, humic substances, and rubber samples," *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 21, pp. 375-384, 2007.

- [38] H. Chen, Z. Ouyang, and R. G. Cooks, "Thermal production and reactions of organic ions at atmospheric pressure," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 3656-3660, 2006.
- [39] H. Inoue, H. Hashimoto, S. Watanabe, Y. T. Iwata, T. Kanamori, H. Miyaguchi, K. Tsujikawa, K. Kuwayama, N. Tachi, and N. Uetake, "Thermal desorption counter-flow introduction atmospheric pressure chemical ionization for direct mass spectrometry of ecstasy tablets," *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 44, pp. 1300-1307, 2009.
- [40] F. Basile, S. Zhang, Y. S. Shin, and B. Drolet, "Atmospheric pressure-thermal desorption(AP-TD)/electrospray ionization-mass spectrometry for the rapid analysis of Bacillus spores," *Analyst*, vol. 135, pp. 797-803, 2010.
- [41] O. S. Ovchinnikova, M. P. Nikiforov, J. A. Bradshaw, S. Jesse, and G. J. Van Berkel, "Combined atomic force microscope-based topographical imaging and nanometer-scale resolved proximal probe thermal desorption/electrospray ionization-mass spectrometry," *Acs Nano*, vol. 5, pp. 5526-5531, 2011.
- [42] T. Ghislain, P. Faure, and R. Michels, "Detection and monitoring of PAH and oxy-PAHs by high resolution mass spectrometry: comparison of ESI, APCI and APPI source detection," *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, vol. 23, pp. 530-536, 2012.
- [43] M. Himmelsbach, W. Buchberger, and E. Reingruber, "Determination of polymer additives by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. A comparison of atmospheric pressure photoionization (APPI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), and electrospray ionization (ESI)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, pp. 1213-1219, 2009.
- [44] O. A. Ismaiel, M. S. Halquist, M. Y. Elmamly, A. Shalaby, and H. T. Karnes, "Monitoring phospholipids for assessment of ion enhancement and ion suppression in ESI and APCI LC/MS/MS for chlorpheniramine in human plasma and the importance of multiple source matrix effect evaluations," *Journal of Chromatography B*, vol. 875, pp. 333-343, 2008.
- [45] A. Albert and C. Engelhard, "Characteristics of low-temperature plasma ionization for ambient mass spectrometry compared to electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization," *Analytical Chemistry*, vol. 84, pp. 10657-10664, 2012.
- [46] S. A. Smith, T. A. Blake, D. R. Ifa, R. G. Cooks, and Z. Ouyang, "Dual-source mass spectrometer with MALDI-LIT-ESI configuration," *Journal of Proteome Research*, vol. 6, pp. 837-845, 2007.
- [47] R. T. Gallagher, M. P. Balogh, P. Davey, M. R. Jackson, I. Sinclair, and L. J. Southern, "Combined electrospray ionization - atmospheric pressure chemical

- ionization source for use in high-throughput LC-MS applications," *Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 973-977, 2003.
- [48] L. M. Lang, P. W. Dalsgaard, and K. Linnet, "Quantitative analysis of cortisol and 6 β -hydroxycortisol in urine by fully automated SPE and ultra-performance LC coupled with electrospray and atmospheric pressure chemical ionization (ESCI)-TOF-MS," *Journal of Separation Science*, vol. 36, pp. 246-251, 2013.
- [49] S. C. Cheng, S. S. Jhang, M. Z. Huang, and J. Shiea, "Simultaneous detection of polar and nonpolar compounds by ambient mass spectrometry with a dual electrospray and atmospheric pressure chemical ionization source," *Analytical Chemistry*, vol. 87, pp. 1743-1748, 2015.
- [50] 陳俊邑, "氦氣電漿及電噴灑雙游離源系統於質譜分析之應用," 機械與機電工程學系研究所, 中山大學, 2016.
- [51] B. B. Schneider, E. G. Nazarov, F. Londry, P. Vouros, and T. R. Covey, "Differential mobility spectrometry/mass spectrometry history, theory, design optimization, simulations, and applications," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 35, pp. 687-737, 2016.
- [52] Q. Yu, L. Tang, K. Ni, X. Qian, and X. Wang, "Computer simulations of a new toroidal-cylindrical ion trap mass analyzer," *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 30, pp. 2271-2278, 2016.
- [53] X. Zhou and Z. Ouyang, "Ion transfer between ion source and mass spectrometer inlet: electro-hydrodynamic simulation and experimental validation," *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 30, pp. 29-33, 2016.
- [54] P. Kebarle and U. H. Verkerk, "Electrospray: from ions in solution to ions in the gas phase, what we know now," *Mass Spectrom Review*, vol. 28, pp. 898-917, 2009.
- [55] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmanson, and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas: A review," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 61, pp. 2-30, 2006.
- [56] R. B. Cody, J. A. Laramée, 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.
- [57] ANSYS Fluent, "User's guide release 16.1," *Ansys Inc*, 2015.
- [58] <http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNo/4229/Thermo-Scientific/LCQ-Fleet-trade--Ion-Trap-Mass-Spectrometer/>

自述

姓名：翁琳凱 (Lin-Kai, Weng)

出生日期：1993/03/15

性別：女

電子信箱：m043020038@student.nsysu.edu.tw

學歷：

國立中山大學 機械與機電工程研究所 碩士 2015/09~2017/06

國立高雄應用科技大學 模具工程系 學士 2011/09~2015/06

高雄市立高雄高級工業職業學校 製圖科 2008/09~2011/06

發表著作：

國內研討會

1. 陳仲祥, 翁琳凱, 林哲信, “創新二維紙層析分離及電噴灑游離快速檢測卡匣於質譜分析之應用,” 第二十一屆台灣化學感測器科技研討會(SACST 2016), 台中, 台灣, 五月, 2016
2. 翁琳凱, 林哲信, “介電質放電電漿游離源流場模擬探討質譜儀偵測之離子濃度,” 第二十三屆全國計算流體力學學術研討會(The 23rd National Computational Fluid Dynamics Conference - NCFD23), 高雄, 台灣, 八月, 2016 (海報競賽佳作)