

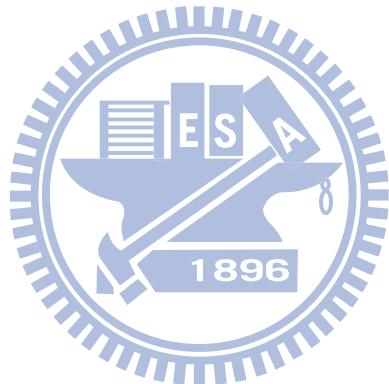
國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

半自動化酸性氣體監測系統的研發

Development of a semi-automatic monitoring system for acidic gases



研究生：楊凱迪

指導老師：蔡春進 教授

中華民國九十八年六月

摘要

傳統的酸性氣體採樣及分析過程繁複，且無法即時地監測空氣中酸性氣體的濃度，易增加人為的誤差，因此自動化酸性氣體採樣分析儀器的發展十分重要。

本研究建立一套能即時偵測酸性氣體濃度之半自動化採樣和分析系統，此系統的主體為一台研究室自行開發的高效率平行平板濕式分離器，其功用為進行氣體的自動化採集，此採樣器和一台 IC 離子層析儀連接後，可自動監測空氣中的酸性氣體。本研究使用的測試氣體為有機醋酸以及無機硝酸氣體，測試氣體源來自本研究室自行研發之氣體擴散管。本研究評估此套新系統適用性的方法，係將此系統的氣體採集濃度分析結果，和傳統的氣體採樣法：吸收瓶採樣法（醋酸）或多孔金屬片固氣分離器採樣法（硝酸）的氣體採集及濃度分析結果進行比較。平行平板濕式分離器之吸收液為超純水，其流量為 2 mL/min，採樣氣體流量為 5 L/min，採樣時間為持續 1-3 小時，離子層析儀設定的每次樣本分析間隔時間為每 19 min。吸收瓶採樣法之吸收液為超純水，容量為 150 mL，採樣氣體流量為 3 L/min，採樣時間為持續 1-3 小時，採樣時間結束後進行離子層析儀注入分析。多孔金屬片固氣分離器採樣法使用之多孔金屬片塗敷劑為 1% (w/v) 碳酸鈉，採樣氣體流量為 2 L/min 以及採樣時間為 1 小時，採樣時間結束後進行樣品萃取和離子層析儀注入分析。

實驗結果顯示，本系統的方法偵測極限，對醋酸氣體為 1.24 ppbv、硝酸氣體為 0.17 ppbv。在上述操作參數下，傳統吸收瓶採樣法對於醋酸氣體的採集效率高達 99%。在測試的醋酸氣體濃度於 10-190 ppbv 時，經由吸收瓶採樣法測得的氣體濃度值和本系統偵測的氣體濃度值相近，兩者的線性判定係數 R^2 為 0.993。實驗結果亦顯示，多孔金屬片固氣分離器採樣法對於硝酸氣體的採集效率可達 99%。在測試的硝酸氣體濃度在 17-170 ppbv 時，經由多孔金屬片固氣分離器採樣法測得的氣體濃度值和本系統偵測的氣體濃度值相近，兩者的線性

判定係數 R^2 為 0.995。另外，透過吸收效率實驗，顯示本系統對於醋酸和硝酸氣體的吸收效率分別為 96% 和 >99%，和理論值近似。反應時間結果亦顯示，本系統在監測醋酸及硝酸氣體濃度變化時，其上升時間為 20 ± 1 min，下降時間為 30 ± 2 min。因此本半自動化氣體採樣及分析系統，能即時監測空氣裡特定酸性氣體濃度，並能記錄其短時間內的變化。

關鍵詞：平行平板濕式分離器、醋酸氣體、硝酸氣體、半自動化採樣分析系統



Abstract

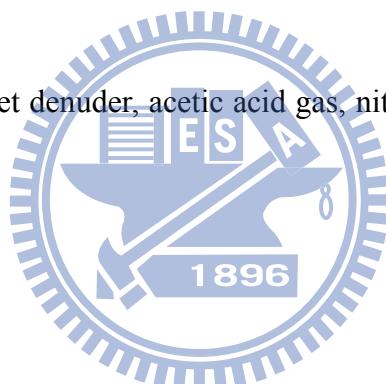
The sampling and analysis procedure is complicated in the traditional method for acidic gases. The traditional method is unable to monitor acidic gases in real time, and prone to making errors due to manual handling of the sampling. Therefore, it is important to develop a semi-automatic instrument to sample and analyze acidic gases.

This study has developed a semi-automatic sampling/analysis system for acidic gas. The system consists of a high efficiency parallel-plate wet denuder (PPWD) for gas sampling and an ion chromatography (IC) for real-time analysis. The PPWD is to sample the acidic gases, which is connected to IC for automatic monitoring. A home-made gas diffuser was developed to generate the test gases: acetic acid and nitric acid gas. The automatic system was validated by comparing the concentration measured by the system with that measured by the impinger(acetic acid gas) or the porous-metal denuder sampler(nitric acid gas). Operation parameters of the three methods were: (1) parallel-plate wet denuder—ultra pure water for gas absorption at the flow rate of 2 mL/min, gas flow rate of 5 L/min, sampling time of 19 min/sample; (2) impinger—ultrapure water for gas absorption at a fixed volume of 150 mL, gas flow rate of 3 L/min, sampling time of 1-3 hour/sample, and (3) porous-metal denuder—sodium carbonate was used as coating material (1 %, w/v), gas flow rate of 2 L/min, sampling time of 1 hour/sample.

Experimental results show that the method detection limit is 1.24 and 0.17 ppbv for acetic acid and nitric acid gas, respectively. For acetic acid, with the concentration range from 10 to 190 ppbv, good agreement between the concentration of the parallel-plate wet denuder and the impinger that has a good collection efficiency of

>99% can be found with coefficient of determination (R^2) >0.993 . For nitric acid, with concentration range from 17 to 170 ppbv, again good agreement between the concentration of the parallel-plate wet denuder and the porous-metal denuder that has a good collection efficiency of >99% can be found with $R^2>0.995$. Furthermore, the absorption efficiency test of the current system showed that the system has high efficiency of 96% and >99%, respectively, for gaseous acetic and nitric acids. Experimental results of the response time indicate that the rise time is 20 ± 1 min and fall time is 30 ± 2 min, respectively. Accordingly, the present parallel-plate wet denuder coupled with ion chromatography can detect gaseous acidic gases in real-time and can record short-term fluctuation of the concentrations.

Keywords: parallel-plate wet denuder, acetic acid gas, nitric acid gas, semi-automatic sampling/analysis system.



致謝

歷經三年的時程終於完成碩士論文，我要特別感謝指導教授蔡春進老師的指導與適時的提點，使本論文可以加速的進行與完成，而在求學途中最寶貴的收穫是我學習到對於事情的堅持與處理態度。同時也要感謝爸爸媽媽在經濟上與精神上的支持與打氣，使我無後顧之憂地可以專心完成碩士論文，更謝謝女朋友泡麵(例君)在碩三正值低潮的日子裡，給予的支持與陪伴。

本實驗室為一個大團隊，從入學至今曾經受過太多人的幫助，一時千言萬語，忽然不知道該如何從頭說起，我試著娓娓道來。在三年的碩士生涯中，有歡笑也有辛苦，實驗上感謝冠宇學長設計了好用的採樣器，使我可以繼續承襲，並感謝燒餅學弟(紹銘)在實驗中期適時的加入幫助，實驗後期更是感謝月萍博士後研究員的鼎力相助，非常感謝您寫了英文文章，期許可以順利投稿出去。再來感謝強者羅楚俊同學時常幫我解決一堆問題及解答，有點愛哭且講話嗲聲的周怡伶和有點 sissy 且熬夜不爆肝的陳暉霖這兩位夥伴，大家共同為自己的論文方向努力，以及曾經陪伴過我們一年的畢業學長白爛龍哥(呂銘龍)與白爛ㄉㄉ哥(楊偉鑫)，感謝你們在舊館猜拳買中餐的落敗。此外，祝福正生與承瀚學長在當兵路上鍛鍊強健體魄，並希冀博班學長世軒、冠宇、誌良能夠在未來一年內拿到學位；另外，希望剛升上博一的悶騷且實力深藏不露的政毓與兼備健身猛男和雙輪疾馳的俊男，能保持在研究路上的堅持，相信未來的果實是甜美的。

目前僅存的白爛又心思細密又帶有娘味的學弟宏達及白爛又有 man 味又小叮噹的學妹育安等兩位準碩三生，為實驗室煩悶之餘帶來歡笑，你們兩個下次請不要再因為鬥嘴而吵架了，也預祝你們倆今年底前可以順利畢業。還有，不知不覺就升上碩二的新血—什麼運動都碰的紹銘、什麼時候會吃飽的技恩、什麼時間都寫文章的信佑及什麼情況都「喔唷」的芸伊，也要開始為自己的論文努力了。曾一起共事 IC 離子層析儀的開朗的舒媛與寡言的能凱、目前接手 IC 且很愛笑的穎卉，也是壘球猛將的小貓(黃家駿)，另外與「Bitch 界」阿苦(暉霖)、宅達(宏達)

齊名的問胖(王炯朝)，也是「荒淫界」的達人，都謝謝你們的陪伴。還要謝謝已經成婚的壘球達人傑哥(陳聖傑)於碩一提領我進入壘球隊，在環工壘球隊裡一年多的時光，同屆的戰友兼不同實驗室的同學，大家也一起努力拿下了亞軍。

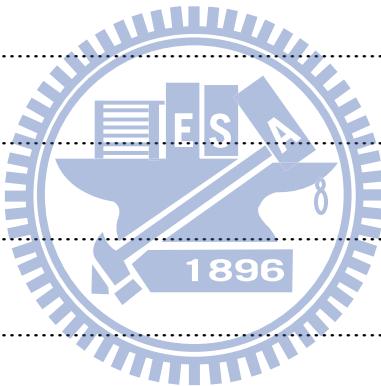
最後，在過去日子裡繼續與我保持聯絡的大學、高中與國中好友及朋友們，謝謝你們的電話與 MSN 的關心，現在我要告訴你們：「我回來了！」



目錄

摘要	I
Abstract	III
致謝	V
目錄	VII
表目錄	IX
圖目錄	X
第一章 前言	- 1 -
1.1. 研究緣起	- 1 -
1.2. 研究目的	- 4 -
第二章 文獻回顧	- 5 -
2.1. 酸鹼氣體採樣器之研究現況	- 5 -
2.2. 滲透管之研究現況	- 15 -
第三章 研究方法	- 18 -
3.1. 自動化酸鹼氣體採樣系統之設計	- 18 -
3.1.1. 理論氣體吸收效率	- 18 -
3.1.2. 實驗儀器	- 20 -
3.2. 實驗方法	- 25 -
3.2.1. 實驗流程	- 25 -
3.2.2. QA/QC	- 33 -
3.3. 實驗結果之運算	- 37 -
3.3.1. 平行平板濕式分離器(Parallel Plate Wet Denuder, PPWD)	- 37 -

3.3.2. 吸收瓶 (Impinger)	- 37 -
3.3.3. 多孔金屬片固氣分離器(Porous Metal Denuder, PMD)	- 38 -
3.3.4. 氣體滲透率.....	- 39 -
3.3.5. 平行平板濕式分離器吸收效率.....	- 40 -
第四章 結果與討論	- 41 -
4.1. 離子層析儀之選用	- 41 -
4.2. 系統之方法偵測極限.....	- 44 -
4.3. 氣體生成穩定性.....	- 49 -
4.4. 本監測系統驗證結果.....	- 51 -
4.5. 氣體吸收效率.....	- 54 -
4.6. 反應時間.....	- 58 -
第五章 結論	- 61 -
第六章 參考文獻	- 62 -
附表 A	i



表目錄

表 1.1 物質安全資料表（行政院環保署，毒災應變諮詢中心， http://toxiceric.epa.gov.tw/ ）	- 2 -
表 1.2 「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」，行政院環境保護署，民國 88 年 4 月 7 日修正發佈.....	- 3 -
表 1.3 「光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準」，行政院環境保護 署，民國 95 年 1 月 5 日發佈.....	- 3 -
表 2.1 「排放管道氫氟酸、鹽酸、硝酸、磷酸、硫酸檢測方法-等速吸引法」	- 6 -
表 3.1 Metrohm 861 Advanced Compact IC 離子層析儀使用條件	- 23 -
表 4.1 醋酸與硝酸氣體之方法偵測極限，(a) 醋酸氣體，(b) 硝酸氣體。 - 47 -	
表 4.2 於 5 L/min 氣體採樣流量下，假設不同氣流溫度通過平行平板濕式分離器 之氣體理論吸收效率，(a) 有機醋酸氣體、(b) 無機硝酸氣體。 - 55 -	
附表 A.1 有機醋酸溶液及無機硝酸溶液產生之氣體滲透率	i
附表 A.2 有機醋酸氣體及無機硝酸氣體濃度值，(a) 醋酸氣體，(b) 硝酸氣體。	ii
附表 A.3 平行平板濕式分離器之實際吸收效率，(a) 醋酸氣體，(b) 硝酸氣體。	iv

圖 目 錄

圖 2.1 氣體吸收效率比較圖，(a) 硝酸，(b) 鹽酸，(c) 氢氟酸，(d) 氮氣。●：塗數 5% (w/v) 碳酸鈉之多孔金屬片，○：塗數 3% (w/v) 碳酸鈉之多孔金屬片，■：矽膠管法，▲：吸收瓶法（圖(a)-(c))。●：塗數 4% (w/v) 檸檬酸之多孔金屬片，○：塗數 2% (w/v) 檸檬酸之多孔金屬片，▲：吸收瓶法（圖(d)) (Tsai et al., 2001b)	- 6 -
圖 2.2 Simon et al. (1993) 發表之平行平板溼式分離器，(a)立體圖、(b)上視圖、(c)正視圖。其中 GP: Glass plate, LI: Hypodermic needle liquid inlets, PG: Plexiglas spacer, TF: Teflon film, SC: Silica coating, LO: Liquid outlet, AI: Air inlet。.....	- 7 -
圖 2.3 PPD-1 (36×300 mm, W × L)、PPD-2 (50×300 mm, W × L) 和 AD 等三種採樣器對實驗與理論吸收效率比較圖 (Simon et al., 1993)	- 8 -
圖 2.4 Takeuchi et al. (2004) 發表之平行平板薄膜分離器，(a)前視圖、(b)側視圖。.....	- 9 -
圖 2.5 針對 HF、HCl 和 HNO_3 三種測試氣體之理論與實驗吸收效率圖	- 11 -
圖 2.6 針對 HF、HCl 和 HNO_3 三種測試氣體之記憶效應測試 (Tsai et al., 2008)	- 12 -
圖 2.7 Loflund et al. (2001) 的採樣系統流程圖	- 13 -
圖 2.8 Trebs et al. (2004) 的採樣系統流程圖 (WAD/SJAC)	- 14 -
圖 2.9 重力式法量測滲透管之滲透率 (Maria, 2002)	- 16 -
圖 2.10 以 IC 離子層析儀監測滲透器之穩定滲透率排放情形，監測時間超過十個月，平均滲透率為 34.2 ± 1.6 ng/min。(Washenfelder et al., 2003)	- 16 -
圖 2.11 薄膜片式與 EL 式滲透管之薄膜外觀與接觸攜帶氣體之滲透示意圖，(1)傳統薄膜片式滲透管，(2)新型 EL 式滲透管。(Neri et al., 2006)	- 17 -
圖 2.12 薄膜片式與 EL 式滲透管之滲透率與溫度變化關係圖 (Neri et al., 2006)	

圖 3.1 擴散管之主體、栓及頂蓋尺寸圖.....	- 20 -
圖 3.2 擴散管保存組合圖.....	- 21 -
圖 3.3 平行平板濕式分離器，(a) 正視圖，(b) 側視圖。.....	- 22 -
圖 3.4 平行平板濕式分離器採樣組之外觀圖.....	- 24 -
圖 3.5 氣體擴散管各種狀態示意圖，(a) 填充酸液進入擴散管示意圖，(b) 平行置放於管狀溫度控制爐之示意圖，(c) 於管狀溫度控制爐內產生氣體之示意圖。.....	- 26 -
圖 3.6 氣體生成穩定度流程圖.....	- 27 -
圖 3.7 多孔金屬片固氣分離器（PMD）細部分解圖.....	- 29 -
圖 3.8 吸收瓶氣體曝氣吸收圖.....	- 30 -
圖 3.9 實驗流程圖，(a) 吸收瓶採樣法驗證自動化酸性氣體監測系統，(b) 多孔金屬片固氣分離器採樣法驗證自動化酸性氣體監測系統。.....	- 31 -
圖 3.10 上升時與下降反應時間流程圖.....	- 32 -
圖 3.11 方法偵測極限（MDL）流程圖.....	- 35 -
圖 4.1 Dionex-120 IC 離子層析儀之分析圖譜，(a) 標準品濃度為 50 ppb 氟離子之分析圖譜，停留時間為 2.17 分鐘，(b) 標準品濃度為 500 ppb 醋酸根離子之分析圖譜，停留時間為 2.33 分鐘，(c) 兩圖譜重疊圖。.....	- 42 -
圖 4.2 Dionex-120 IC 離子層析儀之三種分析圖譜的峰面積形狀比較，(a)以多孔金屬片固氣分離器（PMD）收集醋酸氣體之分析圖譜，(b)以吸收瓶（Impinger）收集醋酸氣體之分析圖譜，(c)醋酸標準品之分析圖譜。.....	- 43 -
圖 4.3 Metrohm 861 Advanced Compact IC 離子層析儀之分析圖譜上氟離子與醋酸根 peak 分離之情形.....	- 43 -
圖 4.4 Metrohm 861 Advanced Compact IC 離子層析儀分析醋酸根與硝酸根標準品之分析圖譜（醋酸根停留時間：4.4 分鐘，硝酸根停留時間：10.2 分鐘）-	44

圖 4.5 醋酸標準品檢量線 (0-1000 ppb)	- 45 -
圖 4.6 硝酸標準品檢量線 (0-1000 ppb)	- 45 -
圖 4.7 不同醋酸標準品濃度之查核檢量線圖.....	- 46 -
圖 4.8 不同硝酸標準品濃度之查核檢量線圖.....	- 46 -
圖 4.9 醋酸氣體穩定度測試 (0-75 分鐘)	- 50 -
圖 4.10 硝酸氣體穩定度測試 (0-120 分鐘)	- 51 -
圖 4.11 以吸收瓶採樣法驗證本監測系統對於醋酸氣體濃度之收集.....	- 52 -
圖 4.12 以溫度控制爐調整不同加熱溫度下，使擴散管產生不同硝酸氣體濃度。	- 53 -
圖 4.13 以多孔金屬片固氣分離器採樣法驗證本監測系統對於硝酸氣體濃度之 收集.....	- 53 -
圖 4.14 本監測系統對醋酸與硝酸氣體之理論吸收效率.....	- 57 -
圖 4.15 本監測系統之實際吸收效率與理論吸收效率比較，.....	- 58 -
圖 4.16 本監測系統對於醋酸氣體之上升時間與下降時間.....	- 60 -
圖 4.17 本監測系統對於硝酸氣體之上升時間與下降時間.....	- 60 -

第一章 前言

1.1. 研究緣起

半導體及光電產業為國內經濟與科技的重要產業，然而在半導體晶圓製程中，會大量用到硫酸、硝酸、鹽酸、氫氟酸和氨水等酸鹼性液體來進行濕式蝕刻與清洗；而在光電業 TFT-LCD 廠中，TFT-LCD Array 製程會使用硝酸、醋酸及磷酸之混合酸液，然後以噴灑方式在玻璃上進行鋁蝕刻反應，因此在製程中會產生含有硝酸、醋酸和磷酸等廢氣（黃，2006）。以上這些容易產生的酸鹼性廢氣，雖然經由工廠的空氣污染防治設備進行處理，再由煙道排放至大氣，但是人體若長期暴露在此環境下，會導致有咳嗽、呼吸困難、噁心、嘔吐和牙齒變色等症狀發生，可見物質安全資料表（表 1.1）。不僅是上述的酸鹼性氣體對人體之危害，惡臭問題也是環境問題之一，譬如揮發性有機化合物（VOCs）往往因為工業製程而產生逸散，或是收集效率不佳容易造成惡臭。如醋酸氣體嗅覺閥值低，約為 16 ppbv（黃，2006），亦即在低濃度下便會產生刺鼻酸味，在「勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準」中規範醋酸氣體之八小時日時量平均容許濃度為 10 ppmv。硝酸與醋酸為半導體和光電產業之其中排放氣體，已在「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」中規範（行政院環保署，民國八十八年），其中醋酸氣體排放削減率應大於 90%或工廠總排放量應小於 0.6 kg/hr（以甲烷為計算基準）；硝酸氣體排放削減率應大於 95%或工廠總排放量應小於 0.6 kg/hr，如表 1.2。而光電產業排放標準於民國九十五年由行政院環保署公佈「光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準」（行政院環保署，民國九十五年），如表 1.3，其中醋酸氣體在新設製程規定上，處理效率應達 85%或管道排放量 0.4 kg/hr 以下（以甲烷為計算基準）；但是未明確規範硝酸之排放標準。

表 1.1 物質安全資料表（行政院環保署，毒災應變諮詢中心，
<http://toxiceric.epa.gov.tw/>）

污染物種	健康危害效應	主要症狀	控制參數	IARC 分類
氫氟酸 (Fluorohydric acid)	刺激灼傷眼睛、皮膚及呼吸系統，骨質硬化。	刺激感、皮膚灼傷、骨質弱化。	8 小時平均容許濃度：3 ppm。短時間容許濃度：6 ppm。	無法判斷為人類致癌性。
氫氯酸 (Anhydrous hydrochloric acid)	極度腐蝕眼睛、皮膚及呼吸系統、造成灼傷、失明、產生肺水腫。	哽塞感、咳嗽、灼傷咽喉、喉潰爛、肺水腫、失明、牙齒糜爛、慢性支氣管炎。	最高容許濃度：5 ppm。	無法判斷為人類致癌性。
硝酸 (Nitric acid)	灼傷皮膚、永久損壞及失明，可能導致肺水腫致死。	刺激感、窒息感、呼吸困難。	8 小時平均容許濃度：2 ppm。短時間容許濃度：4 ppm。	無分類。
硫酸 (Sulfuric acid)	吸入時入可能致死，腐蝕眼睛、皮膚、呼吸道，可能造成失明、肺水腫。	咳嗽、呼吸困難、噁心、嘔吐、牙齒變色。	8 小時平均容許濃度： 1 mg/m^3 。短時間容許濃度： 2 mg/m^3 。	可能導致呼吸道癌症物質。

表 1.2 「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」，行政院環境保護署，民國 88

年 4 月 7 日修正發佈

空氣污染物	排放標準
揮發性有機物	排放削減率應大於 90%或工廠總排放量應小於 0.6 kg/hr (以甲烷為計算基準)。
硝酸、鹽酸、磷酸及 氫氟酸	各污染物排放削減率應大於 95%或各污染物工廠總排放 量應小於 0.6 kg/hr。
硫酸	排放削減率應大於 95%或工廠排放量應小於 0.1 kg/hr。

表 1.3 「光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準」，行政院環境保護

署，民國 95 年 1 月 5 日發佈

空氣污 染物	適用對象	排放標準
揮發性 有機物	新設製程	處理效率應達 85%或管道排放量 0.4 kg/hr 以下(以甲烷為計算基準)。
	既存製程	處理效率應達 75%或管道排放量 0.4 kg/hr 以下(以甲烷為計算基準)。
氫氟酸	污染防治設備前端廢 氣濃度 3 ppm 以上者	處理效率應達 85%或管道排放量 0.1 kg/hr 以下
	污染防治設備前端廢 氣濃度小於 3 ppm 者	處理效率應達 75%或管道排放量 0.1 kg/hr 以下
鹽酸	污染防治設備前端廢 氣濃度 3 ppm 以上者	處理效率應達 85%或管道排放量 0.2 kg/hr 以下
	污染防治設備前端廢 氣濃度小於 3 ppm 者	處理效率應達 75%或管道排放量 0.2 kg/hr 以下

現今行政院環保署認可之排放管道酸鹼氣體之標準採樣方法，是利用多孔金屬片固氣分離器作採集（NIEA A452.70B），但是此方法對於煙道採樣需費時 30 分鐘，而周界環境採樣更長達 12 小時以上，因此無法適用於濃度變動性較大之情況；且目前標準方法最大缺點在於多孔金屬片於塗敷與萃取之過程繁複，會有人為汙染問題，而造成實驗誤差。因此，開發一套自動化酸性氣體監測系統則十分重要，不僅可解決先前標準方法之繁複、耗時採樣分析過程及可能的人為誤差，並可增加作業環境或大氣環境之酸性氣體監測的準確性及方便性。

1.2. 研究目的

本研究利用多孔性玻璃平板塗敷奈米二氧化鈦微粒以作為吸收表面作成平行平板濕式分離器（Tsai et al., 2008），結合離子層析儀（IC, Ion Chromatography）進行即時分析，以開發出一套自動化酸性氣體監測系統，以期能減少目前多孔金屬片固氣分離器耗時塗敷的過程，並可避免萃取過程中之人為汙染干擾，最後希望可達到環境品質監測並有效控管大氣環境及作業環境空氣品質之目的。

本研究之主要目的為：

- 一、 結合平行平板濕式分離器及 IC 離子層析儀作成自動化酸性氣體監測系統。
- 二、 在實驗室以標準方法驗證此自動化監測系統之準確性及測試系統之反應時間。

本研究利用溫度控制爐使擴散管產生穩定測試氣體，經由平行平板濕式分離器一定時間的連續收集後，再由 IC 離子層析儀分析其濃度值，最後計算其穩定氣體之滲透率。接著在測試氣體濃度範圍為 0-200 ppbv 下，與不同標準採樣方法進行濃度的比對。最後，針對上述之測試氣體進行反應時間，以找出本套系統對於氣體監測之上升時間及下降時間，有助於日後使用本套系統之參考。

第二章 文獻回顧

2.1. 酸鹼氣體採樣器之研究現況

過去酸鹼氣體的人工採樣器的發展上，以擴散型分離器的使用最為廣泛，但是此類型採樣器的吸收表面牽涉費力且費時的塗敷、清洗和再塗敷之過程，國內在無機酸鹼檢測方法的研究上，[Tsai et al. \(2001a and 2001b\)](#) 曾設計了一多孔金屬片固氣分離器在實驗室進行測試，並同時與環保署檢驗所的標準檢驗方法 NIEA A435.70C (矽膠管法) 與 NIEA A430.10C (吸收瓶法) 相比較 ([圖 2.1](#))，測試結果中發現多孔金屬片固氣分離器的採樣效率及容量均優於當時環檢所的標準方法，且偵測下限低，適合檢測高科技產業煙道酸鹼廢氣之排放，及用於環境周界空氣品質監測上。[Tsai et al. \(2003\)](#) 曾利用此採樣器對台灣新竹科學園區之周界環境進行採樣，與蜂巢式管固氣分離器進行比較 (HDS, Honeycomb Denuder System)，採樣時間為 12 小時，結果中發現兩種採樣器之相關性佳，對於氫氟酸、氫氯酸、亞硝酸、硝酸、二氧化硫和氯氣之氣體濃度分別為 3.71 ± 2.44 ppbv、 4.60 ± 2.61 ppbv、 1.11 ± 0.76 ppbv、 1.48 ± 1.16 ppbv、 5.83 ± 2.81 ppbv 和 11.14 ± 3.50 ppbv。之後 2004 年環保署公告[黃與蔡 \(2003\)](#) 於國內發表之多孔金屬片固氣分離器採樣法為標準檢測方法—「排放管道氫氟酸、鹽酸、硝酸、磷酸、硫酸檢測方法-等速吸引法」([NIEA A452.70B](#)) ([表 2.1](#))，由於目前此方法遭遇採樣準備較為繁複，且容易受到人為操作不當而產生誤差，對於煙道或周界環境採樣時間分別需要 30 分鐘或 12 小時，因此極需一套可連續監測變動環境之系統。

表 2.1 「排放管道氫氟酸、鹽酸、硝酸、磷酸、硫酸檢測方法-等速吸引法」

(NIEA A452.70B) 之偵測極限與國內排放標準比較

無機酸物種	偵測極限 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	半導體產業排放標準	光電產業排放標準
HF	0.86	0.05-0.9 mg/Nm^3	0.2-0.7 mg/Nm^3
HCl	1.31	0-0.35 mg/Nm^3	0.01-0.08 mg/Nm^3
HNO_3	0.75	0-0.7 mg/Nm^3	0-0.25 mg/Nm^3
H_3PO_4	1.46	* N.D.	0-0.03 mg/Nm^3
H_2SO_4	2.49	0-0.1 ppm	* N.D.

* : N.D. 代表 No Detect。

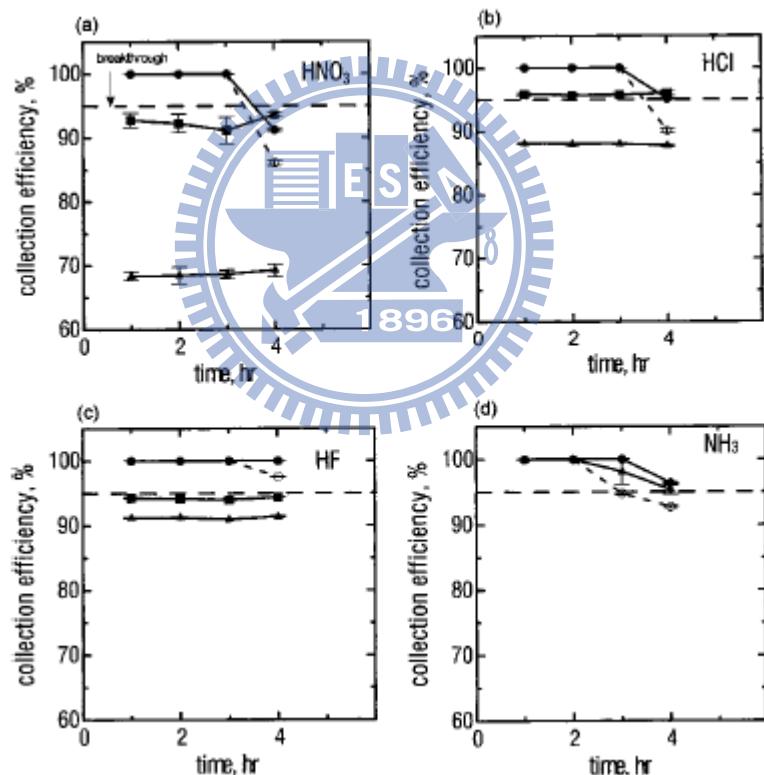


圖 2.1 氣體吸收效率比較圖,(a) 硝酸,(b) 鹽酸,(c) 氢氟酸,(d) 氨氣。●：塗敷 5% (w/v) 碳酸鈉之多孔金屬片，○：塗敷 3% (w/v) 碳酸鈉之多孔金屬片，■：矽膠管法，▲：吸收瓶法（圖(a)-(c)）。●：塗敷 4% (w/v) 檸檬酸之多孔金屬片，○：塗敷 2% (w/v) 檸檬酸之多孔金屬片，▲：吸收瓶法（圖(d)）

(Tsai et al., 2001b)

針對這個塗敷繁複的問題，過去學者 Keuker et al. (1988) 最早發展以含有水膜之圓環濕式分離器的吸收表面，它利用水平連續轉動方式使內壁水膜保持潤濕性，來作為大氣酸鹼氣體採樣器，取代傳統的擴散型分離器。之後 Simon et al. (1991) 為了使採樣器之氣體吸收表面有更加的潤濕性，並增加吸收表面之氣體吸收效率，測試了四種不同的圓管濕式分離器吸收表面塗敷方式，結果發現以在玻璃圓管內壁上塗敷一層二氧化矽凝膠微粒 ($2\text{--}25\ \mu\text{m}$) 潤濕性最佳，以二氧化硫為測試氣體，可得到良好的吸收效率。Simon and Dasgupta (1993) 發表的平行平板濕式分離器 (PPD, Parallel Plate Denuder) 如圖 2.2 所示，研究發現以二氧化硫作為測試氣體，吸收表面塗敷材質為二氧化矽凝膠微粒，兩種不同尺寸的平行平板濕式分離器 (PPD-1 和 PPD-2)，在氣體流量為 $10\ \text{L}/\text{min}$ 以下之吸收效率均優於圓環濕式分離器 (AD, Annular Denuder)，吸收效率實驗結果比較可見於圖 2.3。

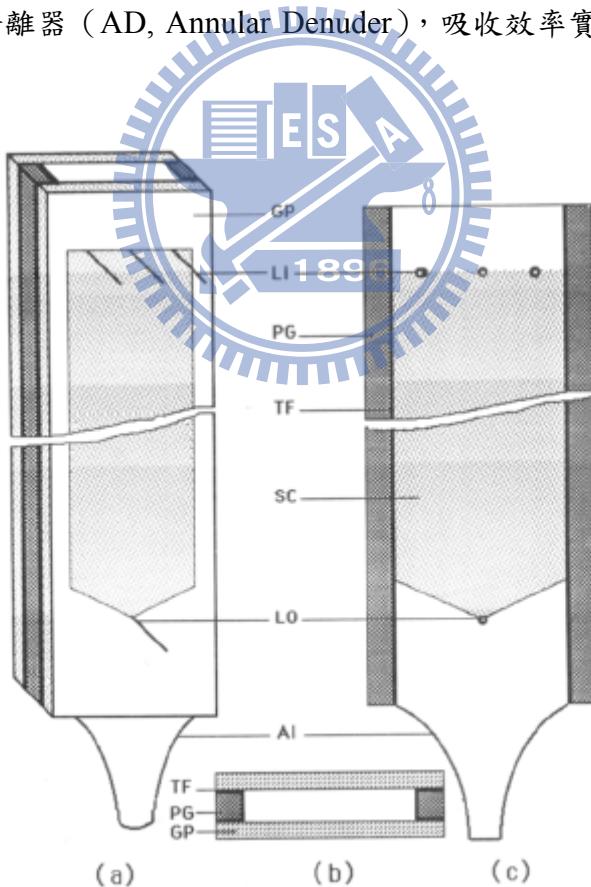


圖 2.2 Simon et al. (1993) 發表之平行平板溼式分離器，(a)立體圖、(b)上視圖、(c)正視圖。其中 GP: Glass plate, LI: Hypodermic needle liquid inlets, PG: Plexiglas spacer, TF: Teflon film, SC: Silica coating, LO: Liquid outlet, AI: Air inlet。

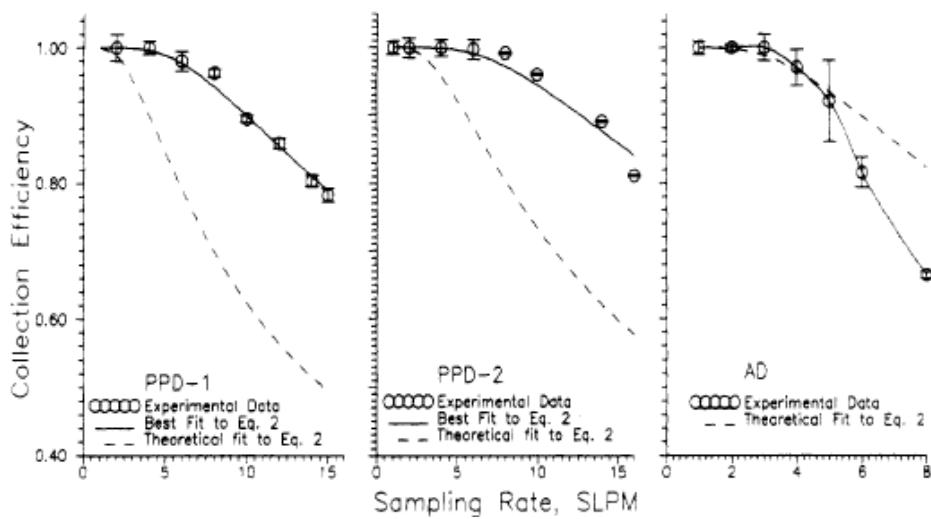


圖 2.3 PPD-1 (36×300 mm, W × L)、PPD-2 (50×300 mm, W × L) 和 AD 等三種採樣器對實驗與理論吸收效率比較圖 (Simon et al., 1993)

之後 Simon and Dasgupta (1995) 與 Boring et al. (1999) 皆採用塗敷二氧化矽凝膠微粒的平行平板濕式分離器，進行大氣中硝酸氣體或者二氧化硫氣體的連續監測。

其中 Boring et al. (1999) 以二氧化矽凝膠微粒 ($74\text{--}127 \mu\text{m}$) 塗敷在熱塑性玻璃板 (Plexiglas plate) 材質上，取代了原本玻璃材質，其優點是在塗敷過程上不需使用高溫，可避免因降溫過程過快而造成玻璃破碎及化學藥劑腐蝕等情形，而且採樣器尺寸較先前小 (22×175 mm, W × L)。Rosman et al. (2001) 一開始亦使用二氧化矽凝膠微粒作為塗敷介質，實驗結果中發現其吸收表面會因為油性氣體吸附，而使得潤濕性效果變差，且無法以溶劑清洗 (丙酮) 恢復其表面潤濕性，因此 Rosman et al. (2001) 改以親水性聚酯薄膜 (Hydrophilic polyester sheet) 來取代二氧化矽之塗敷，以改善先前潤濕性效果不佳之問題，平板材質則採用可減少硝酸氣體吸附之 PFA 材質 (Perfluoralkoxy) (Neuman et al., 1999)。Boring et al. (2002) 和 Ullah et al. (2005) 利用磨蝕工具 (Abrading tool) 直接在塑性玻璃板 (Plexiglas plate) 表面上產生微細結構 (Surface microstructure)，用以增加

平行平板濕式分離器之吸收表面潤濕性，平板尺寸寬為 10 cm，長為 55 cm，吸收面積為 6.5×42 cm，平板間距為 3 mm，此採樣器主要用作大氣氣體採樣監測上。Takeuchi et al. (2004) 也採用平行平板薄膜分離器（圖 2.4），採樣器包含一中間夾板與兩個外平板（5.7 cm 寬，30 cm 長），在平板內側切出深度為 0.1 mm，長寬分別為 22 cm 和 1.3 cm 的凹槽，並置入高親水性透析薄膜（High hydrophilic dialysis membrane）作為吸收表面（圖 2.4(a)），實驗結果顯示不論採樣器內之吸收液與採樣氣體流向為同向或逆向，其監測氣體濃度的上升與下降反應時間皆在 5 分鐘內，並且對於薄膜的清洗只需 4 mL 去離子水的水量即可將之降為空白值。

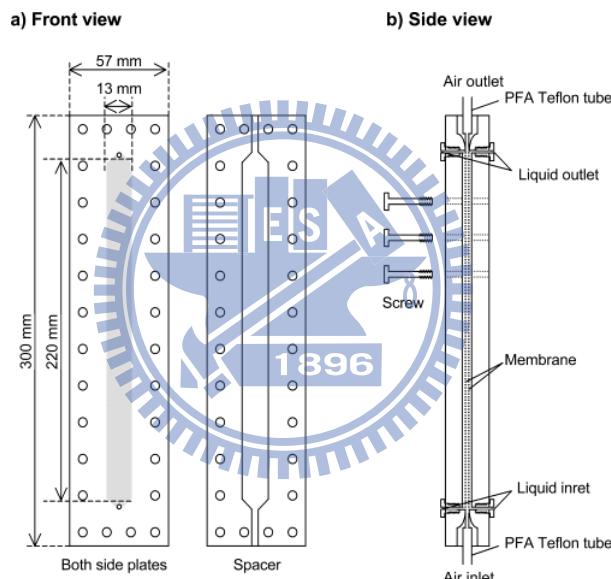


圖 2.4 Takeuchi et al. (2004) 發表之平行平板薄膜分離器，(a)前視圖、(b)側視圖。

Tsai et al. (2008) 發表先在 7.5×15 cm ($W \times L$) 平板玻璃表面上以噴砂方式產生微細結構，再以鍛燒塗敷奈米二氧化鈦微粒於表面增加親水性，利用此吸收表面作成平行平板濕式分離器，分別針對氫氟酸（3.57-3.80 ppbv）、鹽酸（0.48-15.63 ppbv）和硝酸（8.43-20.92 ppbv）等三種測試氣體作吸收效率實驗，研究顯示在 5-10 L/min 的採樣流量下，吸收效率皆可達 95%以上（圖 2.5），且與理論值相符，其中在 5 L/min 流量下吸收效率可達 100%。另外對三種測試氣

體之上升與下降反應時間分別在 15-25 分鐘和 10-25 分鐘內（圖 2.6），研究結果顯示此採樣器之吸收表面，對酸性氣體的記憶效應並不顯著。圖 2.6(c)顯示測試氣體為硝酸氣體時，對於上升或下降反應時間，此採樣器之吸收表面均優於 Rosman et al. (2001) 採樣器的薄膜吸收表面。

由上述可知，過去使用的平行平板濕式分離器在塗敷方式與材質兩方面，皆有不一樣之發展與研究探討。針對塗敷方式，過去研究顯示以二氧化矽作為塗敷介質，會有潤濕性不佳之問題，而薄膜吸收表面也曾有氣體記憶效應顯著的問題存在，因此本研究將選擇潤濕性較佳之吸收表面塗敷方式 (Tsai et al., 2008)。而材質則應考量減少氣體吸附現象產生，Neuman et al. (1999) 曾提出若氣體採樣口以 TFE Teflon、PFA Teflon、FEP Teflon 和 PVDF (Polyvinylidene fluoride) 等材質，可避免硝酸氣體吸附而造成入口損失，因此本研究採樣器之進口端則以鐵氟龍 (Teflon) 材質做取代。



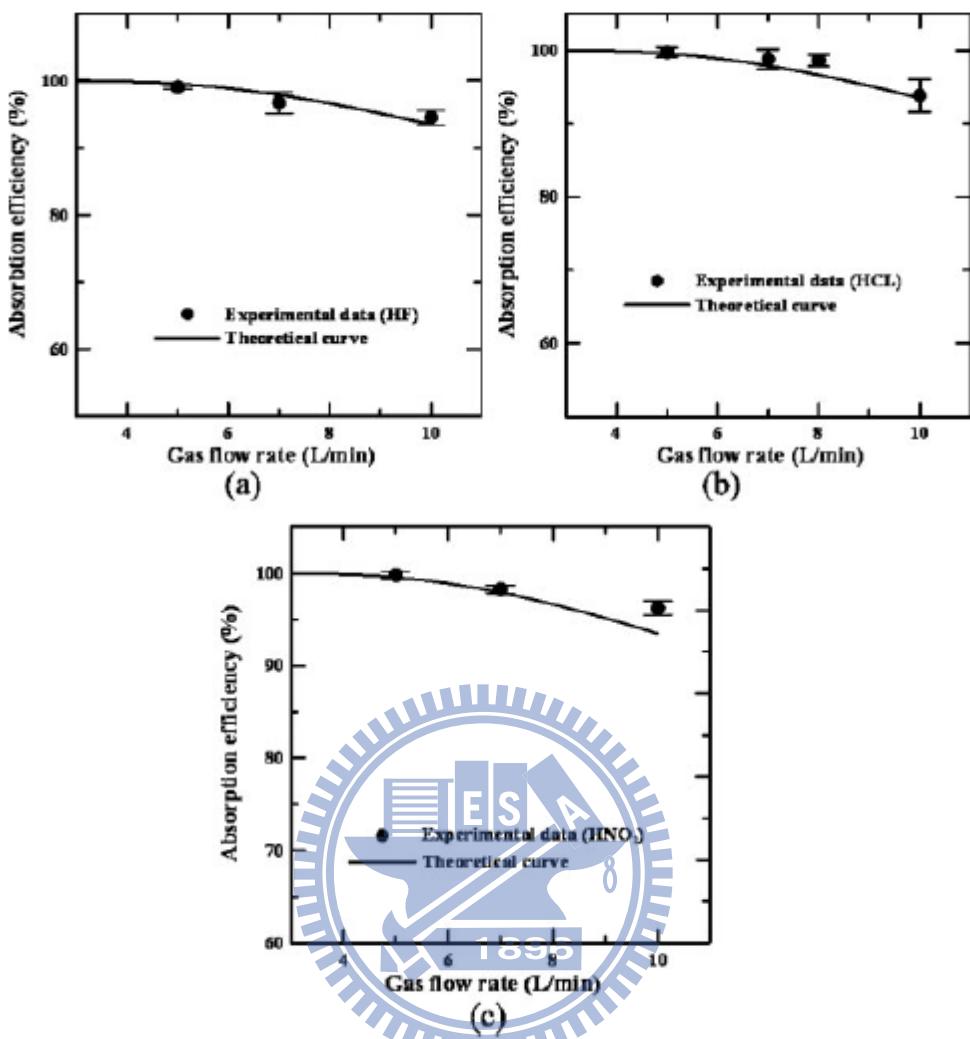


圖 2.5 針對 HF、HCl 和 HNO_3 三種測試氣體之理論與實驗吸收效率圖
 (Tsai et al., 2008)

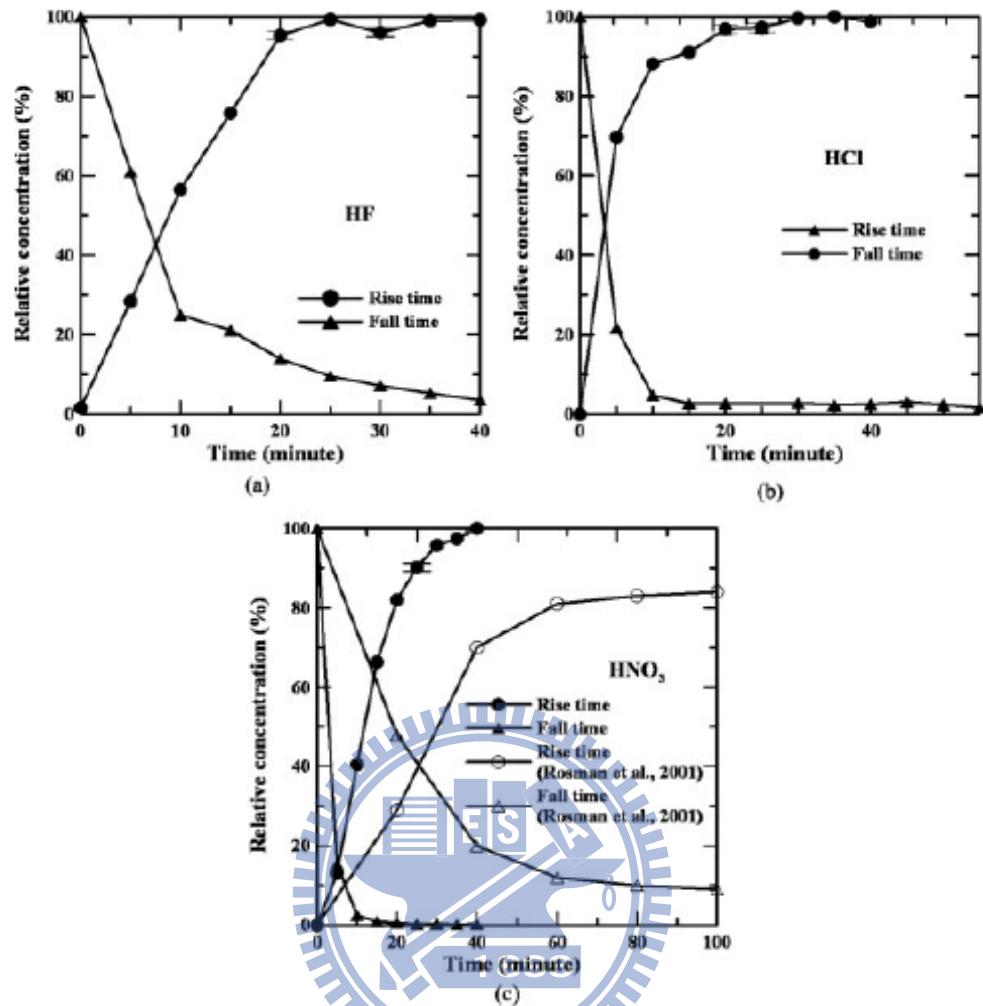


圖 2.6 針對 HF、HCl 和 HNO_3 三種測試氣體之記憶效應測試 (Tsai et al., 2008)

氣體與微粒的同時採樣分析系統

Loflund et al. (2001) 參考 Simon and Dasgupta (1995) 之氣體與微粒收集採樣分析系統 (PPDD-PCS-IC, Parallel Plate Diffusion Denuder - Particle Collection System coupled to Ion Chromatography) (圖 2.7)，其平板材質選用石英玻璃，塗敷介質選用矽酸鈉 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_3$)，此系統用做大氣採樣，同時對有機酸、無機酸鹼氣體及微粒做自動監測，由於分析物種眾多，對於氣體與氣膠分析物之總分析時間為 1 小時，而影響採樣方便性；Fisseha et al. (2004) 也同樣參考 Simon and Dasgupta (1995) 之氣體與微粒收集採樣分析系統，其平板材質選用玻璃，塗敷介質選用矽酸鈉 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_3$)，對於氣體與氣膠分析物之總分析時間為 1 小時，

主要是量測大氣中有機酸氣體於二次有機氣膠中的關係變化。Boring et al. (2002) 發表之氣體與微粒收集採樣分析系統 (PPWD-PCS-2IC, Parallel Plate Diffusion Denuder - Particle Collection System coupled to two Ion Chromatography)，主要針對大氣中有機與無機酸性氣體與氣膠之量測。由於只針對有機與無機酸離子成份作分析，且氣體與微粒分別使用不同 IC 離子層析儀分析，因此氣體與氣膠成份分別可在分析時間 15 分鐘內監測得知。文中提到若環境是在一個二氧化硫濃度高的情況下 (>100 ppbv)，由於收集之二氧化硫氣體溶於水中會氧化成硫酸根形式，因而造成待測液 pH 值較低，因此採樣器之吸收表面可能會對弱酸性氣體的收集造成限制，若醋酸氣體也為需要分析成份，則可能造成濃度低估。Ullah et al. (2005) 則改良 Boring et al. (2002) 的採樣分析系統，主要是針對大氣中之主要無機酸鹼成份 (硝酸鹽、硫酸鹽和銨鹽) 作採樣與監測，以 IC 離子層析儀分析無機酸性氣體與氣膠分析物之總分析時間為 30 分鐘；而無機鹼性氣體與氣膠分析物則利用氮轉換器 (ATD, Ammonia Transfer Device)，使氮轉換可通過裝置內薄膜，然後被後端電導度偵測器偵測定量。

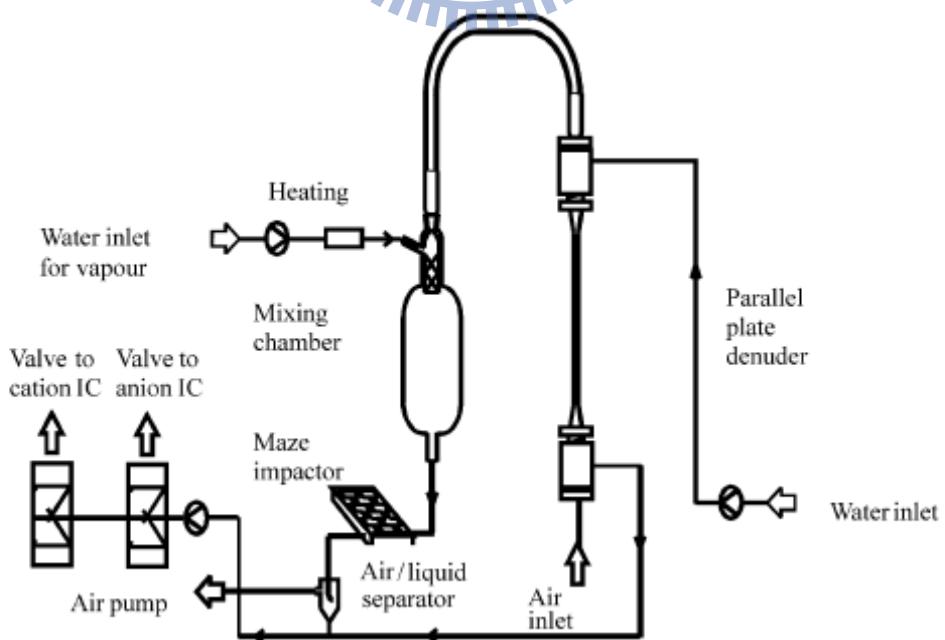


圖 2.7 Loflund et al. (2001) 的採樣系統流程圖

Trebs et al. (2004) 則是結合圓環濕式分離器 (WAD, Wet-Annular Denuder) 與蒸氣噴流氣膠收集器 (SJAC, Steam-Jet Aerosol Collector) (Slanina et al., 2001; Khlystov et al., 1995) (圖 2.8) 作成一套環境監測系統，此套氣體與微粒收集監測系統之分析儀器包含有 IC 離子層析儀與流體注入分析儀 (FIA, Flow Inject Analyzer)，其中 FIA 是對陽離子銨根進行分析。由於易受到溫度與相對濕度等環境因子影響，所以採樣分析系統需放置在有恆溫空調設備的實驗室內，室外則安裝採樣管將大氣氣體導引進入監測系統進行收集與分析。

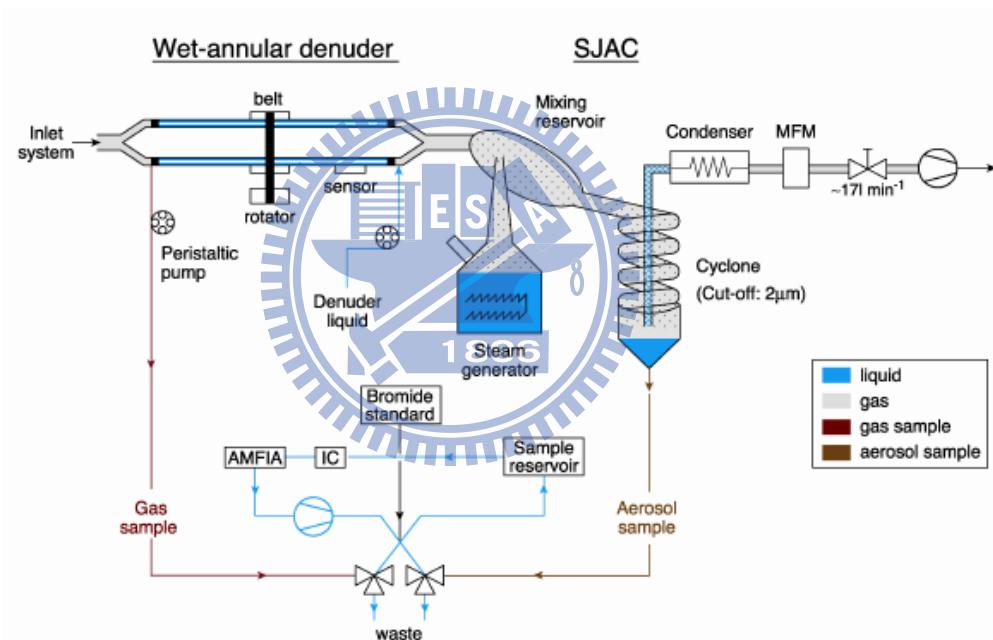


圖 2.8 Trebs et al. (2004) 的採樣系統流程圖 (WAD/SJAC)

本研究參考 Tsai et al. (2008) 開發的平行平板溼式分離器，並結合 IC 離子層析儀作為連續採樣及分析監測系統，以有機醋酸氣體及無機硝酸氣體作為測試氣體來進行研究，並利用標準採樣分析方法進行本即時監測系統的準確性研究。

2.2. 滲透管之研究現況

現今市面上所販售的滲透管，通常應用作氣相層析儀（GC, Gas Chromatography）的氣體濃度校正，或是產生標準氣體源進行實驗室大氣酸鹼性氣體採樣器之量測。目前滲透管之氣體滲透率定量測定上有分成重力式法、體積式法和壓力計法，重力式法係利用量測重量損失（Maria, 2002）（如圖 2.9），但是此缺點是所需時間過長；體積式及壓力式法則是使用補償式微量氣體計技術，利用密封滲透管在一容器裡，然後連接浸入水面的補償式 Warburg 注射器壓力計，原理是利用氣體滲透流入補償式 Warburg 注射器壓力計，計算一定時間內所排出之體積量而測出氣體滲透率。由於重力式法過於耗時，Neri et al. (2006) 曾以 GC 氣相層析儀結合火焰離子化偵測器（FID, Flame Ionization Detector）來監測滲透管於不同加熱溫度下之滲透率變化情形。Washenfelder et al. (2003) 也曾以 IC 離子層析儀長時間量測滲透管，觀測其穩定情形及計算滲透率，其平均滲透率為 $34.2 \pm 1.6 \text{ ng/min}$ ，如圖 2.10 所示，此研究中提到 IC 離子層析儀之儀器分析錯誤是小於 1%。

Neri et al. (2006) 並對傳統薄膜片式滲透管（Wafer type）與新型 EL 式滲透管進行研究比較，不同滲透管之不同薄膜外觀如圖 2.11 所示。結果顯示 EL 式對於溫度上的變化，會產生較大的滲透率，研究結果如圖 2.12。其原因為 EL 式薄膜比較能直接接觸到稀釋氣體，因此攜帶標準氣體量優於傳統薄膜片式，所以產生的滲透率較高，為 $27500\text{-}45000 \text{ ng/min}$ ($18\text{-}27^\circ\text{C}$ 下)。

本研究設計一小型擴散管，並在擴散管外部表面鑽取一微孔，考慮氣體產生源經由微孔滲透出去，藉由提高接觸到攜帶氣體的機會（Neri et al., 2006），使擴散管產生之氣體濃度易於被本系統偵測。

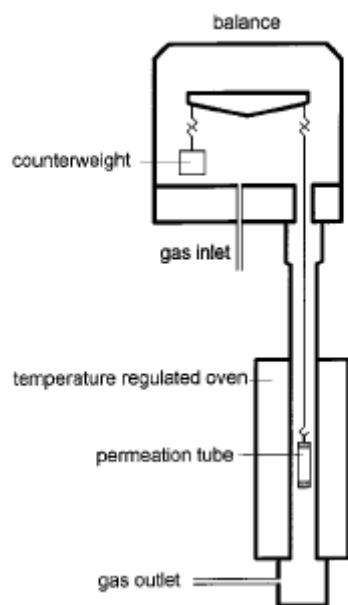


圖 2.9 重力式法量測滲透管之滲透率 (Maria, 2002)

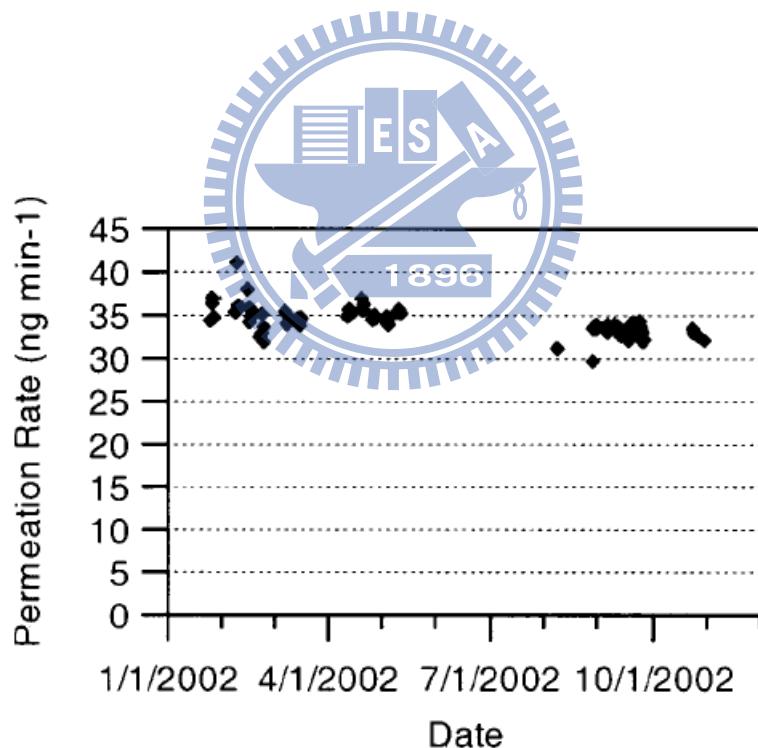


圖 2.10 以 IC 離子層析儀監測滲透器之穩定滲透率排放情形，監測時間超過十個月，平均滲透率為 34.2 ± 1.6 ng/min。(Washenfelder et al., 2003)

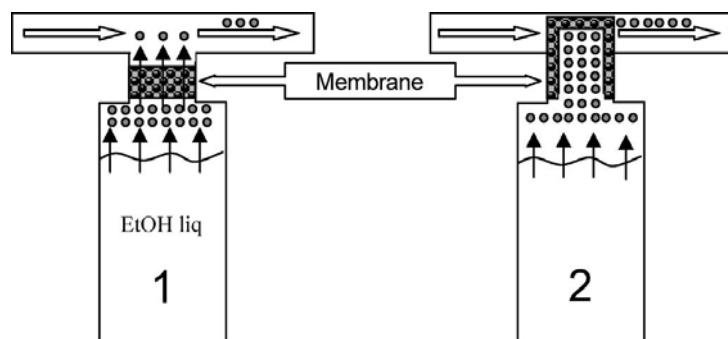


圖 2.11 薄膜片式與 EL 式滲透管之薄膜外觀與接觸攜帶氣體之滲透示意圖,(1)

傳統薄膜片式滲透管,(2) 新型 EL 式滲透管。(Neri et al., 2006)

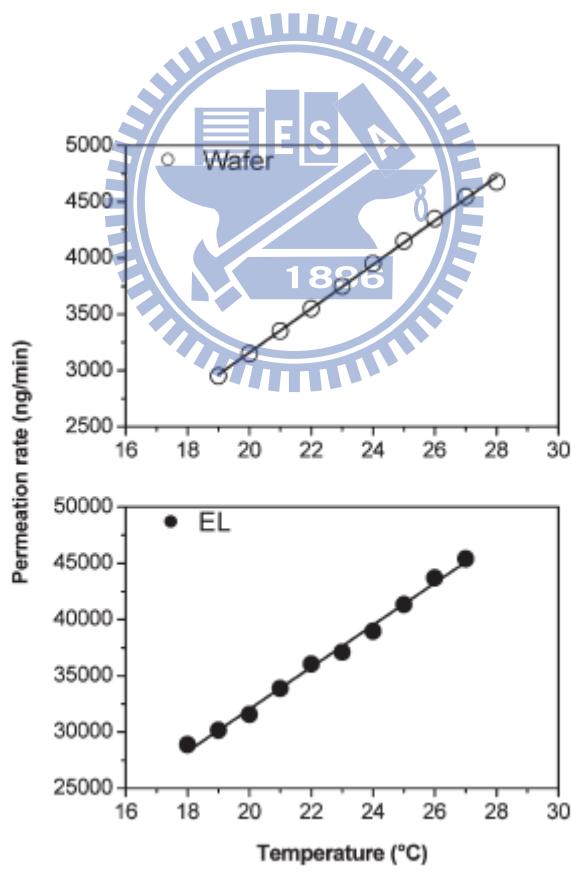


圖 2.12 薄膜片式與 EL 式滲透管之滲透率與溫度變化關係圖 (Neri et al., 2006)

第三章 研究方法

3.1. 自動化酸鹼氣體採樣系統之設計

3.1.1. 理論氣體吸收效率

本系統之平行平板濕式分離器的吸收效率，根據 Gormley and Kenndy(1949) 之氣體穿透理論進行計算，理論假設吸收平面對於污染氣體可完全吸收，則氣體對於平行平板濕式分離器之穿透率 (P) 可表示如下：

$$P = 1 - 2.96\mu^{2/3} + 0.4\mu, \text{ 當 } \mu < 0.005;$$

$$P = 0.91\exp(-7.54\mu) + 0.0531\exp(-85.7\mu), \text{ 當 } \mu \geq 0.005. \quad (3.1.1)$$

其中 $\mu = \frac{DLn'W}{Qh}$ ， D 為氣體擴散係數 (cm^2/sec)， L 為平板長度 (cm)， n' 為平板數， W 為平板寬度 (cm)， Q 為體積流量 (L/min)， h 為平板間距 (cm)。

上式中氣體擴散係數 D_{AB} 可由下列兩種公式求得：

(1) Chapman-Enskog kinetic theory (Bird et al., 2002)

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D_{AB}}} \quad (3.1.2)$$

式中

T ：溫度，K。

P ：壓力，atm。

M_A ：物質A之分子量，g/mole。

M_B ：物質B之分子量，g/mole。

σ_{AB} ：分子的碰撞直徑， $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$ ， \AA° 。

上式中 $\Omega_{D_{AB}}$ 為 $\kappa T / \varepsilon_{AB}$ 之函數， $\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$ ， ε / κ 與 σ 為分子間位能之特性， ε / κ

與 σ 稱為Lennard-Jones參數。

(2) Fuller's equation (Bennett and Myers, 1982)

$$D_{AB} = \frac{1 \times 10^{-3} T^{1.75} \left[(1/M_A) + (1/M_B) \right]^{1/2}}{P \left[\left(\sum_A v_i \right)^{1/3} + \left(\sum_B v_i \right)^{1/3} \right]^2} \quad (3.1.3)$$

其中

T ：溫度，K。

P ：系統之壓力，atm。

M_A ：物質A之分子量，g/mole。

M_B ：物質B之分子量，g/mole。

v_i ：氣相分子擴散體積

$\sum_A v_i$ ：物質A莫爾體積

$\sum_B v_i$ ：物質B莫爾體積，空氣莫爾體積為 $20.1 \text{ cm}^3/\text{mole}$ 。

公式 (3.1.2) 及 (3.1.3) 均指出氣體擴散係數與溫度成正比，分別為 $D_{AB}=f(T_1/T_2)^{1.5}$ 及 $D_{AB}=f(T_1/T_2)^{1.75}$ 的函數關係，因此已知某一溫度之參考氣體擴散係數，便可求得不同溫度下之氣體擴散係數。另外 Staudt et al. (1995) 提出

$D = D_{25^\circ\text{C}, 1\text{atm}} \left(\frac{T}{298.15} \right)^n \frac{101.3}{P}$ ， D 為溫度 T (K) 與壓力 P (kPa) 的狀態下的氣體擴散係數， $D_{25^\circ\text{C}, 1\text{atm}}$ 為溫度 298.15 K 與壓力 101.3 kPa 狀態下的氣體擴散係數， n 為溫度係數，通常值為 2.0，因此關係式為 $D_{AB}=f(T_1/T_2)^{2.0}$ 。我們將利用以上三種氣體擴散係數的算法，求得不同理論吸收效率並比較差異性。

3.1.2. 實驗儀器

氣體擴散管

本研究自行設計一氣體擴散管，以作為標準氣體產生源。如圖 3.1 所示，氣體擴散管主要由擴散管主體、密封栓及頂蓋三部份所構成，其中擴散管主體與頂蓋皆由不鏽鋼材質製成，密封栓為柔軟度較高之鐵氟龍（Teflon）材質製成，用以封住擴散管主體上方之液體填充入口，防止酸鹼液體溢漏。而擴散管內部為一個長 40 mm、直徑 4 mm 之圓柱腔體，功用為盛裝高純度酸鹼液體，在一設定溫度下，酸鹼氣體可從一個直徑 1 mm 之擴散孔排放。本研究另外設計一個外套管作為保存未使用下的擴散管，外套管分為三部份，外套蓋、外套環及外套主體，外套蓋和外套主體為不鏽鋼材質，外套環為鐵氟龍材質，其擴散管保存組合圖如圖 3.2 所示。



圖 3.1 擴散管之主體、栓及頂蓋尺寸圖

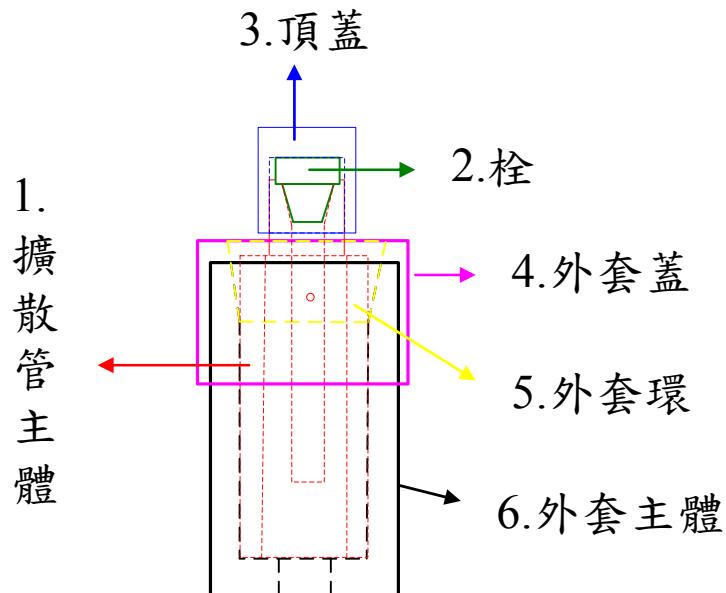


圖 3.2 擴散管保存組合圖

自動化酸性氣體監測系統

本研究採用 Tsai et al. (2008) 之平行平板濕式分離器，氣體吸收表面由原本 $75\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 增加為 $75\text{ mm} \times 170\text{ mm}$ ($W \times L$) 之玻璃平板，增加吸收面積用以提升氣體吸收效率，並防止表面吸收飽和現象產生。而吸收表面主要由兩片親水性多孔玻璃平板所組成，首先利用噴砂處理方式使玻璃板表面形成微細結構 (Surface microstructure) (Boring et al., 2002; Ullah et al., 2005; Zhang et al., 2003)，然後表面再塗敷奈米二氧化鈦微粒 (TiO_2) 以形成一個超親水性的表面 (Tsai et al., 2008) (圖 3.3(a))，有利於平板表面之均勻水膜形成及氣體吸收效率的提升。兩平行平板內側（兩吸收表面相對）構成一個 4 mm 間隙的氣體通道，親水性多孔玻璃平板形成由上而下流動的均勻水膜，用於吸收平板間由下往上的氣體，如圖 3.3(b) 所示。

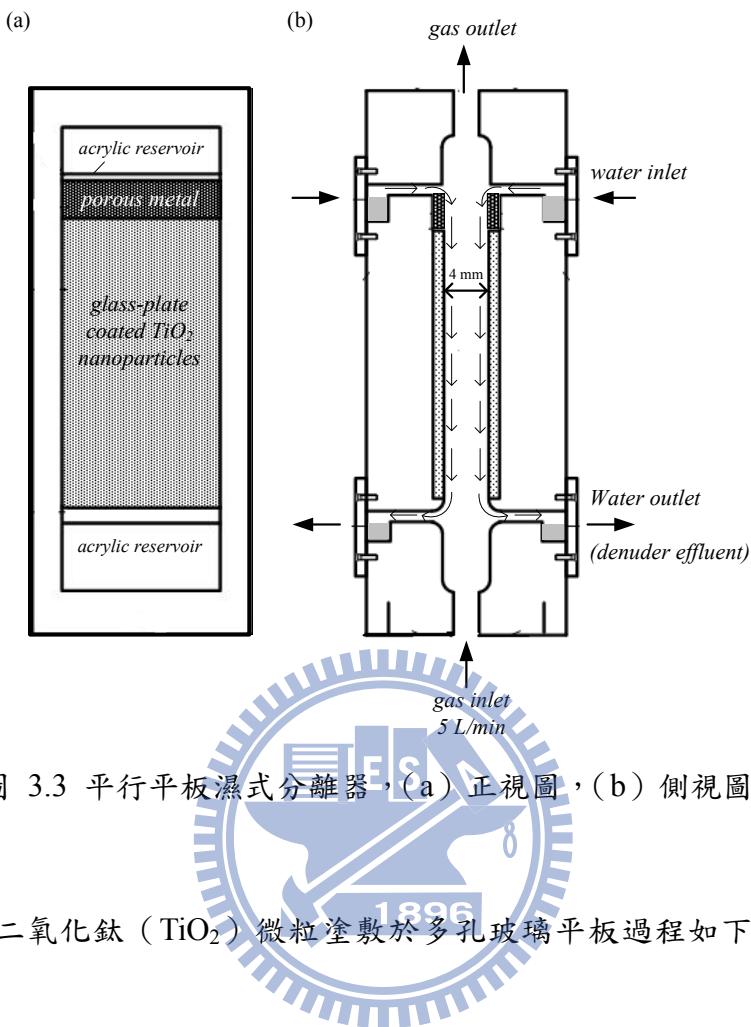


圖 3.3 平行平板濕式分離器，(a) 正視圖，(b) 側視圖。

本研究二氧化鈦 (TiO_2) 微粒塗敷於多孔玻璃平板過程如下 (Tsai et al., 2008)：

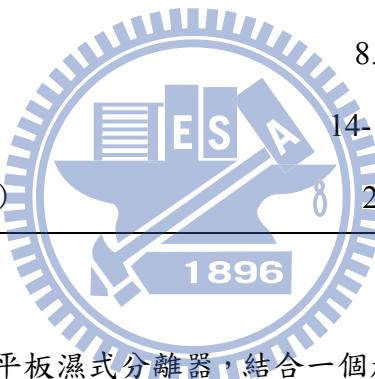
- 一、取 0.5 g 二氧化鈦粉末 (TiO_2) (P25, Degussa) 置於乾淨燒杯中，再加入 50 mL 超純水，以磁石攪拌 10 分鐘。
- 二、將 TiO_2 溶液倒入玻璃板表面，靜置 30 分鐘。
- 三、將玻璃板放入高溫爐中，以 $300^\circ C$ 鍛燒 2 小時，於爐內靜置冷卻至室溫後取出。

根據上述步驟可得一潤濕性佳之玻璃板，且 TiO_2 粉末可良好的附著於玻璃表面，不易脫落。

本研究採用瑞士 Metrohm 公司之型號為 861 Advanced Compact IC 離子層析儀為主要分析儀器，儀器的主要配備包含有保護管柱、分析管柱、可再生式樹脂抑制器，其詳細規格資料如表 3.1 所示

表 3.1 Metrohm 861 Advanced Compact IC 離子層析儀使用條件

分類	陰離子系統
保護管柱 (Guard Column)	METROSEP A SUPP 4/5 S-Guard (6.1006.540)
分析管柱 (Analytical Column)	METROSEP A SUPP 5 150/4.0 mm (6.1006.520)
抑制器 (Suppressor)	MMS
抑制器再生液 (Regenerate solution)	7.5×10^{-2} N H ₂ SO ₄ (1 L) 和 Ultra-pure water (1 L)
流洗液 (Eluent)	3.2 mM Na ₂ CO ₃ +1.0 mM NaHCO ₃
流速 (Flow Rate)	0.7 mL/min
壓力 (Pressure)	8.5 MPa
電導度 (Conductivity)	14-15 μ s/cm
樣品迴路 (Sample Loop)	250 μ L



本研究利用上述平行平板濕式分離器，結合一個加壓式吸收液儲存瓶、一組抽取吸收液的蠕動幫浦、一台小型抽氣幫浦和控制流量的浮子流量計，整合為一攜帶型平行平板濕式分離器採樣組，其外觀設計如圖 3.4 所示，再利用此採樣組結合後端 IC 離子層析儀進行分析，作成一套自動化酸性氣體監測系統。

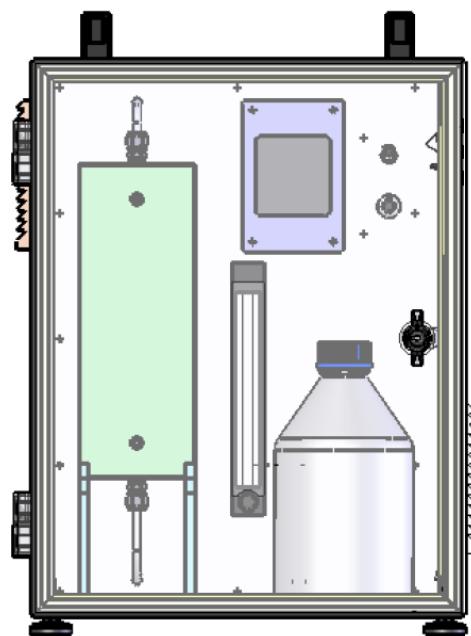


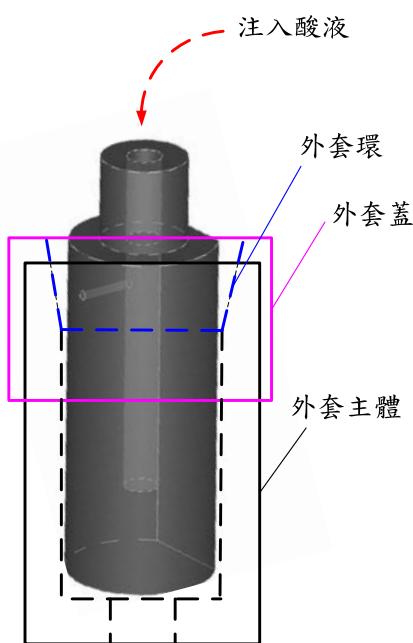
圖 3.4 平行平板濕式分離器採樣組之外觀圖

3.2. 實驗方法

3.2.1. 實驗流程

氣體穩定度

實驗初期須確認氣體擴散管產生之氣體濃度穩定性，首先利用不同濃度醋酸溶液或硝酸溶液填充入氣體擴散管，填充操作方法如下所述，首先將**圖 3.2**顯示的保存未使用擴散管的不鏽鋼頂蓋旋出，取出鐵氟龍密封栓，以微量吸管(pipet)定量取 0.3 mL 有機醋酸或無機硝酸液體，由擴散管主體上端開口注入至內部腔體（**圖 3.5(a)**），待液體注入完畢後再以鐵氟龍密封栓密緊，並以不鏽鋼頂蓋旋緊封住開口，以確保液體不會外漏。填充完畢後，旋出外套蓋，自外套主體內取出氣體擴散管，將含有覆蓋住擴散孔之外套環的氣體擴散管平行推入管狀加熱器內，其推入過程會使外套環自擴散管表層逐漸鬆脫，**圖 3.5(b)**顯示擴散管平行置放於管狀加熱器內之示意圖。實驗方法利用溫度控制爐調整加熱器溫度，使氣體擴散管產生一穩定擴散氣體（**圖 3.5(c)**），經由攜帶氣體 (0.08 L/min) 流入加熱器並攜帶出酸性氣體源。



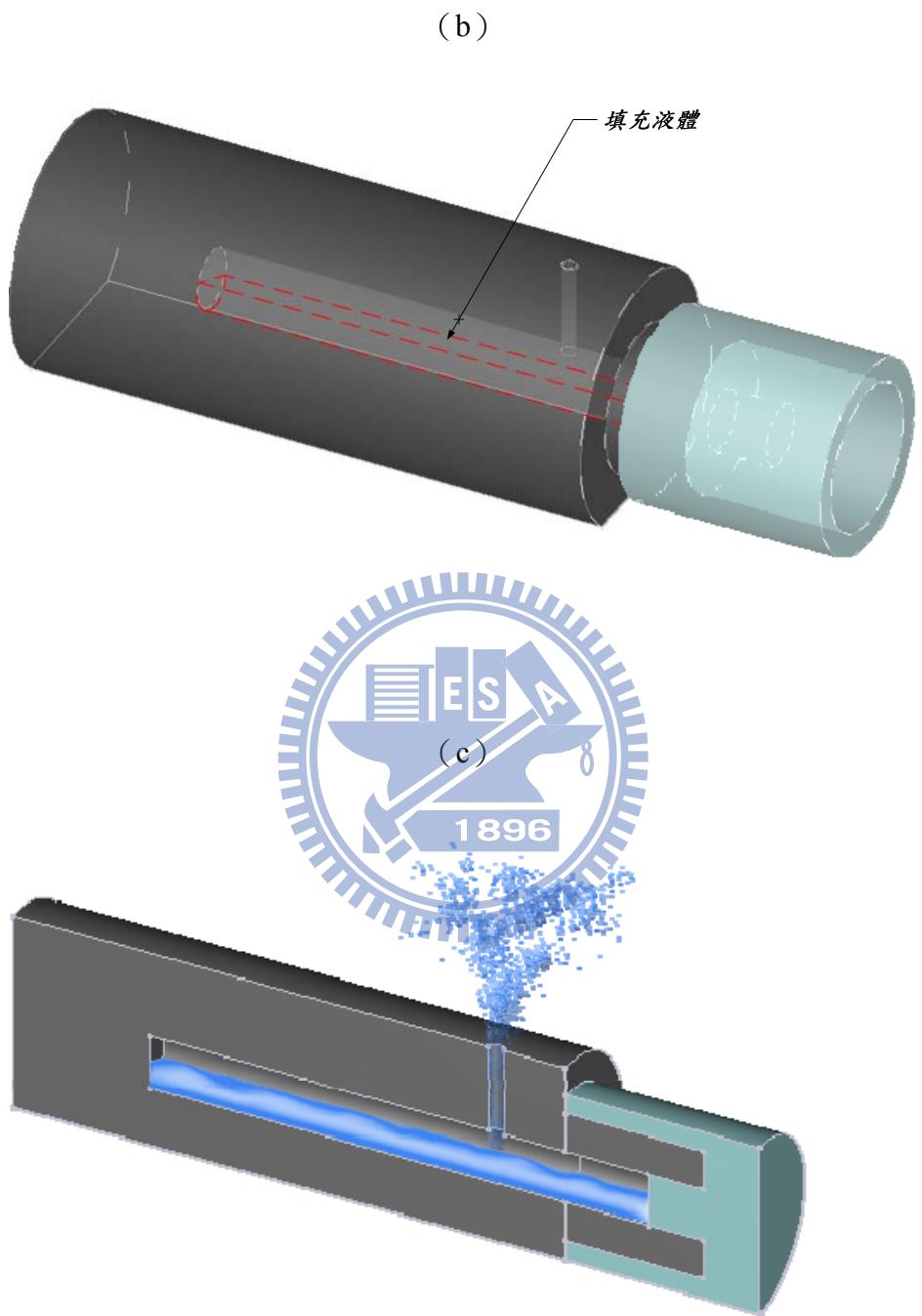


圖 3.5 氣體擴散管各種狀態示意圖，(a) 填充酸液進入擴散管示意圖，(b) 平行置放於管狀溫度控制爐之示意圖，(c) 於管狀溫度控制爐內產生氣體之示意圖。

本研究利用自動化酸性氣體監測系統進行氣體濃度分析，以測試固定溶液濃度在不同溫度下或在固定溫度下不同溶液濃度，經由擴散管所產生之氣體濃度及穩定度，實驗流程圖如圖 3.6 所示。氣體生成後經由三通閥（Valve 2）與稀釋氣體（7.92 L/min）進行快速混合，混合稀釋後氣體可連接多孔金屬片固氣分離器（2 L/min）、吸收瓶（3 L/min）或平行平板濕式分離器（5 L/min）等三種採樣器進行採集，並比較採集濃度之差異。

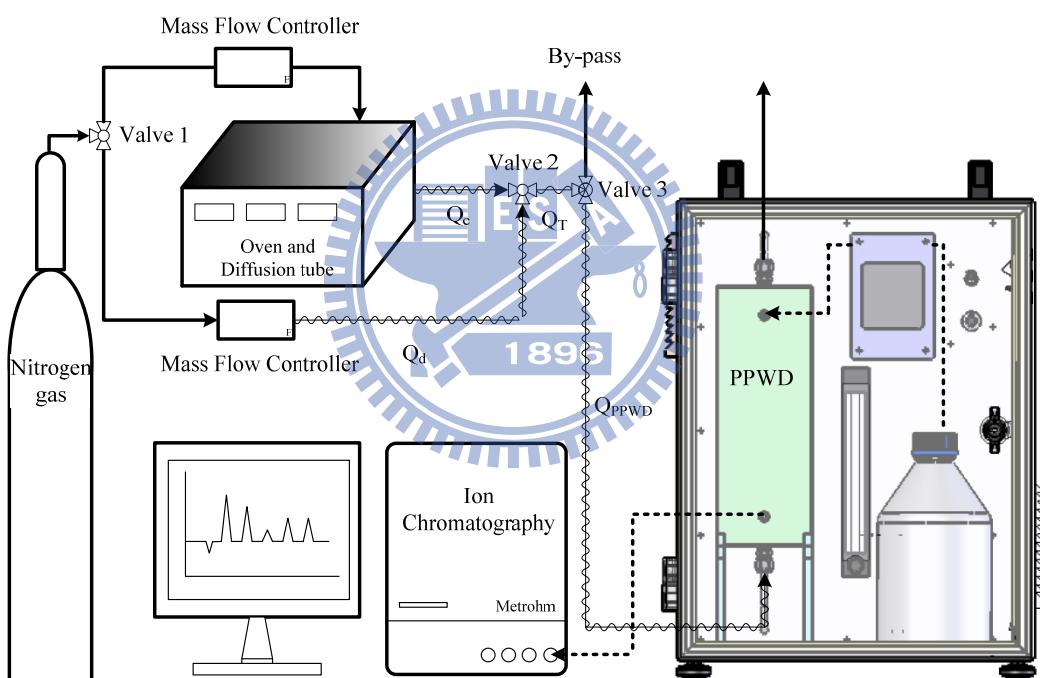


圖 3.6 氣體生成穩定度流程圖

利用標準方法驗證本系統監測濃度準確性

本研究以標準方法一吸收瓶採樣法，來驗證本系統對有機醋酸氣體之監測準確性，以吸收瓶之收集濃度作為參考濃度；而對於無機硝酸氣體，本研究則使用多孔金屬片固氣分離器採樣方法來驗證。

平行平板濕式分離器採樣組以超純水做為吸收液，利用蠕動幫浦控制抽取吸收液儲存瓶之超純水流量。吸收液流量為 1 mL/min/每片平板，而吸收液儲存瓶以氮氣加壓方式氣密，一來瓶內需保持適量氣體體積，可避免因蠕動幫浦帶動吸收液過久而造成瓶內真空狀態，而導致無法抽取。二來由於氮氣為惰性氣體，可防止超純水被外界環境所污染。吸收液經由平行平板濕式分離器上方溢流槽之入口處流入後，於上方溢流槽累積，待水位超過多孔金屬板則以溢流方式於平板上形成由上而下流動的均勻水膜，藉以吸收反向流動之氣體（見前圖 3.3(b)）。本系統利用浮子流量計控制採樣流量為 5 L/min，實驗前以泡沫流量計（一級校正儀器）進行流量確認與校正。採樣器底部儲水槽之待測液出口端至 IC 離子層析儀進樣口的管路，是以蠕動管線串接鐵氟龍管線，經過一固定的採樣時間後，在採樣器底部儲水槽的待測液，由蠕動幫浦帶動連續抽出，以連續流動方式注入 IC 離子層析儀進行即時濃度分析。

多孔金屬片固氣分離器如圖 3.7 所示，此採樣器的採樣方法參考行政院環保署環檢所之標準方法（NIEA A452.70B），塗敷與萃取分析操作方法如下所述。

以 1 % (w/v) 之碳酸鈉 (Na_2CO_3) 溶液塗敷多孔金屬片作為收集酸性氣體用，將配製完畢之塗敷液倒入低壓血清瓶中覆蓋住多孔金屬片，利用低壓真空抽氣 (0.2 atm) 輔以超音波震盪萃取 30 分鐘，塗敷完畢後利用氮氣吹乾 10 分鐘，並立即裝入採樣器，以封口膜封存，此部份為多孔金屬片之塗敷與組裝保存動作。

多孔金屬片固氣分離器進行硝酸氣體採樣後，將多孔金屬片從採樣器中取出，然後放入低壓血清瓶並加入 15 mL 超純水，利用低壓真空抽氣 (0.2 atm) 輔以超音波震盪萃取 30 分鐘；萃取結束後，萃取液以 IC 離子層析儀進行氣體濃度分析，此部份為多孔金屬片之萃取分析步驟。

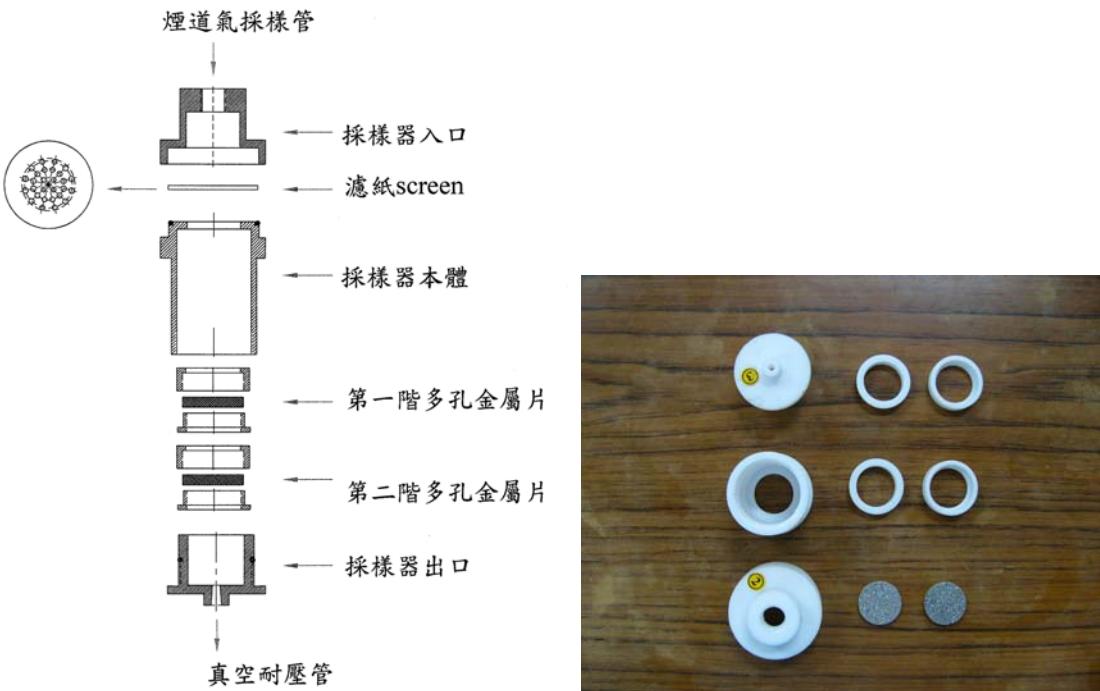


圖 3.7 多孔金屬片固氣分離器 (PMD) 細部分解圖

吸收瓶之採樣方法參考行政院環保署環檢所之標準方法（NIEA A430.10C），操作方法如下所述。

實驗同時採用兩瓶吸收瓶，吸收瓶材質為玻璃材質，內部盛裝 150 mL 超純水，採樣氣體由進口處通入曝氣管，其末端為多孔玻璃材質噴嘴，以曝氣方式產生細小氣泡，使水溶性氣體易於溶入吸收液中，如圖 3.8。吸收瓶用於有機醋酸氣體的收集，第二瓶吸收瓶用來檢視第一瓶吸收瓶是否有穿透現象。

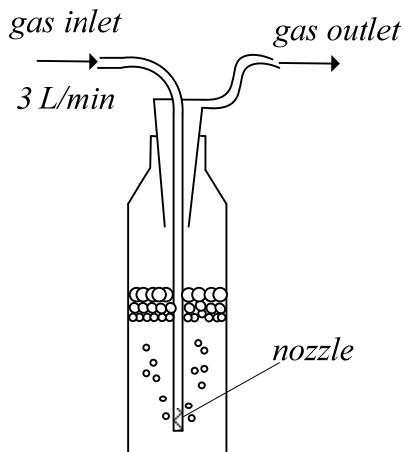


圖 3.8 吸收瓶氣體曝氣吸收圖

本研究利用高純度氮氣（純度 = 99.99%）作為稀釋氣體及攜帶氣體，所有氣體管線由鐵氟龍材質製成，主要採樣管線以加熱帶包覆，以減少氣體吸附於鐵氟龍管線內壁。**圖 3.9** 之實線部分為氣體流向，虛線部分為液體流向。首先氮氣由氣體鋼瓶流出後藉由三通閥（Valve 1）分為兩道氣流，一道氣流作為攜帶氣體 (Q_c)，經由質量流量控制器調整出所需的流量 (0.08 L/min) 進入溫度控制爐內的加熱器，攜帶氣體流過放置在管狀加熱器內的擴散管，並將產生氣體源帶出。另一道氣流作為稀釋氣體 (Q_d)，利用流量控制器控制其所需流量 (7.92 L/min)，再流入三通閥（Valve 2）並與攜帶氣體進行快速混和稀釋，總流量為 8 L/min。

混合稀釋後之測試氣體再流入採樣端（Valve 3），當測試氣體為醋酸氣體，以三通閥分為兩道氣流，一端通入自動化酸性氣體監測系統之採樣流量為 5 L/min，另一端通入吸收瓶之採樣流量為 3 L/min，實驗流程圖可見於**圖 3.9 (a)**。當測試氣體為硝酸氣體，則以四通閥分為三道氣流，一道通入自動化酸性氣體監測系統 (5 L/min)，另一道為多孔金屬片固氣分離器以 2 L/min 作為採樣流量，最後一道以 By-pass (1 L/min) 方式流入吸收瓶，此吸收瓶與實驗用吸收瓶有異，實驗流程圖可見於**圖 3.9 (b)**。

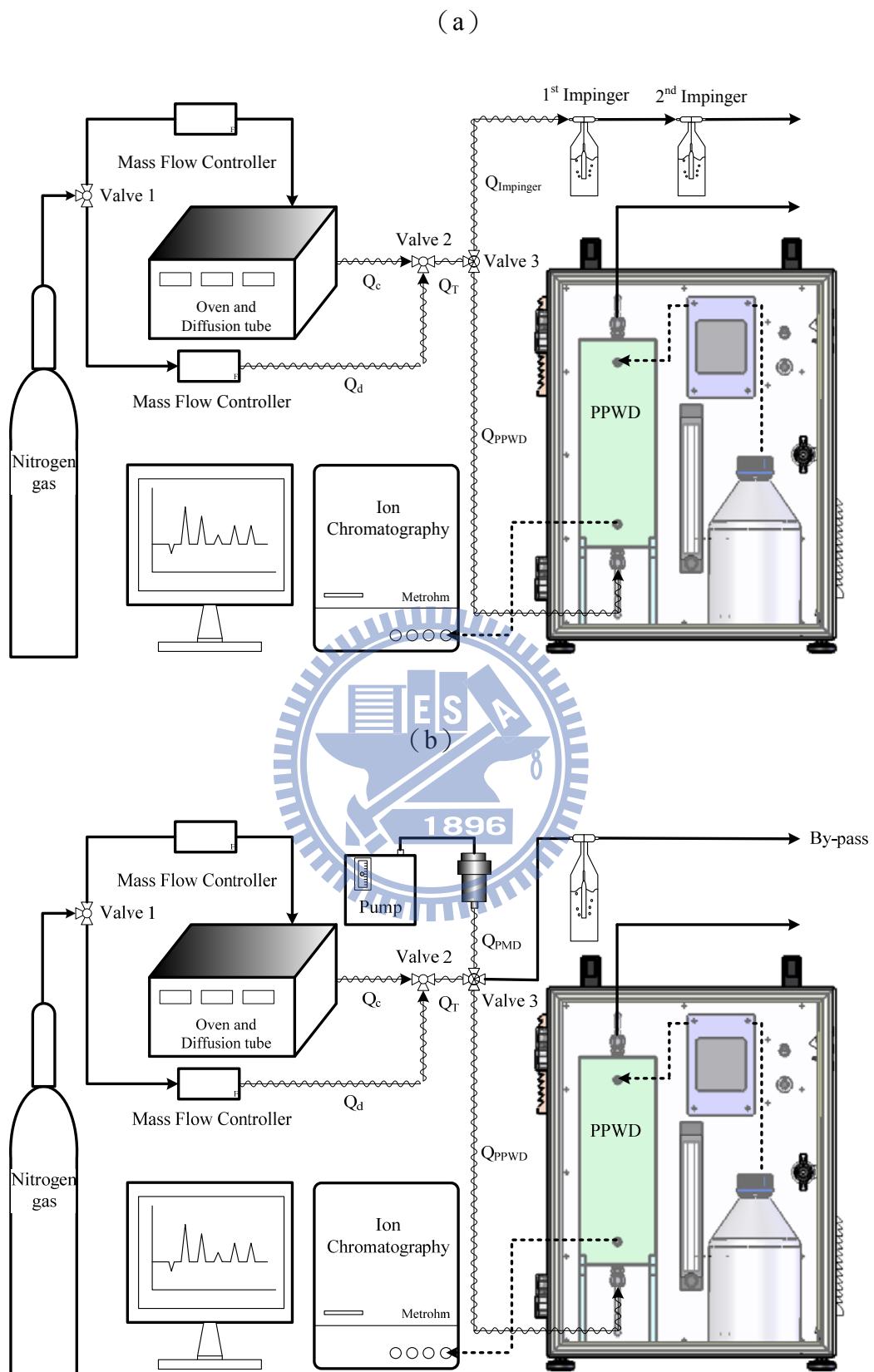


圖 3.9 實驗流程圖，(a) 吸收瓶採樣法驗證自動化酸性氣體監測系統，(b) 多孔金屬片固氣分離器採樣法驗證自動化酸性氣體監測系統。

本研究為了測試自動化酸性氣體監測系統之吸收效率，利用盛裝 150 mL 超純水之吸收瓶連接本系統後端，用作醋酸氣體之吸收，而對於硝酸氣體則是以同樣塗敷 1% (w/v) 之碳酸鈉的多孔金屬片固氣分離器連接吸收，其濃度分析結果用以計算本系統之吸收效率。

反應時間測試

本研究首先將測試氣體通入本系統進行吸收，當氣體反應濃度達到穩定氣體濃度 90% 以上，則定義此時間為系統之上升時間；當分析氣體濃度達一段穩定時間後，即停止通入測試氣體（即切斷攜帶氣體氣流），改切換乾燥氮氣當零氣體通入，並定義此初始時間為系統下降時間之第零分鐘，若氣體濃度下降至穩定濃度 10% 以下時，則為背景值歸零之下降時間，操作流程圖如 **圖 3.10**。

本研究針對濃度範圍為 0-200 ppbv 的醋酸氣體與硝酸氣體，來作為驗證本系統監測氣體濃度之準確性。

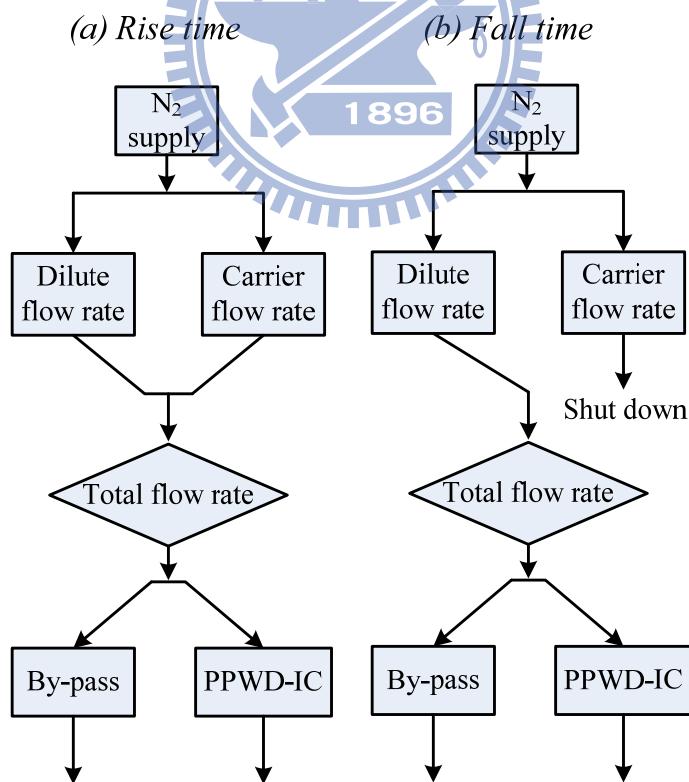


圖 3.10 上升時與下降反應時間流程圖

3.2.2. QA/QC

檢量線

本研究針對 CH_3COO^- 、 NO_3^- 等離子成份進行分析，樣品的分析需配製所需離子之檢量線以校正離子層析儀及定量樣品濃度。

在分析樣品前，必須先對儀器做校正工作，需配製檢量線以作為對樣品濃度之定量。利用理論水溶液濃度為 1000 mg/L 醋酸根離子標準品 (High-Purity, Charleston, USA) 或 999 ± 5 mg/L 硝酸根離子標準品 (Merck, Darmstadt, Germany) 配製至少五個不同濃度之標準待測品 (不包括零點)，每批次待測標準品注入離子層析儀樣品迴路 (250 μL) 後，再以流洗液 (Eluent) 帶動至分析管柱層析，最後以偵測器作定量分析。其中檢量線零點的配製，是以超純水當零濃度，利用配製待測標準品之相同步驟，並注入離子層析儀分析，用以確認配製動作是否有干擾污染。分析樣品之濃度不可超出檢量線濃度範圍之上限，若超過則以稀釋方法使樣品濃度落在檢量線範圍內。檢量線之判定係數 (R^2 , Coefficient of Determination) 須大於 0.995，再經不同來源或不同批次之標準品進行多點查核後，確認分析值皆未超過 $100 \pm 15\%$ 方可確立檢量線之適用性。本研究以理論水溶液濃度為 1000 mg/L 之多種陰離子混合標準品溶液 (High-Purity, Charleston, USA) 或理論水溶液濃度為 1000 mg/L 之醋酸根離子標準品溶液 (High-Purity, Charleston, USA) 配製不同點濃度，作為查核檢量線之分析準確度；若經由檢量線計算得到分析值超過 $100 \pm 15\%$ 待測標準品濃度，則需重新校正新檢量線 (王與王，2003)。

方法偵測極限

本研究之方法偵測極限 (Method Detection Limit, MDL) 測定之步驟流程如圖 3.5 所示。測定步驟係利用在檢量線上的感度開始改變時的濃度作為預估方法偵測極限 (NIEA-PA107；王與王，2003)。在試劑水中添加標準品 (醋酸根或硝酸根標準品溶液)，其濃度至少等於或相似於預估方法偵測極限。取七個樣品分別經過完整的分析步驟，用以計算方法偵測極限值。其變異數 (S^2)、標準偏

差 (S) 和方法偵測極限 (MDL) 的方法如下：

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n X_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2}{n} \right]$$

$$S = (S^2)^{1/2}$$

$$MDL = 3S$$

依據預估 MDL 值所測得之 MDL，添加由計算得到的 MDL 相當濃度 (1-2 倍濃度) 至試劑水中，執行第二次 MDL 之測定。第二次或以後反覆計算 MDL 值時，利用最近一次 MDL 重覆測試之變異係數 (S^2) 值及前次 MDL 重覆測試之 S^2 值，計算 F 比例。F 比例之計算是將較大之 S^2 值放分子，稱為 S_A^2 ；另一個 S^2 值則放在分母，稱為 S_B^2 ，先計算 F 比例再與 3.05 做比較，若 $S_A^2 / S_B^2 < 3.05$ ，利用下述公式計算共同的標準偏差 (Pooled Standard Deviation, S_{pooled})：

$$S_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{6S_A^2 + 6S_B^2}{12}}$$

若 $S_A^2 / S_B^2 > 3.05$ ，則重新添加最新計算得到之待測物 MDL 濃度，重複執行 MDL 之測定至 $S_A^2 / S_B^2 < 3.05$ 為止。得到 S_{pooled} 值依下述公式計算最後之 MDL 值。

$$MDL = 2.681 \times S_{\text{pooled}}$$

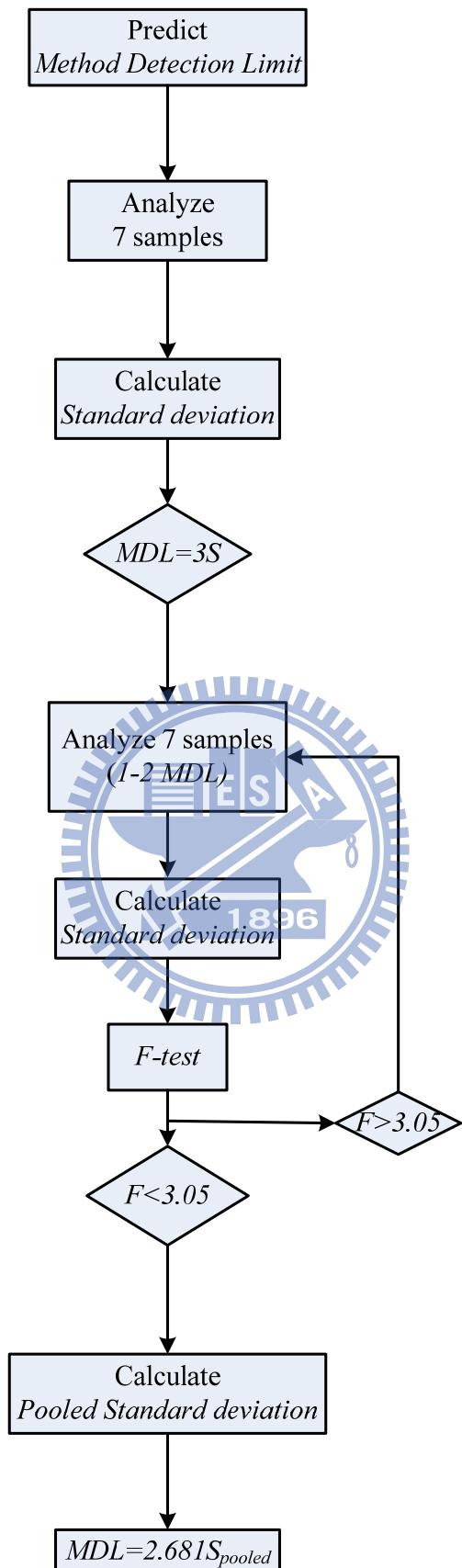


圖 3.11 方法偵測極限 (MDL) 流程圖

空白樣品分析

在進行正式採樣前，須將採樣器之背景值降至偵測下限。多孔金屬片固氣分離器之多孔金屬片需清洗四至五次，然後在低壓血清瓶放入多孔金屬片，並加入 15 mL 超純水，利用低壓真空抽氣 (0.2 atm) 輔以超音波震盪萃取 30 分鐘，最後使用離子層析儀進行待測水樣空白分析，若空白多孔金屬片由離子層析儀分析顯示有不純物，則重複以上清洗步驟，清洗至分析空白值為未偵測值 (N.D.) 方可進行後續塗敷步驟，多孔金屬片於使用一段時間及次數後須進行更換。清洗多孔金屬片固氣分離器之鐵氟龍材質主體，是利用浸泡於盛滿超純水之容器內，以超音波震盪器清洗 30 分鐘，重覆兩次後，以烘箱用攝氏 50 度烘乾([黃與蔡, 2003](#);[行政院環保署環檢所之標準方法—NIEA A452.70B](#))。

吸收瓶裝填吸收液前以超純水進行二至三次清洗，注滿超純水之吸收瓶再用超音波震盪器清洗，用以確保無上次實驗雜質殘留。平行平板濕式分離器則以超純水為吸收液，在未採樣通氣前，第一步先進行分析流經吸收表面與系統管路之收集待測液，待分析值達到 N.D. 值；第二步則通入乾淨氮氣清洗，然後再分析流經吸收表面與系統管路之收集待測液，同樣讀值須至 N.D. 值，以確保整套系統迴路乾淨方可進行氣體測試及採樣。

3.3. 實驗結果之運算

3.3.1. 平行平板濕式分離器(Parallel Plate Wet Denuder, PPWD)

利用經由離子層析儀分析圖譜之峰面積值 (Peak Area)，以判定係數 R^2 達 0.995 以上之檢量線來計算平行平板濕式分離器採集分析樣品之水中離子實際濃度 $C_{l,PPWD}$ (ppb_w)，如 [公式 3.3.1](#) 考慮分析液之體積量 $Q_{l,PPWD} \times t$ (L) 來求得分析樣品中分析物之質量 $W_{l,PPWD}$ (μg)，再考慮總採樣體積量 $Q_{g,PPWD} \times t$ (m^3)，則求得空氣中氣體之重量濃度 $C_{g,PPWD}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)，計算方式見 [公式 3.3.2](#)。

$$W_{l,PPWD} = C_{l,PPWD} \times Q_{l,PPWD} \times t \quad (3.3.1)$$

$$C_{g,PPWD} = \frac{W_{l,PPWD}}{Q_{g,PPWD} \times t \times 10^{-3}} \quad (3.3.2)$$

$C_{g,PPWD}$ ：利用平行平板濕式分離器收集之氣體空氣中重量濃度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

$W_{l,PPWD}$ ：利用平行平板濕式分離器收集之分析物重量， μg 。

$C_{l,PPWD}$ ：利用平行平板濕式分離器收集以離子層析儀分析之樣品濃度值，ppb_w ($\mu\text{g}/\text{L}$)。

$Q_{l,PPWD}$ ：平行平板濕式分離器之吸收液流量，L/min。

$Q_{g,PPWD}$ ：平行平板濕式分離器之氣體採樣流量，L/min。

t ：採樣時間，min。

3.3.2. 吸收瓶 (Impinger)

利用經由離子層析儀分析圖譜之峰面積值 (Peak Area)，以判定係數 R^2 達 0.995 以上之檢量線來計算吸收瓶採集分析樣品之水中離子實際濃度 $C_{l,Impinger}$ (ppb_w)，如 [公式 3.3.3](#) 考慮分析液之體積量 $Q_{l,Impinger} \times t$ (L) 來求得分析樣品中分析物之質量 $W_{l,Impinger}$ (μg)，再考慮總採樣體積量 $Q_{g,Impinger} \times t$ (m^3)，則求得空氣中氣體之重量濃度 $C_{g,Impinger}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)，計算方式見 [公式 3.3.4](#)。

$$W_{l,Impinger} = C_{l,Impinger} \times Q_{l,Impinger} \quad (3.3.3)$$

$$C_{g,Impinger} = \frac{W_{l,Impinger}}{Q_{g,Impinger} \times t \times 10^{-3}} \quad (3.3.4)$$

$C_{g,Impinger}$ ：利用吸收瓶收集之氣體空氣中重量濃度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

$W_{l,Impinger}$ ：利用吸收瓶收集之分析物重量， μg 。

$C_{l,Impinger}$ ：利用吸收瓶收集以離子層析儀分析之樣品濃度值， ppb_w ($\mu\text{g}/\text{L}$)。

$Q_{l,Impinger}$ ：吸收瓶之吸收液體積， L 。

$Q_{g,Impinger}$ ：吸收瓶之氣體採樣流量， L/min 。

t ：採樣時間， min 。

3.3.3. 多孔金屬片固氣分離器(Porous Metal Denuder, PMD)



利用經由離子層析儀分析圖譜之峰面積值 (Peak Area)，以判定係數 R^2 達 0.995 以上之檢量線來計算多孔金屬片固氣分離器採集分析樣品之水中離子實際濃度 $C_{l,PMD}$ (ppb_w)，考慮萃取液之體積量 \forall (L)，再考慮總採樣體積量 $Q_{g,PMD} \times t$ (m^3)，則求得空氣中氣體之重量濃度 $C_{g,PMD}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)，計算方式見 [公式 3.3.5](#)。

$$C_{g,PMD} = \frac{C_{l,PMD} \times \forall \times 1000}{Q_{g,PMD} \times t} \quad (3.3.5)$$

$C_{g,PMD}$ ：利用多孔金屬片固氣分離器採樣之氣體空氣中濃度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

$C_{l,PMD}$ ：利用多孔金屬片固氣分離器收集以離子層析儀分析之萃取液樣品濃度值， ppb_w ($\mu\text{g}/\text{L}$)。

$Q_{g,PMD}$ ：多孔金屬片固氣分離器之氣體採樣流量， L/min 。

\forall ：萃取液之體積， L 。

t ：採樣時間， min 。

上述三種採樣器之重量濃度 C_g 利用 **公式 3.3.6** 計算空氣中實際氣體混合比 ξ (ppmv)，再利用 **公式 3.3.7** 考慮不同氣體之轉換因子 (F)，並轉換為空氣中實際氣體修正混合比 ξ' (ppbv)。

$$\xi = \frac{RT}{pM_g} \times C_g \quad (3.3.6)$$

$$\xi' = \xi \times F \times 1000 \quad (3.3.7)$$

ξ ：氣體之混合比，ppmv。

ξ' ：氣體之修正混合比，ppbv。

R ：理想氣體常數，8.314 N·m/mole·K。

T ：大氣溫度，298.15 K。

p ：大氣壓力，101325 Pa。

M_g ：氣體之分子量，g/mole。

F ：轉換因子，醋酸為 1.017、硝酸為 1.016。



3.3.4. 氣體滲透率

利用上述提到 $C_{g,PPWD}$ 之氣體重量濃度，並考慮總氣體流量，利用下述 **公式 3.3.8** 得到氣體滲透率。

$$\dot{m} = C_{g,PPWD} \times Q_T \quad (3.3.8)$$

\dot{m} ：氣體滲透率，ng/min。

$C_{g,PPWD}$ ：利用平行平板濕式分離器收集之氣體空氣中重量濃度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

Q_T ：總氣體流量，8.0 L/min。

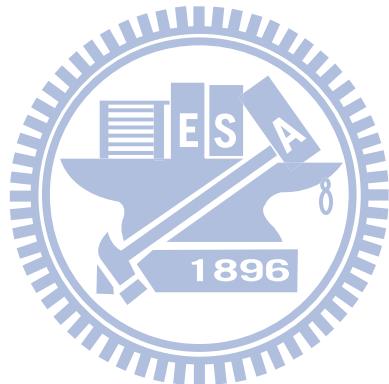
3.3.5. 平行平板濕式分離器吸收效率

$$E = \frac{\xi'_{g,PPWD}}{(\xi'_{g,PPWD} + \xi''_g)} \times 100\% \quad (3.3.9)$$

E ：平行平板濕式分離器實際吸收效率，%。

$\xi'_{g,PPWD}$ ：平行平板濕式分離器吸收氣體之修正混合比，ppbv。

ξ''_g ：以吸收瓶或多孔金屬片固氣分離器吸收監測系統後端氣體之修正混合比，ppbv。



第四章 結果與討論

4.1. 離子層析儀之選用

本研究早期使用之離子層析儀廠牌型號為 Dionex-120，使用的分析管柱型號為 AS-12A (4 mm × 150 mm)，抑制器型號為 ASRS UltraII (4 mm)，流洗液濃度為 2.7 mM Na₂CO₃+0.3 mM NaHCO₃，樣品迴路為 500 μL，主要是針對 F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻ 及 SO₄²⁻ 等六種無機酸根離子進行層析定量分析。實驗分析中發現醋酸氣體本身在水溶液狀態下，以此儀器之實驗條件進行離子層析分析時，醋酸根離子本身反應強度不高，由圖 4.1(a) 顯示氟離子在濃度 50 ppb 下之反應強度便大於圖 4.1(b) 醋酸根離子在濃度 500 ppb 之反應強度。醋酸根離子之停留時間位置（停留時間：2.33 分鐘）與氟離子（停留時間：2.17 分鐘）相近，且反應強度較氟離子小又接近圖譜負向水峰（Water dip）（圖 4.1(c)），圖譜峰面積基線容易偏移，須以人工方式校正，因此在濃度判斷上會有誤差，所以本系統收集之氣體濃度無法很精準計算。

本研究曾以多孔金屬片固氣分離器法作驗證，針對醋酸氣體濃度約為 20-30 ppbv 進行收集。由分析結果中發現，分析圖譜中醋酸根峰面積形狀怪異，如圖圖 4.2(a)，與圖 4.2(c) 標準品圖譜比較無法斷定是否有效收集醋酸氣體，推測原因為多孔金屬片固氣分離器之方法本身針對無機酸鹼氣體進行採樣收集，因此可能對於有機醋酸氣體收集上有難度。Zervas et al. (1999) 曾以吸收瓶搭配超純水來吸收醋酸氣體，吸收效率可達 90% 以上，因此採樣器改以吸收瓶進行醋酸氣體之吸收驗證，由圖 4.2(b) 圖譜發現吸收瓶收集氣體濃度之分析結果，其峰面積形狀與標準品之峰面積（圖 4.2(c)）相似，因此判斷吸收瓶採樣法較多孔金屬片固氣分離器採樣法，能有效收集醋酸氣體且便於進行離子層析分析。

本研究以相同之醋酸根標準品溶液，以儀器 Metrohm 861 Advanced Compact

IC 離子層析儀進行分析測試，其使用的分析管柱為 METROSEP ASUPP5-150，抑制器為 MMS，流洗液濃度為 3.2 mM Na₂CO₃+1.0 mM NaHCO₃，樣品迴路為 250 μL，詳細規格資料可見第三章表 3.1。從分析中發現雖然此廠牌之管柱也主要針對前述六種無機酸根離子進行層析定量分析，但是對於層析與定量醋酸根離子的效果優於原本使用的 Dionex-120 IC 離子層析儀，圖譜上反應強度較以前佳且與氟離子分離情況較好（圖 4.3），並較不易被負向水峰干擾，因此基線不會偏移，不需以人工方式校正。為了同時有效分析有機醋酸根與無機氟離子作考量，本研究則以 Metrohm 861 Advanced Compact IC 離子層析儀作為本自動化酸性氣體監測系統之離子成份分析儀器。

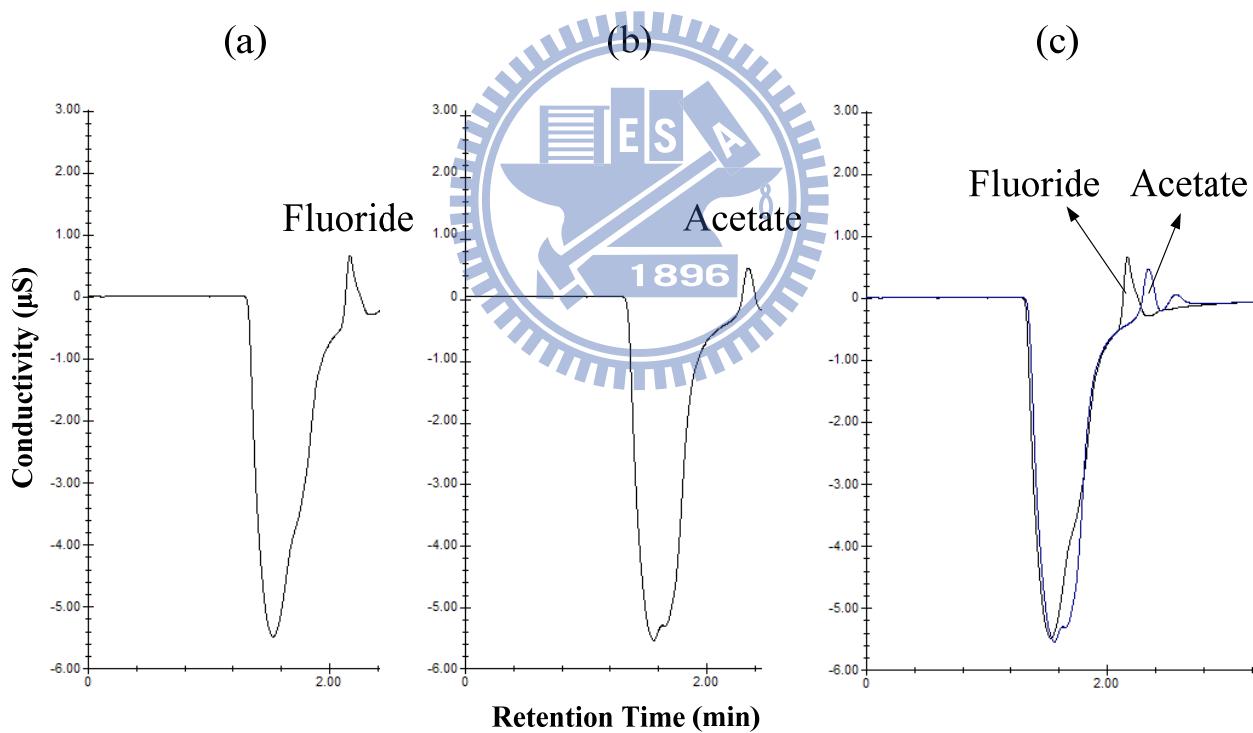


圖 4.1 Dionex-120 IC 離子層析儀之分析圖譜，(a) 標準品濃度為 50 ppb 氟離子之分析圖譜，停留時間為 2.17 分鐘，(b) 標準品濃度為 500 ppb 醋酸根離子之分析圖譜，停留時間為 2.33 分鐘，(c) 兩圖譜重疊圖。

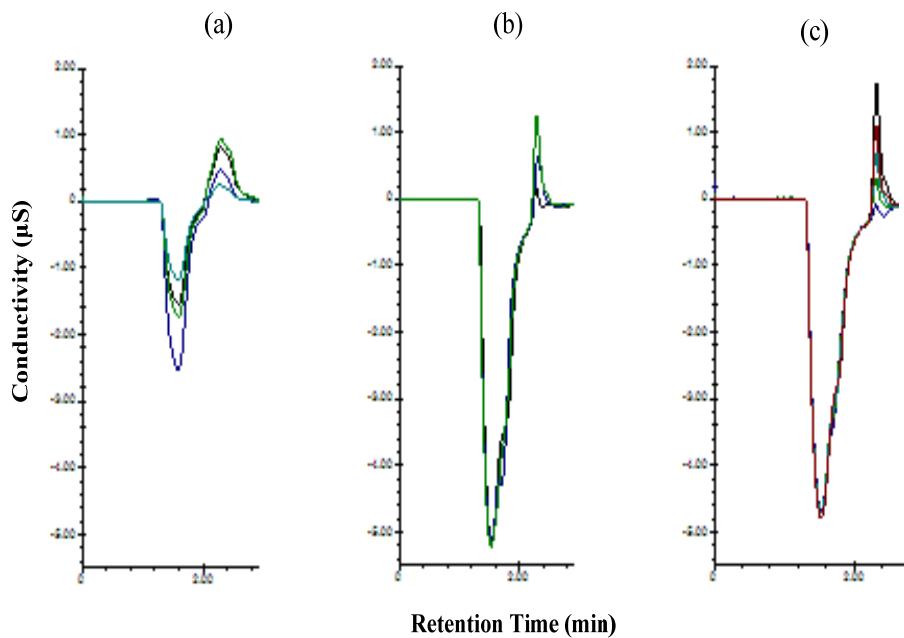


圖 4.2 Dionex-120 IC 離子層析儀之三種分析圖譜的峰面積形狀比較，(a)以多孔金屬片固氣分離器 (PMD) 收集醋酸氣體之分析圖譜，(b)以吸收瓶 (Impinger) 收集醋酸氣體之分析圖譜，(c)醋酸標準品之分析圖譜。

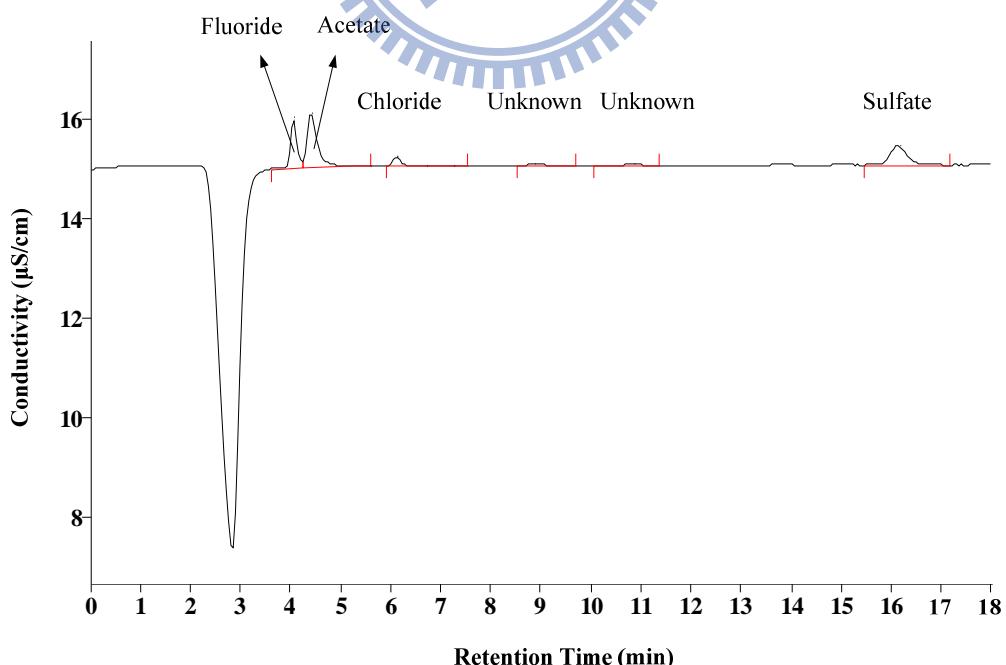


圖 4.3 Metrohm 861 Advanced Compact IC 離子層析儀之分析圖譜上氟離子與醋酸根 peak 分離之情形

4.2. 系統之方法偵測極限

本研究對於醋酸及硝酸檢量線範圍皆為 0-1000 ppb (0、50、100、300、500 及 1000)，標準品溶液之分析圖譜如圖 4.4 所示，兩種標準品離子之檢量線判定係數 (R^2 , Coefficient of Determination) 分別為 0.9999 及 0.9996，可見於圖 4.5 及圖 4.6；於檢量線範圍內任取一濃度進行查核動作，醋酸與硝酸標準品查核判定係數 R^2 分別達 0.9999 及 0.9996，每批次查核濃度皆符合 $100 \pm 15\%$ 標準內，其結果如圖 4.7 及圖 4.8 所示。而方法偵測極限 (MDL) 對應 CH_3COO^- 和 NO_3^- 兩條檢量線分別為 7.46 ppb 及 1.08 ppb。若平行平板濕式分離器採樣組之氣體採樣流量為 5 L/min、採樣時間 20 分鐘、待測液樣品量 40 mL，則 CH_3COOH 和 HNO_3 分別為 1.24 ppbv 及 0.17 ppbv，見表 4.1。

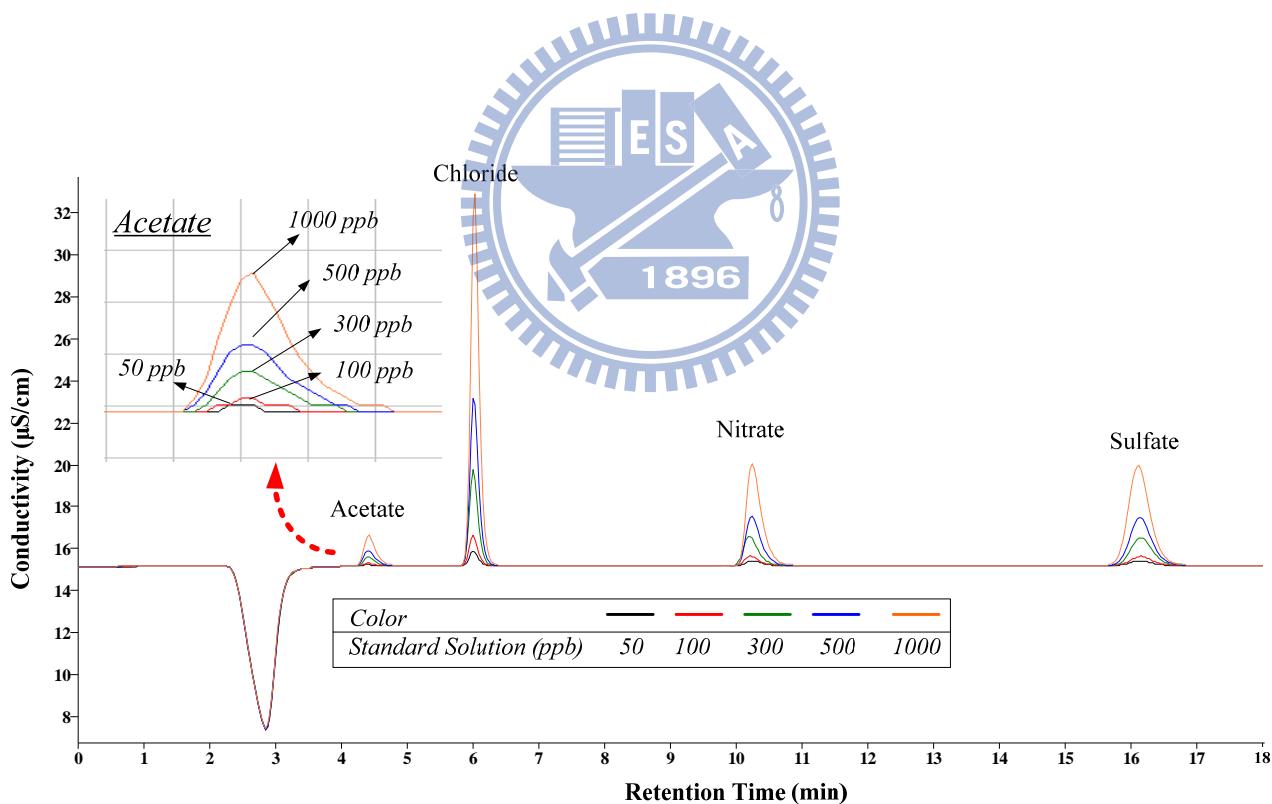


圖 4.4 Metrohm 861 Advanced Compact IC 離子層析儀分析醋酸根與硝酸根標準品之分
析圖譜（醋酸根停留時間：4.4 分鐘，硝酸根停留時間：10.2 分鐘）

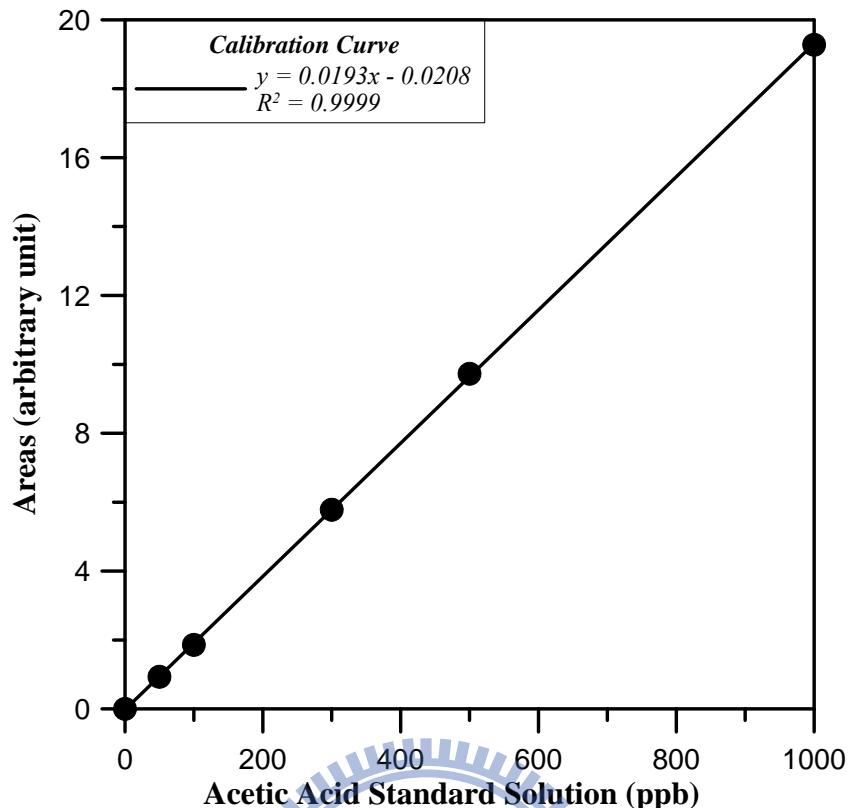


圖 4.5 醋酸標準品檢量線 (0-1000 ppb)

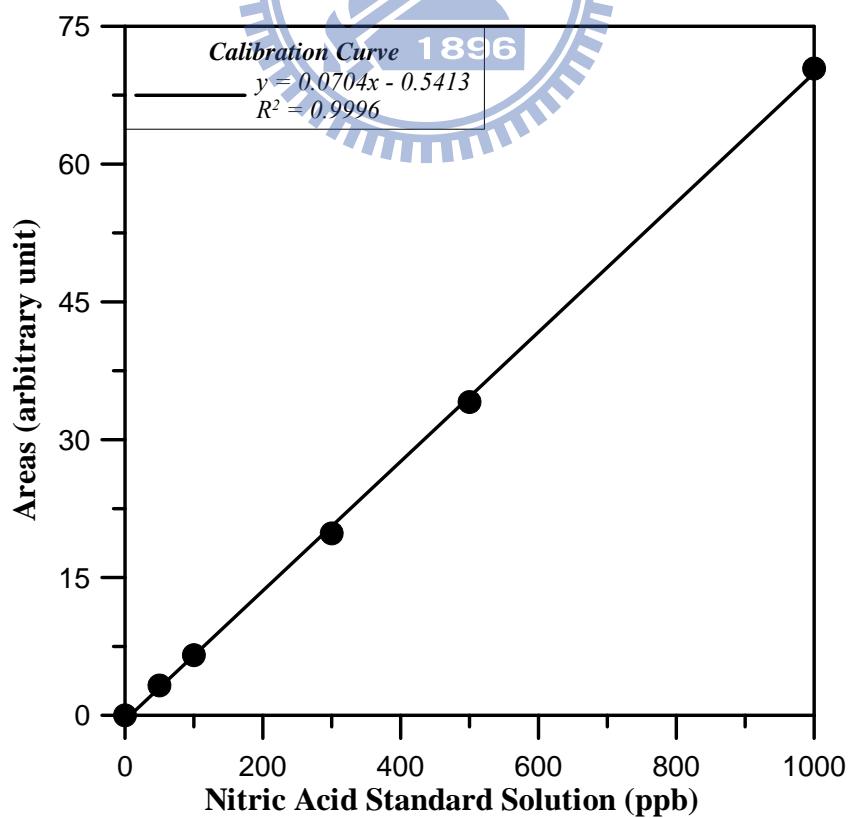


圖 4.6 硝酸標準品檢量線 (0-1000 ppb)

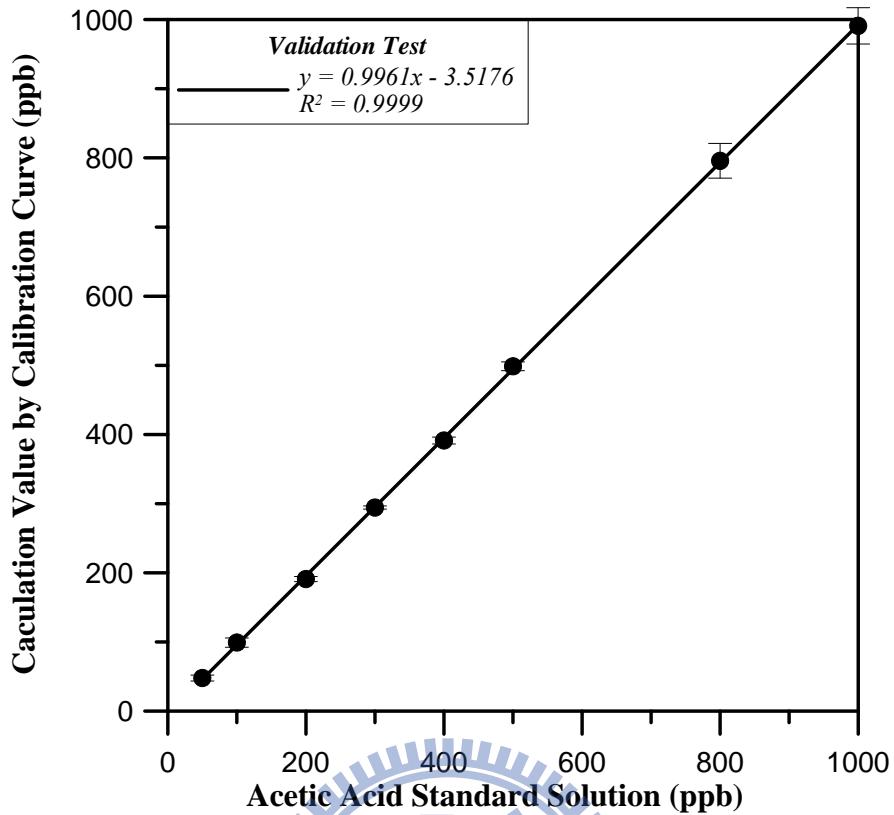


圖 4.7 不同醋酸標準品濃度之查核檢量線圖

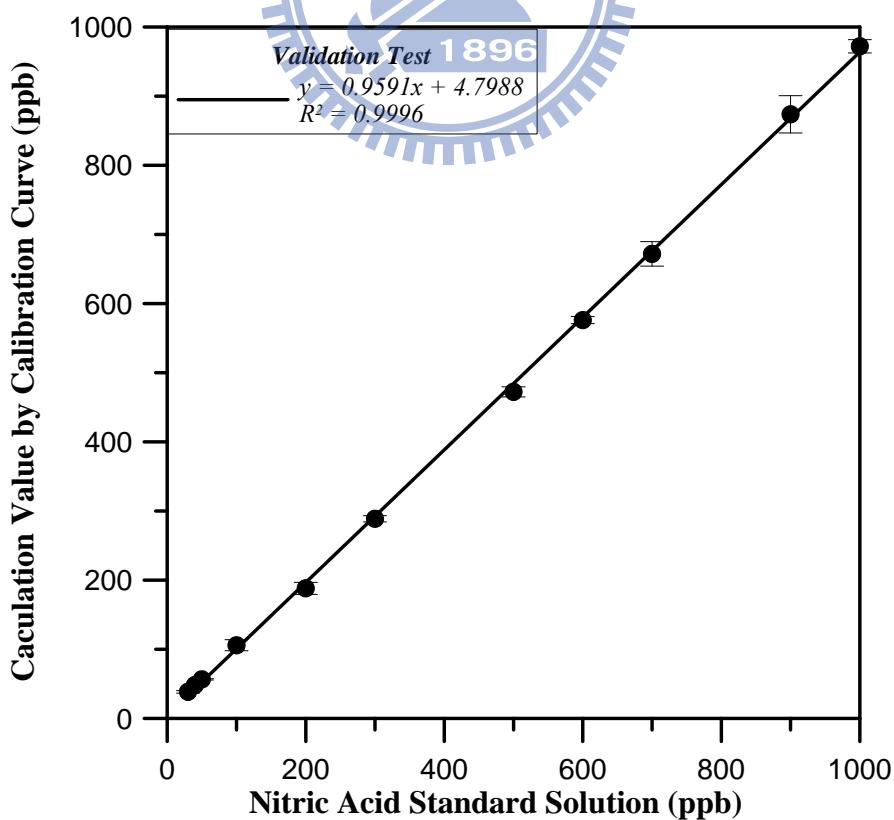


圖 4.8 不同硝酸標準品濃度之查核檢量線圖

表 4.1 醋酸與硝酸氣體之方法偵測極限，(a) 醋酸氣體，(b) 硝酸氣體。

(a) 醋酸氣體之方法偵測極限 (MDL)

理論值 30 ppb	IC 讀值(ppb)	理論值 10ppb	IC 讀值(ppb)
#1	32.72	#1	17.62
#2	26.55	#2	13.29
#3	29.36	#3	8.42
#4	29.14	#4	10.17
#5	27.04	#5	11.51
#6	29.37	#6	16.06
#7	27.05	#7	10.74
Stdev	2.13	Stdev	3.31
S_B^2	4.55	S_A^2	10.94
MDL	6.39	MDL	9.93
S_{pooled}	2.78		
$\text{MDL} = 2.681 \times S_{\text{pooled}}$		7.46	1.24 ppbv
醋酸氣體偵測下限 (PPWD 吸收液流量：2 mL/min，PPWD 採樣流量：5 LPM，		PPWD 採樣時間：20 分鐘)	

(b) 硝酸氣體之方法偵測極限 (MDL)

理論值 10 ppb	IC 讀值(ppb)	理論值 10ppb	IC 讀值(ppb)
#1	17.58	#1	17.31
#2	16.59	#2	17.13
#3	17.54	#3	16.79
#4	17.11	#4	16.95
#5	17.13	#5	16.89
#6	16.97	#6	17.39
#7	16.63	#7	18.01
Stdev	0.39	Stdev	0.42
S_B^2	0.15	S_A^2	0.17
MDL	1.17	MDL	1.26
S_{pooled}	0.40		
$\text{MDL} = 2.681 \times S_{\text{pooled}}$		1.08	0.17 ppbv

硝酸氣體偵測下限 (PPWD 吸收液流量 : 2 mL/min , PPWD 採樣流量 : 5 LPM ,
 PPWD 採樣時間 : 20 分鐘)

4.3. 氣體生成穩定性

本研究利用兩種操控方式使擴散管生成不同氣體濃度，(1) 不同溫度加熱相同濃度酸性溶液，(2) 利用不同酸性溶液濃度以定溫加熱，以上兩種方式皆是使填充於擴散管內之酸性溶液蒸散揮發，並產生不同氣體滲透率。本研究利用本系統監測氣體產生源之穩定度，以 [公式 3.3.8](#) 計算其滲透率 (ng/min)。在醋酸氣體產生方面，以四種不同加熱溫度 (30°C、35°C、45°C 及 55°C) 加熱有機醋酸溶液 (20.76%，w/w) 及五種不同有機醋酸溶液濃度 (16.00%、14.87%、11.58%、9.49% 及 6.15%，w/w)，以溫度控制爐維持固定攝氏 30°C 加熱，醋酸氣體穩定度測試時間為 75 分鐘。在硝酸氣體產生方面，也利用五種不同加熱溫度 (25°C、30°C、40°C、50°C 及 60°C) (註：其中 25°C 為室溫下，未經過溫度控制爐加熱) 加熱無機硝酸溶液 (28.95%，w/w)，硝酸氣體穩定度測試時間為 120 分鐘。其不同滲透率如 [附表 A.1](#) 所示，[圖 4.9](#) 及 [圖 4.10](#) 為醋酸與硝酸氣體分別在 75 分鐘與 120 分鐘內之穩定趨勢圖。由 [圖 4.9](#) 中可得知當醋酸氣體在滲透率 1115 ng/min 以下時 ([見附表 A.1 醋酸滲透率數據](#))，其滲透率較為穩定，且變動性較小，當在滲透率達 2062 ng/min 左右時，可發現具有較大的變動性；另由 [圖 4.10](#) 也可得知硝酸氣體在滲透率 2167 ng/min 以下時 ([見附表 A.1 硝酸滲透率數據](#))，其滲透率也較穩定且變動性較小，當在滲透率達 3472 ng/min 左右時，可發現具有較大的變動性，由兩種氣體穩定性來看，醋酸氣體有較硝酸氣體佳的穩定性，但是由長時間監測來看，兩種氣體皆屬穩定。

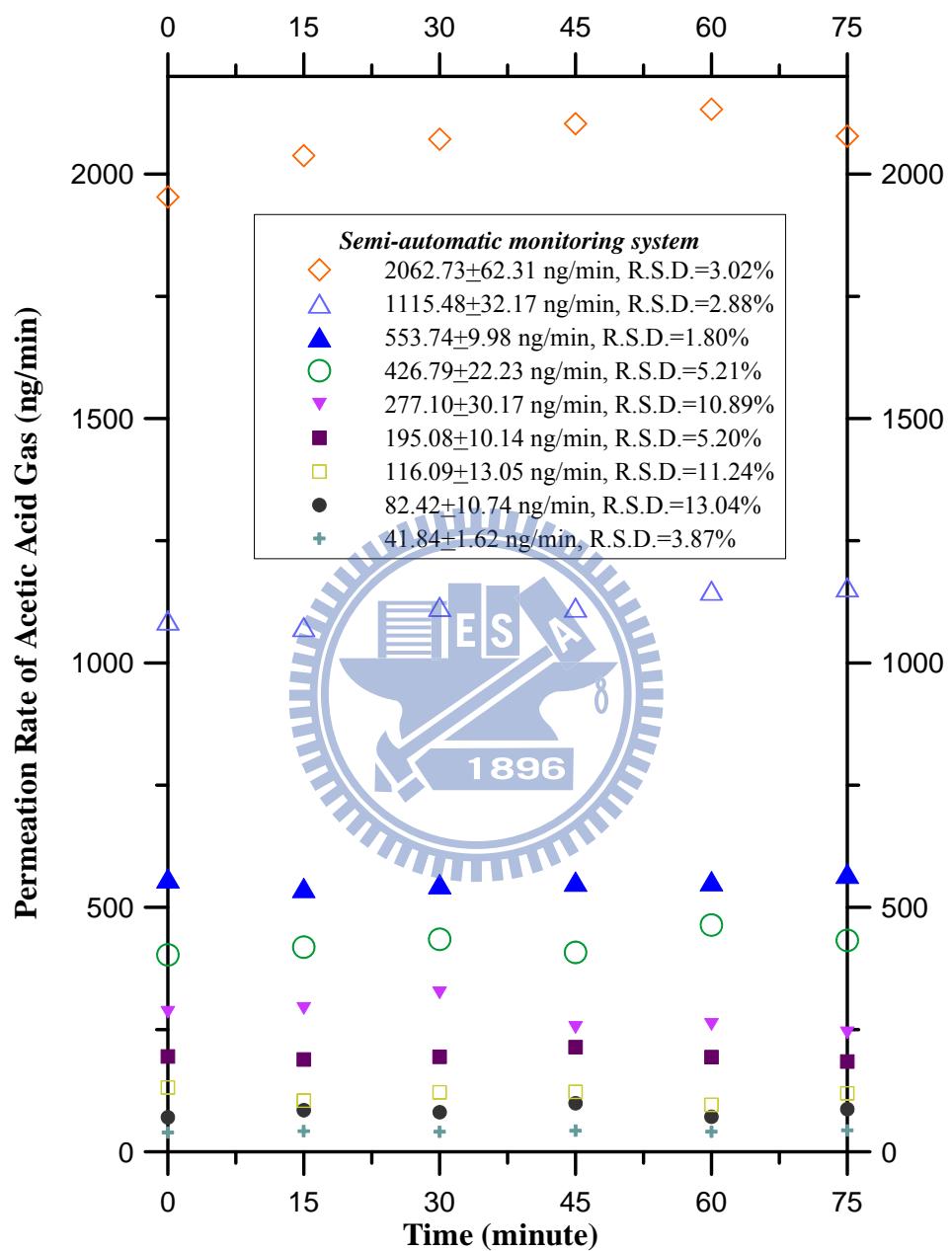
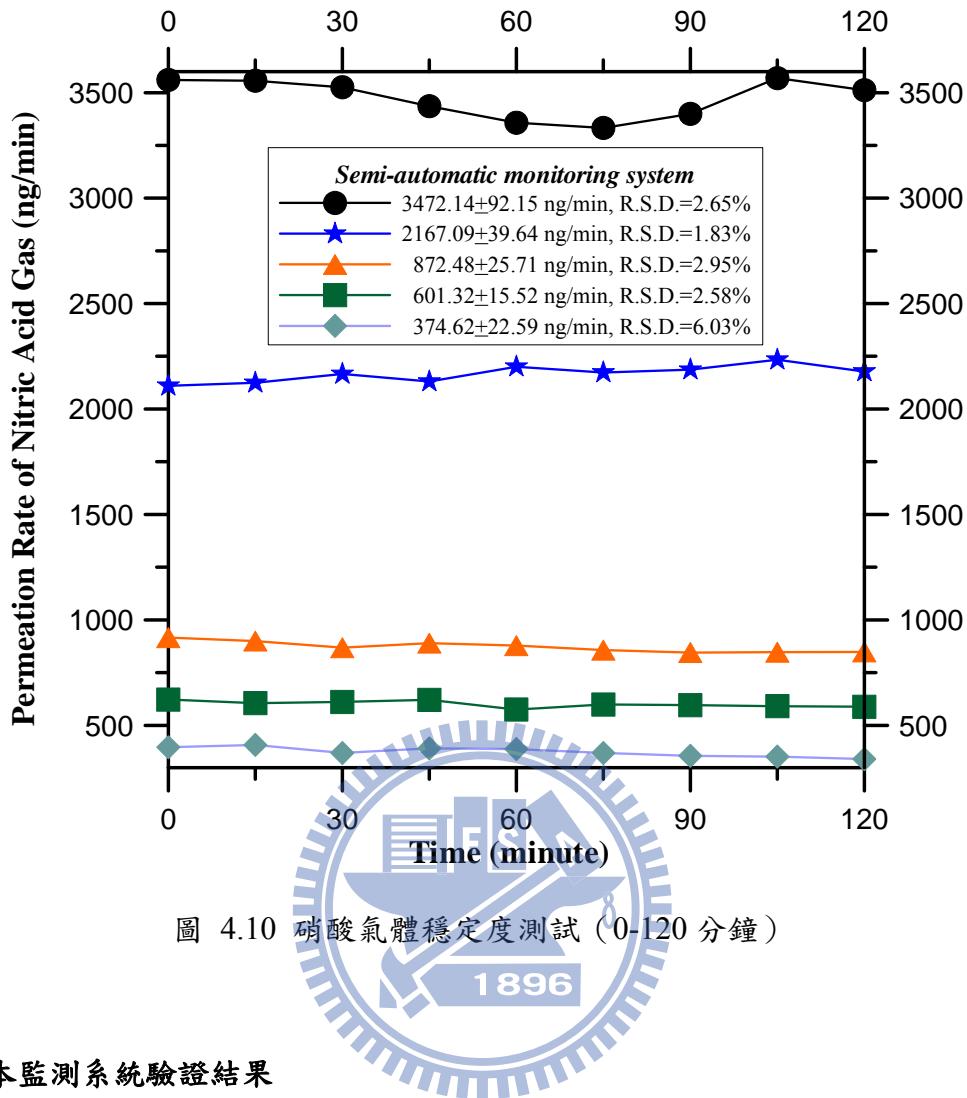


圖 4.9 醋酸氣體穩定度測試 (0-75 分鐘)



4.4. 本監測系統驗證結果

本研究使用吸收瓶採樣法與本系統做濃度驗證，以吸收瓶之吸收氣體濃度作為參考值。當產生醋酸氣體濃度為 8-183 ppbv 時，第一瓶吸收瓶所採集之濃度範圍為 10-192 ppbv，第二瓶吸收瓶所採集之濃度為零值，可顯示醋酸氣體皆被第一瓶吸收瓶所收集，結果可知第一瓶吸收瓶之吸收效率可達 99%以上，因此可作為一個有效的濃度參考值，詳細數據資料如附表 A.2 所示，由圖 4.11 顯示吸收瓶採樣法驗證本系統之關係圖，判定係數 R^2 達 0.993，以統計方法 T-檢定顯示 $P > 0.05$ ，代表兩種方法之分析數據無顯著差異性，因此顯示本系統在此濃度範圍內，可以在短時間採樣及分析中，對醋酸氣體作有效之濃度監測，減少因吸收瓶長時間採樣而僅能得到某一採樣時間之氣體平均濃度。

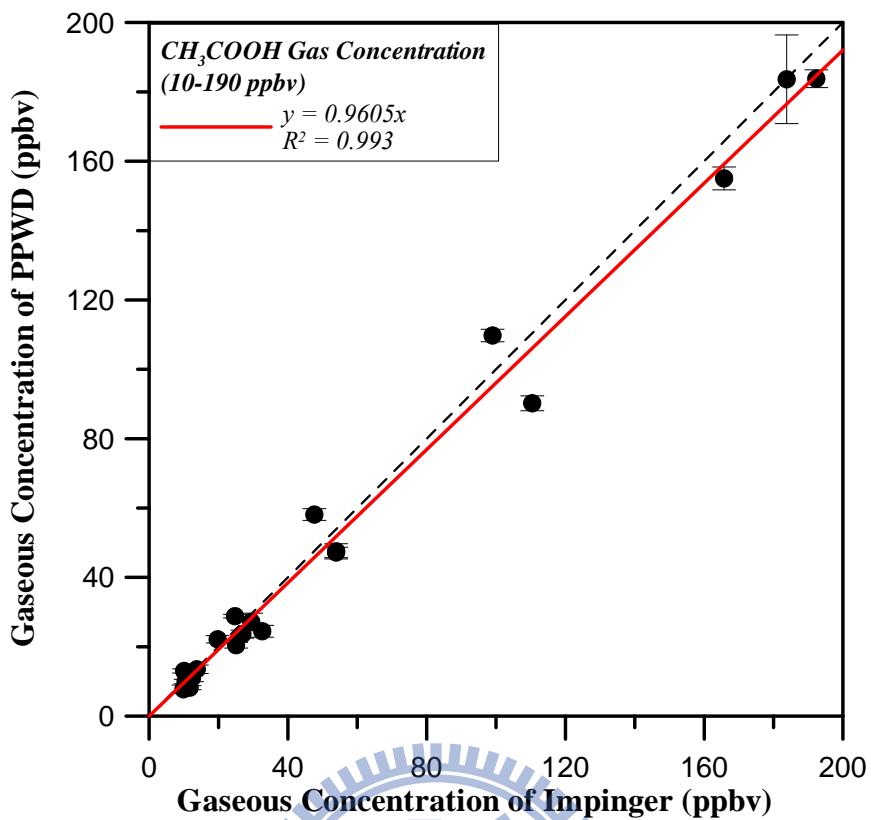


圖 4.11 以吸收瓶採樣法驗證本監測系統對於醋酸氣體濃度之收集

由上述醋酸氣體驗證之方法，可以確認本系統對於收集效率之準確性及方便性，因此本研究再針對不同硝酸氣體濃度作驗證與探討，使用多孔金屬片固氣分離器採樣法與本系統進行驗證。多孔金屬片固氣分離器裡面同時放置兩片塗敷後的金屬片，其中第二片用來檢視第一片有無氣體濃度穿透。當硝酸氣體濃度為 17-170 ppbv 時，如 [圖 4.12](#) 所示，第一片多孔金屬片收集之濃度為 12-166 ppbv，而第二片金屬片之分析值與本身實驗室空白金屬片分析值相似，顯示多孔金屬片固氣分離器之第一片金屬片皆完全吸收，因此多孔金屬片固氣分離器所採集之氣體濃度值亦可作為參考值，研究結果顯示多孔金屬片固氣分離器採樣法與本系統之相關性佳，判定係數為 $R^2=0.996$ ，如 [圖 4.13](#)，因此本系統對於醋酸及硝酸氣體在濃度大於 10 ppbv 時，皆可作有效監測及分析。

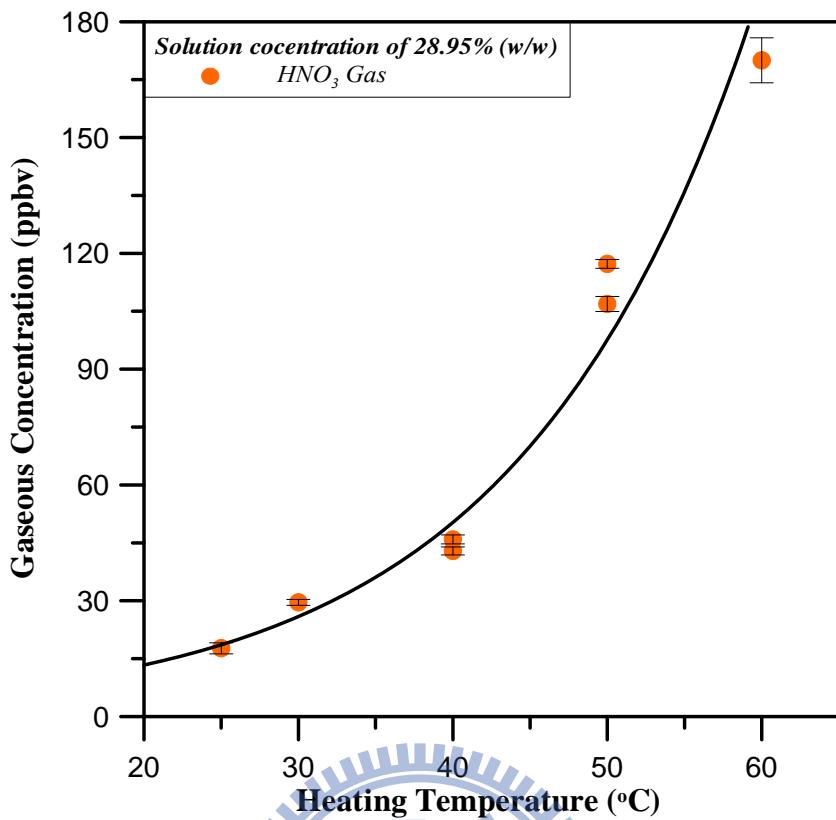


圖 4.12 以溫度控制爐調整不同加熱溫度下，使擴散管產生不同硝酸氣體濃度。

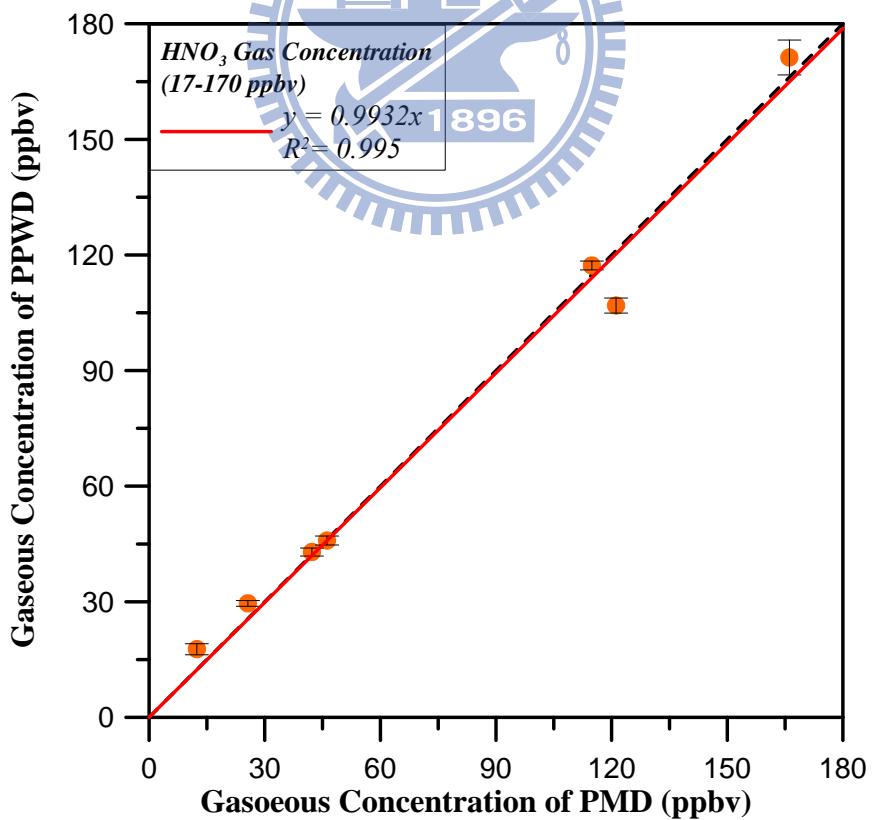


圖 4.13 以多孔金屬片固氣分離器採樣法驗證本監測系統對於硝酸氣體濃度之

收集

4.5. 氣體吸收效率

利用 Gormley and Kenndy 之氣體穿透理論進行計算，本研究之設定採樣流量為 5 L/min，吸收表面為 170 mm × 75 mm (L × W)，兩個吸收表面間距為 4 mm，醋酸氣體擴散係數為 $0.110 \text{ cm}^2/\text{sec}$ (30°C 下) (Gibson et al., 1997)，而硝酸氣體擴散係數為 $0.118 \text{ cm}^2/\text{sec}$ (20°C 下) (Tsai et al., 2000)。當通過平板之氣體氣流溫度為 20-60°C，利用三種氣體擴散係數計算方法，得到醋酸氣體與硝酸氣體之擴散係數範圍分別為 $0.103\text{-}0.133 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 和 $0.118\text{-}0.152 \text{ cm}^2/\text{sec}$ (Bennett and Myers, 1982; Bird et al., 2002; Staudt et al., 1995) (可見於表 4.2)，對醋酸氣體之理論吸收效率為 95.43-97.84%，而對硝酸氣體之理論吸收效率為 96.97-98.70%，其結果如圖 4.14 所示。因此，理論上當氣流溫度越高，其氣體擴散係數越大，吸收表面之理論吸收效率也越高，所以本研究之鐵氟龍材質管線及不同採樣器之進口端皆以加熱帶包覆加熱，確保氣流之溫度大於攝氏 20°C，對於理論吸收效率可增加 1-2%。從研究結果發現，針對醋酸氣體在本系統後端以單一吸收瓶作氣體濃度收集，分析結果含有微量醋酸濃度穿透。以單一多孔金屬片固氣分離於本系統後端收集，分析結果則無硝酸氣體濃度反應 (附表 A.3)，利用公式 (3.3.9) 計算本系統對於醋酸與硝酸兩種氣體之實際吸收效率，分別為 $96.10\pm3.14\%$ 及 100%，本系統實際吸收效率與理論吸收效率比較如圖 4.15(a)、(b) 所示。

表 4.2 於 5 L/min 氣體採樣流量下，假設不同氣流溫度通過平行平板濕式分離器之氣體理論吸收效率，(a) 有機醋酸氣體、(b) 無機硝酸氣體。

(T : K, D_{AB} : cm²/sec, η : %)

(a) 有機醋酸氣體理論吸收效率

T	CH ₃ COOH					
	¹ D _{AB} =f(T ₁ /T ₂) ^{2.0}	η ₁	² D _{AB} =f(T ₁ /T ₂) ^{1.75}	η ₂	³ D _{AB} =f(T ₁ /T ₂) ^{1.5}	η ₃
60	0.133	98.03	0.130	97.84	0.127	97.65
55	0.129	97.79	0.126	97.62	0.124	97.45
50	0.125	97.53	0.123	97.38	0.121	97.23
45	0.121	97.24	0.120	97.12	0.118	97.00
40	0.117	96.92	0.116	96.83	0.115	96.75
35	0.114	96.57	0.113	96.52	0.113	96.48
30 *	0.110 **	96.19	0.110 **	96.19	0.110 **	96.19
25	0.106	95.77	0.107	95.82	0.107	95.88
20	0.103	95.32	0.104	95.43	0.105	95.54

1 : Staudt et al., 1995.

2 : Bird et al., 2002.

3 : Bennett and Myers, 1982.

* : 參考溫度 30°C。

** : Gibson et al., 1997.

(b) 無機硝酸氣體理論吸收效率

HNO ₃						
T	¹ $D_{AB}=f(T_1/T_2)^{2.0}$	η_1	² $D_{AB}=f(T_1/T_2)^{1.75}$	η_2	³ $D_{AB}=f(T_1/T_2)^{1.5}$	η_3
60	0.152	98.88	0.148	98.71	0.143	98.53
55	0.148	98.72	0.144	98.56	0.140	98.38
50	0.143	98.54	0.140	98.39	0.137	98.23
45	0.139	98.35	0.136	98.21	0.133	98.06
40	0.135	98.13	0.132	98.00	0.130	97.88
35	0.130	97.88	0.129	97.78	0.127	97.68
30	0.126	97.61	0.125	97.54	0.124	97.46
25	0.122	97.31	0.122	97.27	0.121	97.23
20 #	0.118 ##	96.97	0.118 ##	96.97	0.118 ##	96.97

1 : Staudt et al., 1995.

2 : Bird et al., 2002.

3 : Bennett and Myers, 1982.

: 參考溫度 20°C。

: Tsai et al., 2000.

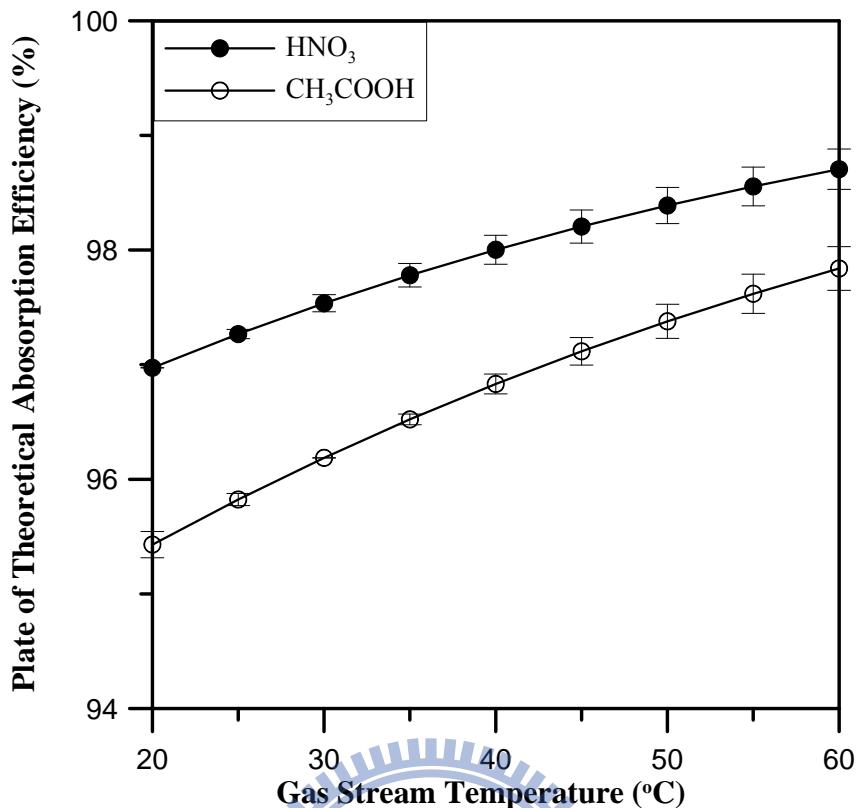
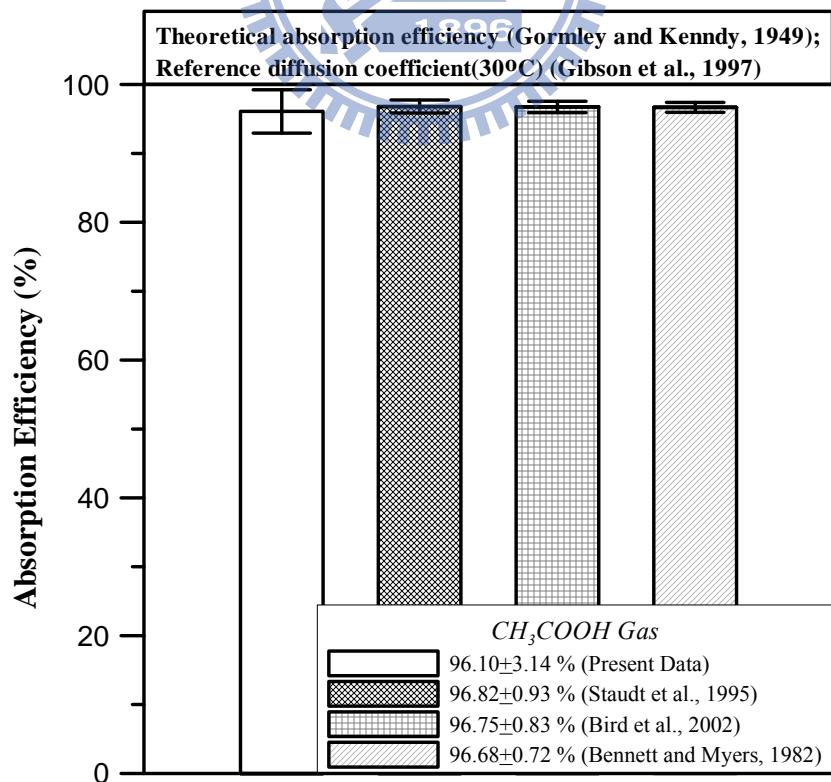


圖 4.14 本監測系統對醋酸與硝酸氣體之理論吸收效率

(a)



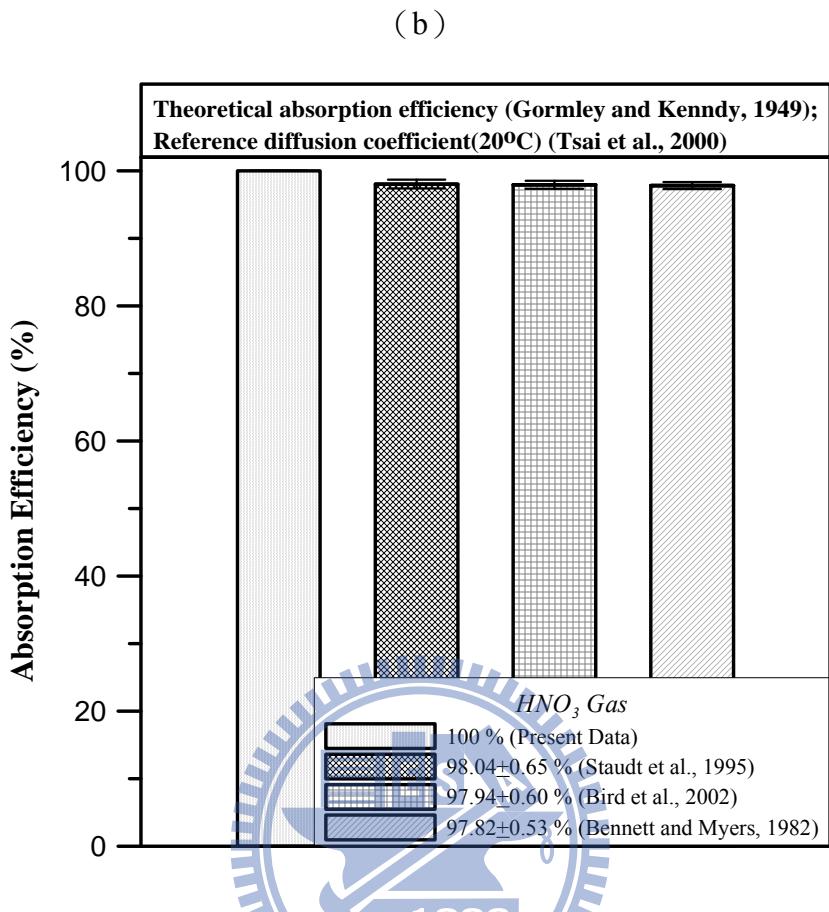


圖 4.15 本監測系統之實際吸收效率與理論吸收效率比較，
 (a) 醋酸氣體，(b) 硝酸氣體。

4.6. 反應時間

本研究之 IC 離子層析儀器對於樣品分析時間為 19 分鐘，由圖 4.16 顯示醋酸氣體之上升與下降反應時間，當上升時間在第 19 分鐘以內時，研究結果顯示此段時期為本系統吸收氣體濃度之主要時間；當下降時間在第 19 分鐘以內時，則是本系統清洗降至背景值之主要時間。當在第 19-38 分鐘以內時，氣體濃度則上升達到穩定濃度值 90%以上，而第 38 分鐘之後氣體濃度也為穩定狀態；而下降時間在第 19-38 分鐘以內時，醋酸氣體之濃度已遠低於 10%的穩定濃度，後續分析皆達到小於 10%。由結果中得知本系統對於有機醋酸氣體濃度之上升反應時間，在第二批次分析時間（19-38 分鐘）即可達到 90%以上之穩定濃度反應值，

對於日後實場採樣可作為本系統熱機參考，而下降時間也是在第二批次的分析時間（19-38 分鐘）達到穩定濃度 10%以下，因此對於本系統內部平板及整套連接至 IC 離子層析儀迴路之清洗，也可做為日後參考。

硝酸氣體之上升與下降時間如圖 4.17 所示，當上升時間或下降時間在第 19 分鐘以內時，研究結果顯示此段時期為本系統吸收氣體濃度之主要時間或本系統清洗至背景值之主要時間，與醋酸氣體之趨勢相仿。當在第 19-38 分鐘以內時，氣體濃度達到穩定濃度值 90%以上，而第 38 分鐘之後濃度也為穩定狀態，其上升時間與醋酸氣體之趨勢是一致的；而下降時間也是在第二批次的分析時間（19-38 分鐘）達到 10%以下之穩定濃度反應值，但是時間較醋酸氣體快。

最後由圖 4.16 和圖 4.17 中推估醋酸氣體與硝酸氣體之實際上升與下降反應時間分別為 20 ± 1 分鐘及 30 ± 2 分鐘。其中醋酸氣體上升時間與 Tsai et al. (2008) 研究結果相近，而下降時間耗時約半小時，推測原因可能是流經平板後之乾淨吸收液與先前採集樣品之吸收液，在吸收液儲水槽及連接至離子層析儀管路兩者中，是經由混合稀釋作用來降低濃度清洗，因此耗費較長時間降至背景值。若採樣結束，變動吸收液流量，以較大流量進行平板表面之清洗及以大流量快速清洗系統迴路，預期可達到更快速的下降時間。

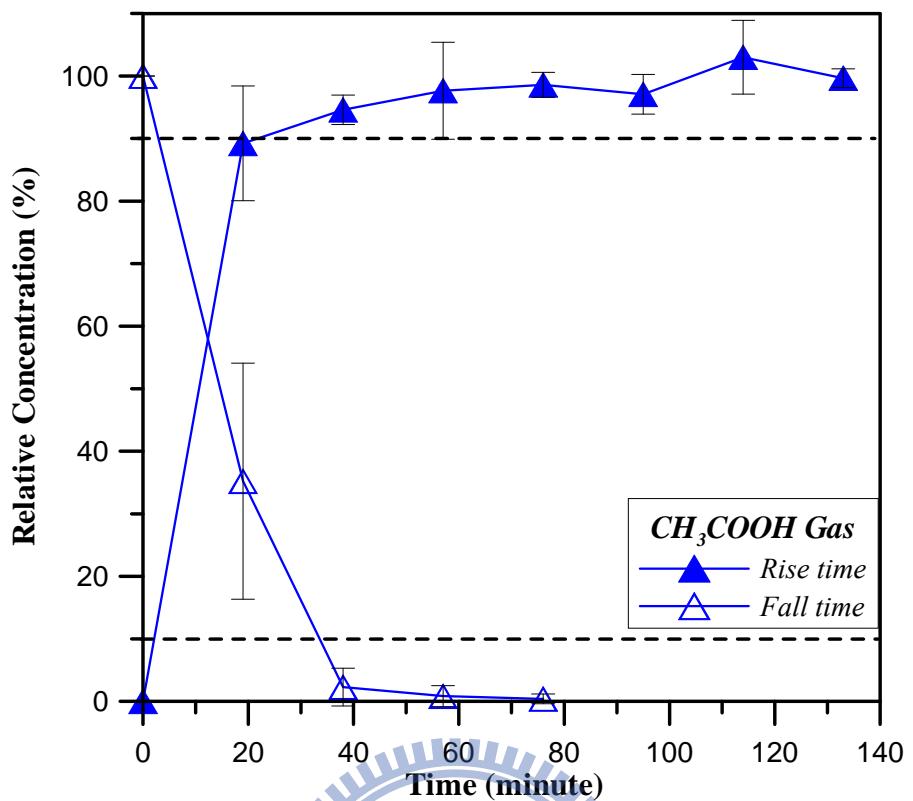


圖 4.16 本監測系統對於醋酸氣體之上升時間與下降時間

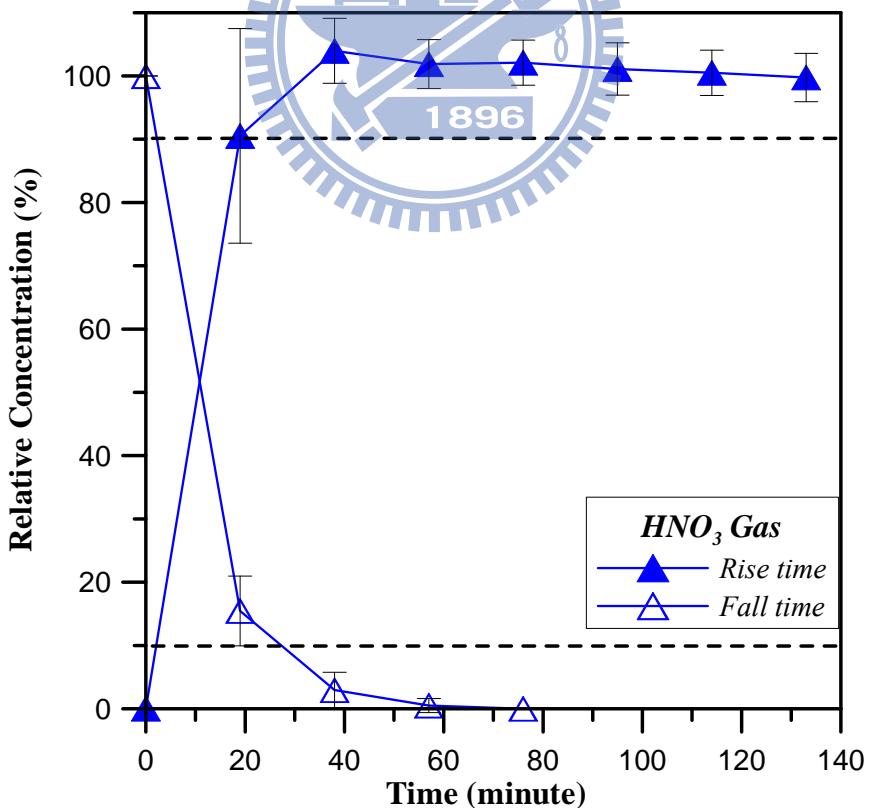


圖 4.17 本監測系統對於硝酸氣體之上升時間與下降時間

第五章 結論

本研究目的在於建立一套能即時偵測酸性氣體濃度之自動化採樣和分析系統，此系統的主體為一台高效率平行平板濕式分離器，其功用為進行氣體的自動化採集，與一台 IC 離子層析儀連接後，可自動監測空氣中的酸性氣體。實驗結果可歸納以下幾點。

1、利用擴散管產生醋酸氣體或硝酸氣體，穩定度測試中顯示在氣體濃度大於 150 ppbv 會比濃度小於 150 ppbv 時，有較大的濃度波動，但以長時間監測來看，其持續穩定時間仍達 75 分鐘以上，未來以期能做進一步之應用。

2、本系統的方法偵測極限，對醋酸氣體為 1.24 ppbv、硝酸氣體為 0.17 ppbv。驗證結果顯示，傳統吸收瓶採樣法對於醋酸氣體的採集效率高達 99%，在測試的醋酸氣體濃度於 10-190 ppbv 時，經由吸收瓶採樣法測得的氣體濃度值和本系統偵測的氣體濃度值相近，兩者的線性判定係數 R^2 為 0.993。研究結果亦顯示，多孔金屬片固氣分離器採樣法對於硝酸氣體的採集效率達 99%，在測試的硝酸氣體濃度在 17-170 ppbv 時，經由多孔金屬片固氣分離器採樣法測得的氣體濃度值和本系統偵測的氣體濃度值相近，兩者的線性判定係數 R^2 為 0.995。

3、透過吸收效率實驗，顯示本系統對於醋酸和硝酸氣體的吸收效率分別為 96% 和 >99%，和理論值近似。反應時間結果亦顯示，本系統在監測醋酸及硝酸氣體濃度變化時，其上升時間為 20 ± 1 分鐘，下降時間為 30 ± 2 分鐘。

綜合以上，本自動化氣體採樣及分析系統，能即時監測空氣裡特定酸性氣體濃度，並能記錄其短時間內的變化，有助於日後於工廠或大氣採樣。

第六章 參考文獻

- Bennett, C. O., and Myers, J. E., (1982). *Momentum, Heat, and Mass Transfer*, 3rd ed., Mc Graw Hill book company, Chapter 29, 502-503.
- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N. (2002). *Transport Phenomena*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 525-528.
- Boring, C. B., Poruthoor, S. K. and Dasgupta, P. K. (1999). Wet effluent parallel plate diffusion denuder coupled capillary ion chromatograph for the determination of atmospheric trace gases. *Talanta* 48:675-684.
- Boring, C. B., Al-Horr, R., Genfa, Z., Dasgupta, P. K., Martin, M. W. and Smith, W. F. (2002). Field measurement of acid gases and soluble anions in atmospheric particulate matter using a parallel plate wet denuder and an alternating filter-based automated analysis system. *Anal. Chem.* 74:1256-1268.
- Fisseha, R., Dommen, J., Sax, M., Paulsen, D., Kalberer, M., Maurer, R., Hofler, F., Weingartner, E. and Baltensperger, U. (2004). Identification of organic acids in secondary organic aerosol and the corresponding gas phase from chamber experiments. *Anal. Chem.* 76:6535-6540.
- Gibson, L. T., Cooksey, B. G., Littlejohn, D. and Tennent, N. H. (1997). Determination of experimental diffusion coefficients of acetic acid and formic acid vapours in air using a passive sampler. *Anal. Chim. Acta* 341:1-10.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, Chapter 7, 165-168.
- Keuken, M. P., Schoonebeek, C. A. M., Vanwensveenlouter, A. and Slanina, J. (1988). Simultaneous Sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂ and H₂O₂ in Ambient Air by a Wet Annular Denuder System. *Atmos. Environ.* 22:2541-2548.
- Khlystov, A., Wyers, G. P. and Slanina, J. (1995). The Steam-Jet Aerosol Collector.

Atmos. Environ. 29:2229-2234.

- Loflund, M., Kasper-Giebl, A., Tscherwenka, W., Schmid, M., Giebl, H., Hitzenberger, R., Reischl, G. and Puxbaum, H. (2001). The performance of a gas and aerosol monitoring system (GAMS) for the determination of acidic water soluble organic and inorganic gases and ammonia as well as related particles from the atmosphere. *Atmos. Environ.* 35:2861-2869.
- Maria, P. C., Gal, J. F., Balza, M., Pere-Trepaut, E., Tumbiolo, S. and Courret, J. M. (2002). Using Thermogravimetry for weight loss monitoring of permeation tubes used for generation of trace concentration gas standards. *Anal. Chem.* 74:305-307.
- Neri, G., Bonavita, A., Rizzo, G., Micali, G., Donato, N. and Ipsale, S. (2006). Investigation of permeation tubes for temperature-compensated gas-sensor calibrators. *IEEE Sens. J.* 6:1120-1125.
- Neuman, J. A., Huey, L. G., Ryerson, T. B. and Fahey, D. W. (1999). Study of inlet materials for sampling atmospheric nitric acid. *Environ. Sci. Technol.* 33:1133-1136.
- Rosman, K., Shimmo, M., Karlsson, A., Hansson, H. C., Keronen, P., Allen, A. and Hoenninger, G. (2001). Laboratory and field investigations of a new and simple design for the parallel plate denuder. *Atmos. Environ.* 35:5301-5310.
- Simon, P. K., Dasgupta, P. K. and Vecera, Z. (1991). Wet Effluent Denuder Coupled Liquid Ion Chromatography Systems. *Anal. Chem.* 63:1237-1242.
- Simon, P. K. and Dasgupta, P. K. (1993). Wet Effluent Denuder Coupled Liquid Ion Chromatography Systems - Annular and Parallel-Plate Denuders. *Anal. Chem.* 65:1134-1139.
- Simon, P. K. and Dasgupta, P. K. (1995). Continuous Automated Measurement of Gaseous Nitrous and Nitric-Acids and Particulate Nitrite and Nitrate. *Environ.*

Sci. Technol. 29:1534-1541.

- Slanina, J., ten Brink, H. M., Otjes, R. P., Even, A., Jongejan, P., Khlystov, A., Waijers-Ijpelaan, A. and Hu, M. (2001). The continuous analysis of nitrate and ammonium in aerosols by the steam jet aerosol collector (SJAC): extension and validation of the methodology. *Atmos. Environ.* 35:2319-2330.
- Staudt, M., Seufert, G., Kotzias, D. and Frenzel, B. (1995). A simple open tube diffusion technique for the production of gaseous monoterpene standards at PPB-level. *Fresenius Environ. Bull.* 4:743-750.
- Takeuchi, M., Li, J. Z., Morris, K. J. and Dasgupta, P. K. (2004). Membrane-based parallel plate denuder for the collection and removal of soluble atmospheric gases. *Anal. Chem.* 76:1204-1210.
- Trebs, I., Meixner, F. X., Slanina, J., Otjes, R., Jongejan, P. and Andreae, M. O. (2004). Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon Basin. *Atmos. Chem. Phys.* 4:967-987.
- Tsai, C. J., Perng, S. B. and Chiou, S. F. (2000). Use of two different acidic aerosol samplers to measure acidic aerosols in Hsinchu, Taiwan. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 50:2120-2128.
- Tsai, C. J., Huang, C. H., Wang, S. H. and Shih, T. S. (2001a). Design and testing of a personal porous-metal denuder. *Aerosol Sci. Technol.* 35:611-616.
- Tsai, C. J., Huang, C. H. and Wang, S. H. (2001b). Collection efficiency and capacity of three samplers for acidic and basic gases. *Environ. Sci. Technol.* 35:2572-2575.
- Tsai, C. J., Huang, C. H., Lin, Y. C., Shih, T. S. and Shih, B. H. (2003). Field test of a porous-metal denuder sampler. *Aerosol Sci. Technol.* 37:967-974.
- Tsai, C. J., Lin, G. Y. and Chen, S. C. (2008). A parallel plate wet denuder for acidic

gas measurement. *AIChE J.* 54:2198-2205.

Ullah, S. M. R., Williams, A. and Dasgupta, P. K. (2005). Automated low-pressure carbonate eluent ion chromatography system with postsuppressor carbon dioxide removal for the analysis of atmospheric gases and particles. *Aerosol Sci. Technol.* 39:1072-1084.

Washenfelder, R. A., Roehl, C. M., McKinney, K. A., Julian, R. R. and Wennberg, P. O. (2003). A compact, lightweight gas standards generator for permeation tubes. *Rev. Sci. Instrum.* 74:3151-3154

Zervas, E., Montagne, X. and Lahaye, J. (1999). Collection and analysis of organic acids in exhaust gas. Comparison of different methods. *Atmos. Environ.* 33:4953-4962.

Zhang, G. F., Slanina, S., Boring, C. B., Jongejan, P. A. C. and Dasgupta, P. K. (2003). Continuous wet denuder measurements of atmospheric nitric and nitrous acids during the 1999 Atlanta Supersite. *Atmos. Environ.* 37:1351-1364.

王明光和王敏昭，(2003)，*實用儀器分析*，合記圖書出版社，第一章，1-22 頁。
行政院環境保護署，「光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準」，民國 95 年 1 月 5 日發佈。

行政院勞工委員會，「勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準」，民國 92 年 12 月 31 日修正發佈。

行政院環境保護署，「半導體製造空氣污染管制及排放標準」，民國 88 年 4 月 7 日修正發佈。

行政院環境保護署，毒災應變諮詢中心，物質安全資料表，
<http://toxiceric.epa.gov.tw/>。

行政院環境保護署環境檢驗所，(1997)，大氣中微粒及水溶性氣體氟化物之標準測試方法一以濾紙和吸收瓶收集及分離，NIEA A430.10C。

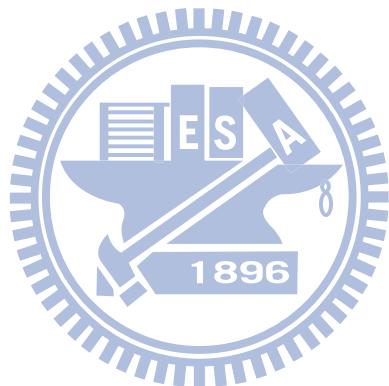
行政院環境保護署環境檢驗所，(1997)，空氣中無機酸類之標準檢測方法—離子層析電導度法，NIEA A435.70C。

行政院環境保護署環境檢驗所，(2004)，排放管道氫氟酸、鹽酸、硝酸、磷酸及硫酸檢測方法—等速吸引法，NIEA A452.70B。

行政院環境保護署環境檢驗所，(2005)，環境檢驗方法偵測極限測定指引，NIEA-PA107。

黃宗銘，(2006)，某 TFT-LCD 廠濕蝕刻機台酸性製程排氣的白煙去除之研究。
國立交通大學環境工程研究所碩士論文，共 77 頁。

黃政雄與蔡春進，(2003)，「氫氟酸、硝酸及磷酸檢測方法之研究」期末報告，
行政院環境保護署環境檢驗所。



附表 A

附表 A.1 有機醋酸溶液及無機硝酸溶液產生之氣體滲透率

Heating Temperature (°C)	Acetic Acid _(aq) (%)	Permeation rate (Avg.±1SD, ng/min)	Gas Concentration (Avg.±1SD, ppbv)
55	20.76	2062.73±62.31	106.91±3.23
45	20.76	1115.48±32.17	57.82±1.67
35	20.76	553.74±9.98	28.70±0.52
30	20.76	426.79±22.23	22.12±1.15
30	16.00	277.10±30.17	14.36±1.56
30	14.87	195.08±10.14	10.11±0.53
30	11.58	116.09±13.05	6.02±0.68
30	9.49	82.42±10.74	4.27±0.56
30	6.15	41.84±1.62	2.17±0.08

Heating Temperature (°C)	Nitric Acid _(aq) (%)	Permeation rate (Avg.±1SD, ng/min)	Gas Concentration (Avg.±1SD, ppbv)
60	28.95	3472.14±92.15	171.26±4.54
50	28.95	2167.09±39.64	106.89±1.95
40	28.95	872.48±25.71	43.03±1.27
30	28.95	601.32±15.52	29.66±0.77
25 (room temperature)	28.95	374.62±22.59	18.48±1.11

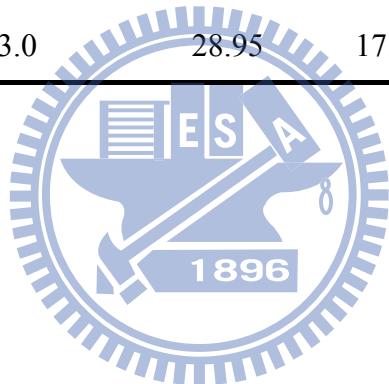
附表 A.2 有機醋酸氣體及無機硝酸氣體濃度值，(a) 醋酸氣體，(b) 硝酸氣體。

(a) 平行平板濕式分離器與吸收瓶收集醋酸氣體濃度值

Heating Temperature (°C)	Dilute X Acetic Acid (99.7%)	(%)	PPWD _{Avg.}	PPWD _{Stdev}	Impinger _{Avg.}	相對誤差 (%)
55	5.0	20.76	183.80	2.56	192.33	4.43
55	5.0	20.76	183.63	12.80	183.79	0.09
55	5.0	20.76	155.04	3.31	165.74	6.45
55	5.0	20.76	109.75	1.78	99.00	-10.86
45	5.0	20.76	90.21	2.17	110.43	18.31
45	5.0	20.76	58.11	1.68	47.62	-22.03
35	5.0	20.76	47.17	1.48	53.89	12.46
35	5.0	20.76	28.80	0.54	24.72	-16.48
25	5.0	20.76	124.46	1.70	32.59	24.95
30	4.0	25.89	27.15	2.51	29.42	7.72
30	4.0	25.89	23.63	1.16	26.88	12.10
30	5.0	20.76	47.51	2.20	53.92	11.89
30	5.0	20.76	22.14	1.05	19.74	-12.14
30	6.0	17.33	20.42	0.83	25.06	18.52
30	6.0	17.33	13.02	0.58	10.08	-29.19
30	6.0	17.33	11.05	1.14	12.37	10.68
30	6.5	16.00	13.48	1.21	13.72	1.70
30	7.0	14.87	9.97	0.67	10.50	4.99
30	8.0	13.02	7.74	1.22	9.89	21.73
30	9.0	11.58	8.19	0.58	11.66	29.75

(b) 平行平板濕式分離器與多孔金屬片固氣分離器收集硝酸氣體濃度值

Heating Temperature (°C)	Dilute X (70.0%) Nitric Acid(%)	PPWD _{Avg.}	PPWD _{Stdev}	PMD _{Avg.}	相對誤差 (%)
60	3.0	28.95	171.26	4.54	166.10 -3.11
50	3.0	28.95	117.27	1.15	114.86 -2.10
50	3.0	28.95	106.89	1.95	121.15 11.77
40	3.0	28.95	42.90	1.03	42.24 -1.57
40	3.0	28.95	45.89	1.17	46.17 0.60
30	3.0	28.95	29.59	0.75	25.64 -15.44
25	3.0	28.95	17.70	1.43	12.40 -42.69



附表 A.3 平行平板濕式分離器之實際吸收效率，(a) 醋酸氣體，(b) 硝酸氣體。

(a) 醋酸氣體

Gaseous of Acetic Acid		
PPWD (ppbv)	Impinger after PPWD (ppbv)	Absorption Efficiency (%)
402.56±22.27	31.10	92.83
183.80±2.56	13.70	93.06
183.63±12.80	13.34	93.23
155.04±3.31	13.13	92.19
113.94±4.17	9.88	92.02
99.42±2.31	4.48	95.68
95.86±3.85	3.02	96.95
90.21±2.17	6.19	93.57
48.12±1.71	0.92	98.13
47.51±2.20	1.71	96.52
47.17±1.48	3.61	92.89
24.46±1.70	0.88	96.54
20.42±0.83	0.00	100.00
8.19±0.58	0.00	100.00
7.05±1.04	0.00	100.00
4.56±0.68	0.00	100.00
3.83±0.67	0.00	100.00
Average of Absorption Efficiency (%)		96.10±3.14

(b) 硝酸氣體

Gaseous of Nitric Acid

PPWD (ppbv)	PMD after PPWD (ppbv)	Absorption Efficiency (%)
117.27±1.15	0.00	100
42.90±1.03	0.00	100
29.59±0.75	0.00	100
17.70±1.43	0.00	100
13.03±0.78	0.00	100
9.03±1.12	0.00	100
Average of Absorption Efficiency (%)		100

