

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

流動訊號在微管路中時間效應之探討

Examination of The Temporal Effect on Flowing Signals
in Microbore Tubing



研究生:陳鈺君

指導教授:余 艇 博士

中華民國九十七年六月

流動訊號在微管路中時間效應之探討

Examination of The Temporal Effect on Flowing Signals
in Microbore Tubing

研究生：陳鈺君
指導教授：余艇 博士

Student：Yu-Chun Chen
Advisor：Dr. Tiing Yu

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文



A Thesis
Submitted to Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
In
Applied Chemistry
June 2008
Hsinchu, Taiwan, Republic of China.

中華民國九十七年六月

流動訊號在微管路中時間效應之探討

學生：陳鈺君

指導教授：余 艇

國立交通大學應用化學研究所

摘要

流動注入分析法為一自動化分析技術，其紀錄訊號的波形常呈現不對稱，並且有拖尾(tailing)的現象。最近有文獻中提出時間效應的假說來解釋拖尾現象，所謂時間效應是指樣品在管路中流動時，由於樣品在管內的空間分佈狀態隨時間一直在改變，而傳統單通道偵測器收集到的訊號其實是空間波形不斷變化累積的結果，使得測量結果與樣品在管路內的空間分佈並不相同。

本研究以多通道偵測系統觀察管路中的流動訊號，它能夠獲得樣品在管路內的空間分佈狀態(空圖)，及記錄隨流析時間得到的訊號圖形(時圖)，對實驗所得波形各指標參數，包含不對稱因子、分散係數等進行比較，以及進行「空時疊圖」的波形比較，由實驗結果顯示，在二種不同管柱內徑(500 μm 、750 μm)及不同流速(1.83~18.3cm/s)條件下，發現空圖與時圖有明顯的差異，證明時間效應確實存在，且隨著管柱內徑的增大及流速的提高，時間效應的影響更為顯著。此外，樣品在管內流動的過程中，樣品區帶的擴張程度在管路前端非常劇烈，

以致於偵測器所得的訊號為一拖尾波形，波形不對稱主要是因為時間效應的貢獻程度極大，但是，隨著樣品在管內的流析時間越長，擴張效應會越來越趨緩，因此，時間效應的貢獻程度也會越來越小，並藉由偏差函數的比較，顯示記錄波形與高斯模擬波形間的差異很小，所以，最後會得到相當接近高斯的記錄波形。



Examination of The Temporal Effect on Flowing Signals in Microbore Tubing

Student : Yu-Chun Chen

Advisor : Ting Yu

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

Flow injection analysis (FIA) is an automatic analysis technology. The recorded signals of FIA often appear in asymmetric tailing peaks. A hypothesis of temporal effect is proposed to explain the tailing phenomenon recently. Because the spatial distribution of the sample in the flow channel changes with time, the recorded signal from a traditional single-channel detector is actually taking the accumulation result of the spatial profile variation of the sample in the channel. Accordingly, the recorded signal as a function of time is different from the true spatial distribution of the sample in the flow channel .

The spatial profiles of the sample in the flow channel are recorded as a function of time using a multi-channel detection system. Under two tube diameters (500 μ m and 750 μ m) and various linear flow rates (1.83~18.3 cm/s), apparent differences are observed by comparing peak shapes between the spatial and temporal profiles. Thus the temporal effect is confirmed. This effect is found to increase as the inner diameters of the tube and flow speed become larger. The sample zone expands more pronounced in the earlier stage after sample injection. Thus, tailing peaks

are obtained due to the greater temporal effect. When the sample flows in the channel for a longer time; however, the expansion of the sample zone becomes steady. Gaussian peak profiles are thus recorded due to the negligible temporal effect.



誌謝

二年的研究所生涯即將在此告一段落，回想起這段期間所經歷的點點滴滴、歡笑與淚水，都將成為美好的回憶。

首先誠摯的感謝恩師余艇，引領我進入分析化學的領域，給予我實驗與研究方面的指導，使我獲益匪淺；感謝白書禎教授，其新穎的理論讓我接觸到不同的觀點，使我在研究方面有更多的想法；也感謝謝有容教授抽空來參加我的口試，並感謝所有口試委員提醒論文該注意的細節。

謝謝淑慧學姐，一直以來總是不厭其煩的教導我，且總能在我迷惘時為我解惑，才使我得以順利畢業，也希望學姐能夠趕快順利畢業，也謝謝淑鈴學姐常常熱心的幫忙我，希望你未來實驗順利，並感謝凱傑、士宗學長在實驗上的幫助，也謝謝淑嫩、鈺評、霆琪學姊帶來歡樂的氣氛，常常聊天討論有趣的話題，並感謝琬茹與印從幫我張羅口試相關的東西，祝你們也能夠順利畢業。也謝謝大學同學敏慈、盈真、以函、小 P 常為我打氣。謝謝前室友銘慧學姐，會不時地在 msn 上關心我的近況。另外也要感謝我的室友們，春慧、小莫與琇雅，在寢室談天的歡樂氣氛會讓我常常懷念的。

最後要謝謝媽媽，因為有妳的支持與關心，才能使我無後顧之憂的專心於學業。

目錄

| | |
|---------------------------------------|------|
| 中文摘要..... | i |
| 英文摘要..... | iii |
| 誌謝..... | v |
| 目錄..... | vi |
| 圖目錄..... | x |
| 表目錄..... | xiii |
| 第一章 緒論..... | 1 |
| 1.1 流動注入分析法簡介..... | 1 |
| 1.2 傳統流動注入分析理論..... | 2 |
| 1.3 空間效應與時間效應..... | 3 |
| 1.4 空時差異..... | 4 |
| 1.5 研究動機與目標..... | 5 |
| 第二章 流動注入分析法的波形方程式推導..... | 11 |
| 2.1 流動注入分析系統的基本參數..... | 11 |
| 2.2 空時差異的理論基礎..... | 12 |
| 2.3 標準偏差 (standard deviation)的推導..... | 14 |
| 2.3.1 起始條件變異係數..... | 15 |
| 2.3.2 縱向分散變異係數..... | 16 |

| | |
|---|----|
| 2.3.3 併入「起始條件」與「縱向分散」的空間波形表示式 | 16 |
| 2.3.4 其它空間波形參數 | 17 |
| 2.4 記錄波形方程式之推導 | 17 |
| 2.4.1 其它記錄波形參數 | 18 |
| 第三章 實驗 | 23 |
| 3.1 實驗裝置 | 23 |
| 3.2 儀器組裝 | 24 |
| 3.3 樣品的選擇與製備 | 26 |
| 3.4 實驗參數的測量 | 27 |
| 3.5 電腦操作介面設定 | 28 |
| 3.6 多通道偵測系統穩定性測試 | 30 |
| 3.7 實驗流程 | 31 |
| 第四章 結果與討論(一)—時間效應 | 41 |
| 4.1 數據處理 | 41 |
| 4.2 波形指標參數 | 42 |
| 4.2.1 基本參數 | 42 |
| 4.2.2 不對稱因子 (Asymmetry factor) | 42 |
| 4.2.3 時間效應因子 (Temporal effect factor) (T_{eff}) | 43 |
| 4.2.4 分散係數 | 43 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 4.2.5 求取空間波形質心位置的方法 | 44 |
| 4.3 轉軸與疊圖 | 44 |
| 4.4 數據結果與討論 | 45 |
| 4.4.1 空圖結果 | 46 |
| 4.4.2 時圖結果 | 48 |
| 4.4.3 綜合分析 | 48 |
| 第五章 結果與討論(二)－實驗波形與高斯模擬波形的差異 | 76 |
| 5.1 時間效應對於波形不對稱性的影響程度 | 76 |
| 5.2 模擬高斯波形 | 77 |
| 5.2.1 模擬步驟 | 77 |
| 5.2.2 偏差函數 (Deviation (t)) | 78 |
| 5.3 數據結果與討論 | 79 |
| 5.3.1 時間效應對於波形不對稱性的影響程度 | 79 |
| 5.3.2 實驗波形與高斯模擬波形之比較 | 80 |
| 5.3.3 綜合分析 | 81 |
| 第六章 結論 | 92 |
| 參考文獻 | 93 |
| 附錄 A 符號定義表 | 97 |
| A.1 實驗參數符號表 | 97 |

A.2 波形方程式參數符號表97

A.3 實驗所得波形指標參數符號表97



圖目錄

| | |
|-------------------------------------|----|
| 圖 1 典型流動注入分析系統 | 6 |
| 圖 2 流動注入分析法波形及其指標參數 | 7 |
| 圖 3 傳統波形理論描述「流場」對流動注入分析法波形的影響 | 8 |
| 圖 4 空間效應與時間效應 | 9 |
| 圖 5 空圖和時圖的定義 | 10 |
| 圖 6 流動注入分析系統的基本參數 | 20 |
| 圖 7 空時疊圖 | 21 |
| 圖 8 起始變異係數 | 22 |
| 圖 9 實驗裝置示意圖 | 32 |
| 圖 10 濾片的穿透波長與燈源的放射波長 | 33 |
| 圖 11 管路纏繞示意圖 | 34 |
| 圖 12 黃色四號染料的結構與 UV 光譜圖 | 35 |
| 圖 13 電腦操作介面圖 | 36 |
| 圖 14 基線穩定性測試 | 37 |
| 圖 15 實驗再現性之時圖結果 | 38 |
| 圖 16 實驗再現性之空圖結果 | 39 |
| 圖 17 積分法求波形面積的示意圖 | 51 |
| 圖 18 不對稱因子的定義 | 52 |

| | |
|---|----|
| 圖 19 空間波形的質心位置 | 53 |
| 圖 20 轉軸示意圖 | 54 |
| 圖 21 管徑 750 μm 不同流速的空圖 | 55 |
| 圖 22 管徑 500 μm 不同流速的空圖 | 57 |
| 圖 23 管徑 750 μm 五個管路位置的波形面積圖 | 59 |
| 圖 24 管徑 500 μm 五個管路位置的波形面積圖 | 60 |
| 圖 25 管徑 750 μm 不同流速的時圖 | 61 |
| 圖 26 管徑 500 μm 不同流速的時圖 | 63 |
| 圖 27 內徑 750 μm 空時疊圖 | 65 |
| 圖 28 內徑 500 μm 空時疊圖 | 67 |
| 圖 29 流速對時間效應因子關係圖 | 69 |
| 圖 30 流速對分散係數關係圖 | 70 |
| 圖 31 偏差函數(Deviation(t))示意圖 | 82 |
| 圖 32 內徑 750 μm 不同流速的時間效應貢獻度(temporal contribution) | 83 |
| 圖 33 內徑 500 μm 不同流速的時間效應貢獻度(temporal contribution) | 84 |
| 圖 34 針對波高的變化趨勢分析樣品的擴張程度 | 85 |
| 圖 35 管柱內徑 750 μm 不同流速其 t_p^*/W_i 對偏差函數(Deviation(t))的 影響..... | 86 |

圖 36 管柱內徑 500 μm 不同流速其 t_p^*/W_i 對偏差函數(Deviation(t))的
影響.....88

圖 37 不同管柱內徑在 4 種流速下的時間效應貢獻度(temporal
contribution).....90



表目錄

| | |
|---|----|
| 表 1 實驗再現性之時圖各波形指標參數 | 38 |
| 表 2 實驗再現性之空圖各波形指標參數 | 39 |
| 表 3 曝光時間對照表 | 40 |
| 表 4 內徑 750 μm , 流速 1.83cm/s 的空圖波形指標參數 | 71 |
| 表 5 內徑 750 μm , 流速 3.66cm/s 的空圖波形指標參數 | 71 |
| 表 6 內徑 750 μm , 流速 7.31cm/s 的空圖波形指標參數 | 71 |
| 表 7 內徑 750 μm , 流速 10.9cm/s 的空圖波形指標參數 | 72 |
| 表 8 內徑 750 μm , 流速 14.6cm/s 的空圖波形指標參數 | 72 |
| 表 9 內徑 750 μm , 流速 18.3cm/s 的空圖波形指標參數 | 72 |
| 表 10 內徑 500 μm , 流速 1.83cm/s 的空圖波形指標參數 | 73 |
| 表 11 內徑 500 μm , 流速 3.66cm/s 的空圖波形指標參數 | 73 |
| 表 12 內徑 500 μm , 流速 7.31cm/s 的空圖波形指標參數 | 73 |
| 表 13 內徑 500 μm , 流速 10.9cm/s 的空圖波形指標參數 | 74 |
| 表 14 內徑 500 μm , 流速 14.6cm/s 的空圖波形指標參數 | 74 |
| 表 15 內徑 500 μm , 流速 18.3cm/s 的空圖波形指標參數 | 74 |
| 表 16 二種管柱內徑相關指標參數 | 75 |
| 表 17 波高變化趨勢的相關參數 | 91 |

第一章 緒論

1.1 流動注入分析法簡介

對大量樣品進行分析時，我們需要操作簡便並且能在有限的時間內完成大量樣品數測定的方法，自 1975 年 Ruzicka 和 Hansen [1] 提出流動注入分析法(Flow Injection Analysis, FIA)以來，該系統可以將傳統的手動操作步驟，例如加入樣品、試劑、混合反應、送入偵測器等過程，整合在一個預先設計好的管路中依序完成，達到自動化分析，方便且省時。

一個典型的流動注入分析系統(FIA)如圖 1 所示，基本架構包含幫浦(pump)、樣品注入閥(sample injection valve)、管路(tubing)、混合迴圈(mixing reactor)、以及一台偵測器(detector)。幫浦推動管路中的載液(carrier)與試劑(reagent)，在樣品注入後沿著管路往前移動，經過一段混合迴圈充分反應後，進入偵測器測得訊號。流經偵測器的樣品被紀錄器以「時間對訊號值」的方式記錄時，可以得到一組時間對應訊號強度的波形(圖 2)，由此波形可定出四種指標參數：波高、波寬、面積、波峰位置。

1.2 傳統流動注入分析理論

觀察流動注入分析系統的流動訊號，發現記錄訊號的波形並非完全對稱，並且呈現拖尾(tailing)的現象。波形拖尾的成因非常複雜，根據 Kolev [2]整理相關的波形理論及相關教科書[3~4]，認為產生波形「拖尾」的成因主要有兩大解釋：

(a) 流場不均勻

理想狀態下，樣品注入後在管路中會以塞狀流(plug flow)的形式在管路中流動，樣品區帶(sample zone)向兩側的擴散速率相等，最後濃度分佈會呈現對稱的高斯分佈(圖 3(a))。但是，樣品在管路內真正流動時，是以層流(laminar flow)[5~7]的形式在管路內移動，流體受到管壁的摩擦作用，在管路中心樣品摩擦力小，速度快，而越接近管壁的樣品摩擦力大，速度越慢，導致管內流速呈現拋物線(parabolic)或彈頭型分佈，受此流速分布的樣品區，其流場呈拋物線方式分布，造成沿線的濃度分佈(longitudinal distribution)為一「不對稱」，此樣品區帶流過偵測器後便被紀錄到一個拖尾波形(圖 3(b))。

(b) 硬體因素

此類因素是指樣品流動過程中所接觸到的硬體，包括管路、連接頭、注入閥、偵測器光徑，因為彼此形狀大小不同而影響到濃度分佈

的對稱性，進而導致記錄波形的不對稱[8~10]。

過去推導波形的數學模型，會從一條基礎的波形表示式開始，再進一步與實驗所得的記錄波形比較來修改參數，通常會根據 Fick's law 的物理擴散模型並結合高斯方程式為基礎架構，再配合其它數學函數的參數修正，如：指數修正高斯函數(Exponential Modified Gaussian Function, EMG)[11~14]；或多項式修正高斯函數(Polynomial Modified Gaussian Function)[15~17]。

1.3 空間效應與時間效應

由 Pai 於 2002 年發表的文獻 [18] 中指出：在流動注入分析系統中，影響波形不對稱的主要因素有兩個，一個是空間效應(spatial effect)，另一個則是長期以來被忽略的時間效應(temporal effect)。

圖 4 說明空間效應與時間效應對偵測器所得的記錄波形的影響。空間效應如圖 4(a)，假設樣品在流經管路過程中其分佈狀態不隨時間而改變，樣品由於拋物線流場效應(Poiseuille effect)[19~20]或其他作用力影響導致空間分佈不均勻，使波形呈現不對稱狀態，在經過偵測器收集訊號後，會得到一個僅左右方向相反，但訊號強度分佈相同的不對稱波形(方向相反是因為管路尾端的樣品先抵達偵測器，而管路頭端的樣品後抵達偵測器)。在此種狀態下，造成樣品產生波形

不對稱的原因是空間效應。

時間效應如圖 4(b)，假設樣品在管路內不受其它作用力影響，樣品注入後其空間分佈馬上呈現對稱的高斯分佈，在流動時樣品區帶向兩側的擴散速率相等，呈現對稱擴散，樣品在管路內的狀態隨時間一直在改變(濃度、寬度、波峰位置)，在經過偵測器收集訊號後，還是會得到一個不對稱的波形。這時我們稱這種樣品產生波形不對稱的原因是時間效應。然而，在真實情況下(如圖 4(c))，空間效應和時間效應會一同影響樣品，造成波形呈現不對稱分佈。

1.4 空時差異



Pai 認為過去科學家在解釋波形理論的成因時，其描述是具有邏輯上的瑕疵，「空時差異」的現象長久以來被大家所忽略。此現象是指即使樣品區帶的空間分佈是對稱的高斯分佈，只要經過「傳統單通道偵測器」的測量，其所收集到的訊號還是會呈現非對稱的波形，因為傳統單通道偵測器在收集訊號的同時，樣品在管內的空間分佈隨時間一直不斷的移動與擴張，所以，傳統單通道偵測器所得的記錄波形並非樣品在管路內的真實分佈，進而使得測量結果與樣品在管路內瞬間的空間分佈有一定差異[18, 21]，此差異即稱之為空時差異。Pai 認為，這種空時差異的現象普遍地存在於採用傳統單通道偵測器的流動型系統內，不僅是流動注入分析系統，在層析系統中也應該存在這種

現象，並在 2003 年提出相關的研究[22~24]。

在這裡我們先定義：固定一個單通道偵測器的位置，隨時間來擷取樣品通過偵測位置的訊號，所得的圖形稱為時圖，傳統的偵測器都屬於單通道偵測器。如果使用多通道偵測器，可以同時偵測大範圍的樣品分佈，所得的圖形稱為空圖(圖 5)。

1.5 研究動機與目標

在流動注入分析系統中，樣品在管路中會產生明顯的分散現象，導致分析物在通過偵測器的同時，其分佈狀態劇烈改變，空時差異的現象極為顯著[25]。本研究將進一步探討流動訊號其時間效應的表現程度，比較實驗波形與其相對應的高斯模擬波形，若二者差異很大，則代表時間效應影響甚巨，反之，則表示時間效應的影響程度很小。

為了要證明樣品在管路內的空間分佈狀態與由單通道偵測器所得的波形有所差異，本實驗室設計一種新的偵測系統—多通道偵測系統，可同時得到大範圍的觀測視窗(長達 21 公分)以取得樣品在管路中的空間分佈，也可以隨時間來收集樣品通過偵測位置的訊號。

本研究的目標為：利用一套簡單的實驗系統，觀察多通道偵測器得到的空圖和時圖，並進一步測量相關波形參數，探討時間效應對於訊號波形的影響程度，並藉由「偏差函數(Deviation(t))」的比較，分析實驗波形與模擬高斯波形的差異。

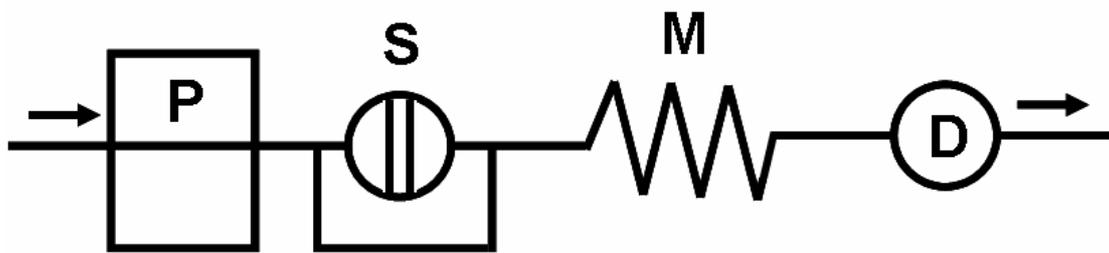


圖 1 典型流動注入分析系統

基本架構包含幫浦(P)；樣品注入閥(S)；管路；混合迴圈(M)；偵測器(D)。

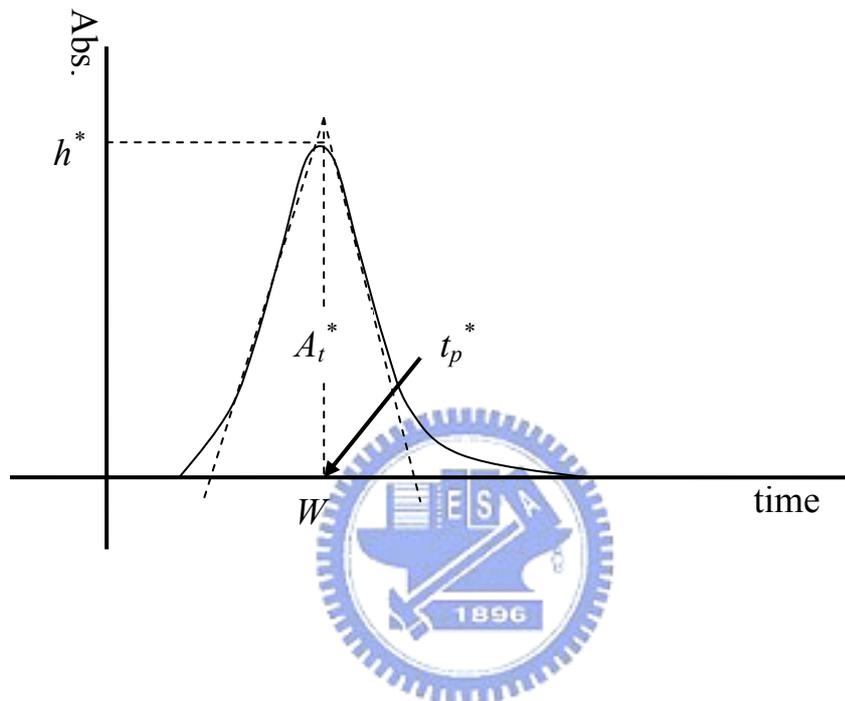


圖 2 流動注入分析法波形及其指標參數

上圖為波形示意圖，可以清楚觀察到波峰形狀呈現不對稱並且有拖尾的特徵。利用此波形可訂出四種波形指標參數：波高(h^* , abs)、波寬(W , s)、面積(A_t^* , abs-s)、波峰位置(t_p^* , s)。

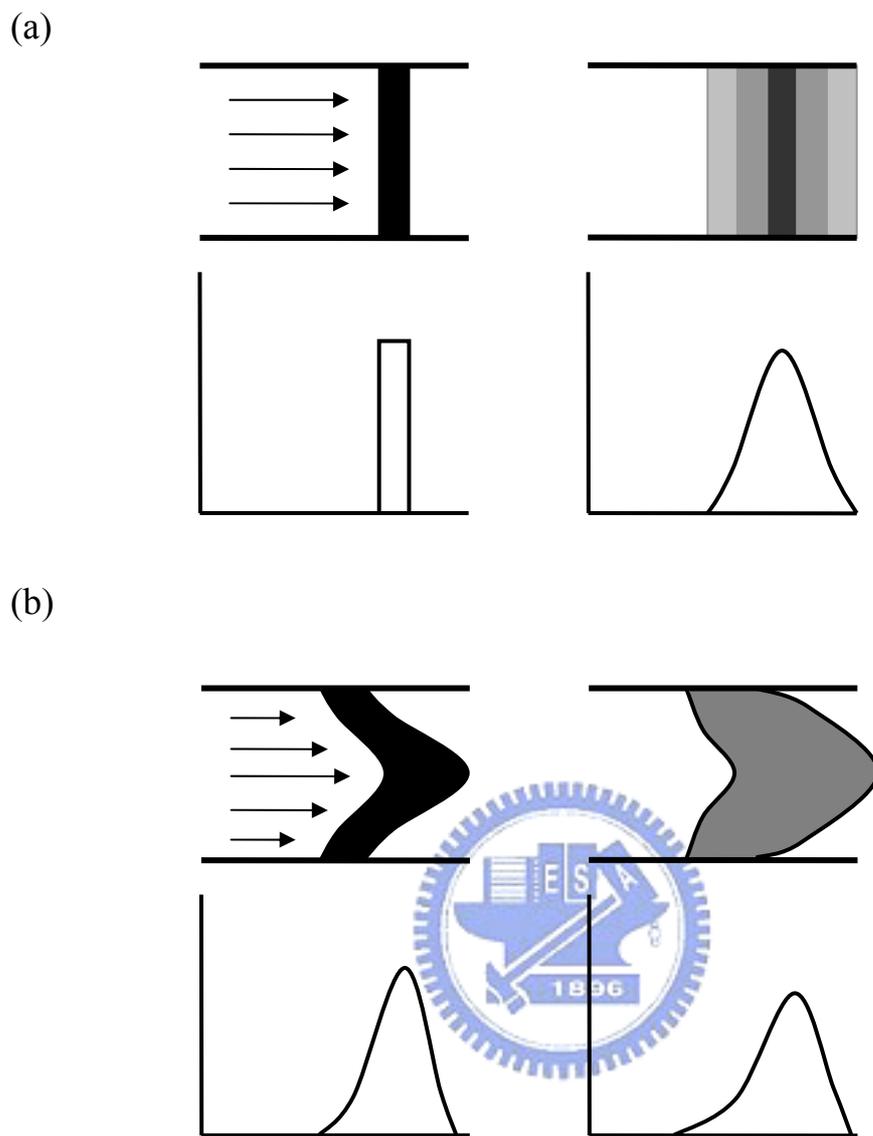


圖 3 傳統波形理論描述「流場」對流動注入分析法波形的影響

上層示意圖代表樣品在管路內的濃度分佈，下層圖是樣品通過偵測器所收集的訊號強度對應時間的記錄波形。(a)分析物以 plug flow 在管路內移動，樣品區帶往兩側的擴散速率相等，最後呈現對稱的濃度分佈。(b)左圖流體受到「Poiseuille effect」[19~20]，使分析物以 laminar flow 移動，導致管內濃度分佈不對稱，右圖除了受層流影響，樣品還會擴散，最後偵測器收集到一組不對稱的記錄波形。

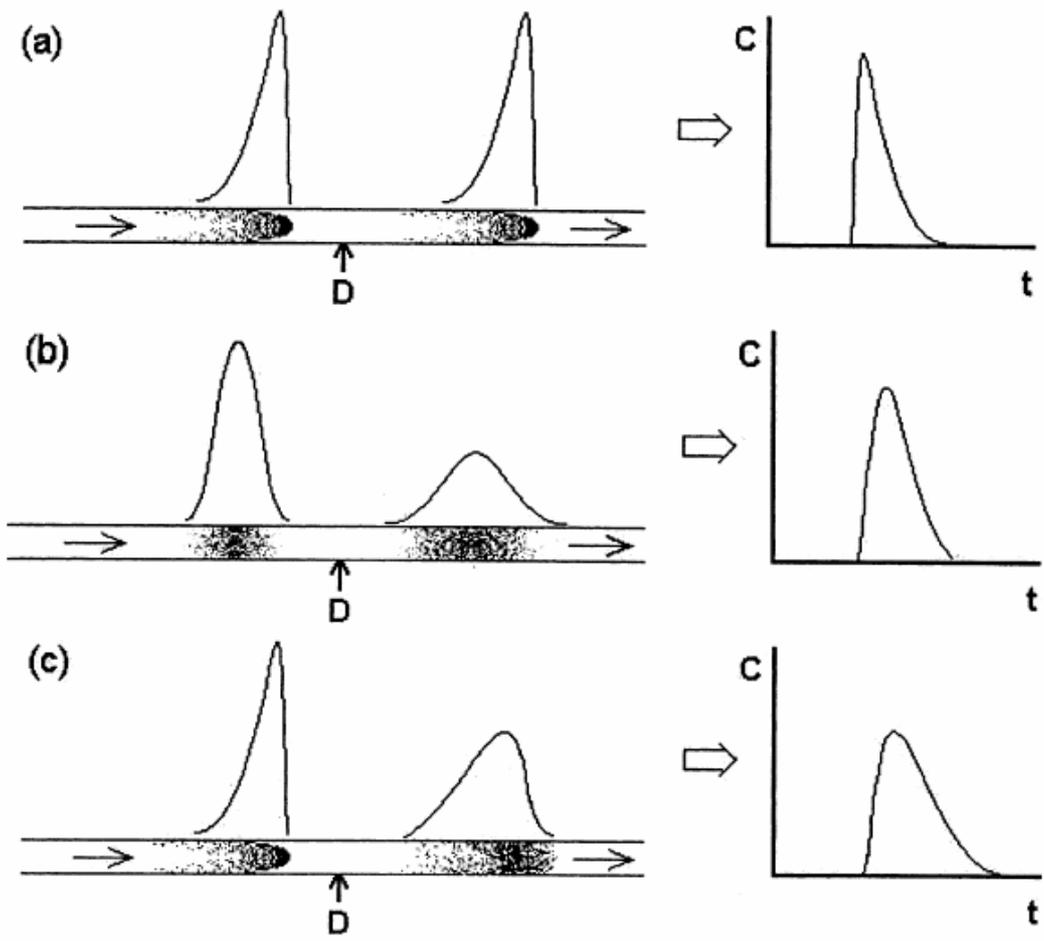


圖 4 空間效應與時間效應

左圖為質量分佈圖，右圖為偵測器收集的圖譜(D：偵測器，C：樣品
 濃度，t：時間) (a)空間效應(b)時間效應(c)真實情況[18]

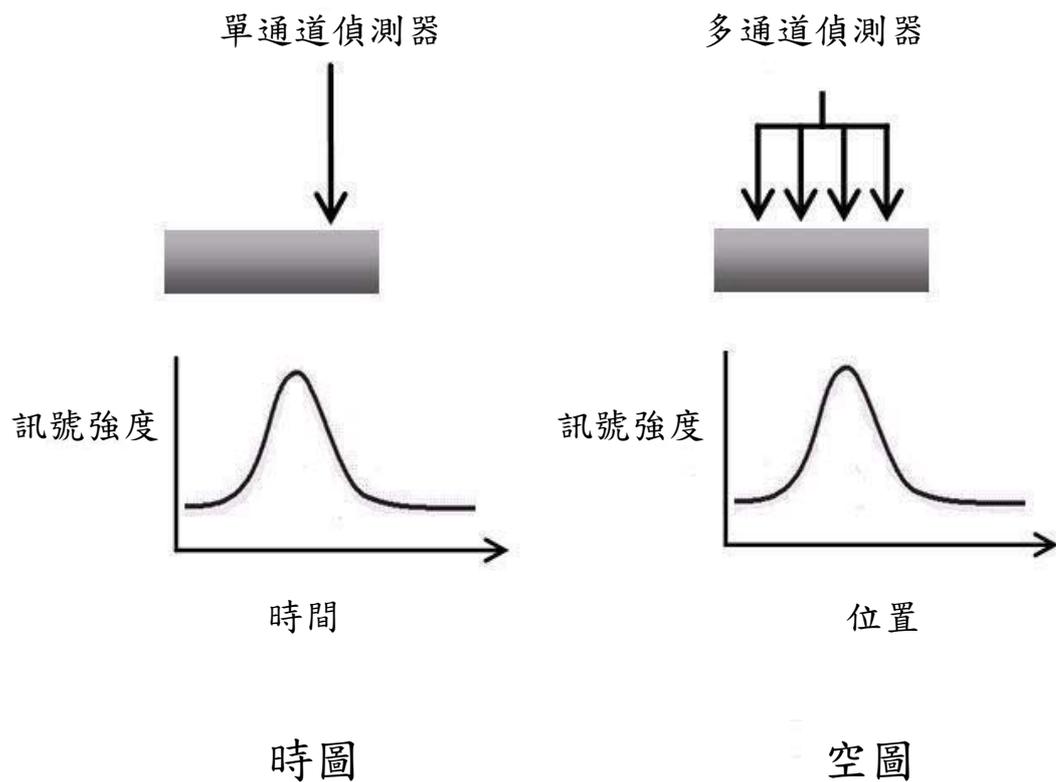


圖 5 空圖和時圖的定義

時圖的橫座標單位是流析時間 (time)，空圖的橫座標單位則是管路位置 (length)。

第二章 流動注入分析法的波形方程式推導

由 Pai 等人於 2007 年所發表的文獻 [21]，該文獻以時間效應的概念為基礎，推導出一條適用於流動注入分析法的記錄波形方程式。

2.1 流動注入分析系統的基本參數

一個典型的流動注入分析系統中所包括的實驗參數(如圖 6)，其定義如下：

(a) 樣品濃度 (Sample concentration) (C_0 , mM)

(b) 樣品體積 (Sample volume) (V_s , mL)

(c) 管路截面積 (Area of cross section) (a , cm^2)

樣品流經管路的截面積，可由管內半徑 (r) 求得，即 $a = \pi r^2$ 。

(d) 載液流量與線性流速 (Flow rate and speed of carrier) (Q , mL/s ; u , cm/s)

指幫浦輸出的流量，若將此流量除上管路截面積，則可以算出樣品質量中心隨著載液在管路中的平均移動速度，假設管路截面積很小，此速度可視為一維方向上的線性流速(u)，即 $u = Q / a$ 。

(e) 總管路體積及長度 (Total volume and length of tube) (V_{total} , mL ; L_{total} , cm)

指樣品從未注入前的質量中心到達偵測器所經的總體積，它包含一半的樣品體積 (V_s)、管路體積 (V_c) 與一半的偵測器體積 (V_d)，其

公式為 $V_{total} = 0.5 V_s + V_c + 0.5 V_d$ 。若將總管路體積除上截面積即可得總管路長度 (L_{total})， $L_{total} = V_{total} / a$ 。

(f) 樣品到達時間(Arriving time of mass profile) (t_p , s)

樣品質量中心從注入前到達偵測器所需的時間，它相當於總管路體積除上載液流量，即 $t_p = V_{total} / Q$ ；或是總管路長度除上流速，即 $t_p = L_{total} / u$ 。

推導流動注入分析法波形方程式，所使用的是一維方向上的參數，如長度(L)或流速(u)，而實驗中可以直接測量的參數是流量(Q)與體積(V)，所以，將流量與體積除上管路截面積(a)可換算成長度與流速。實驗參數中的流量(Q)是指幫浦輸出載液的平均流量，所以，換算求得的流速(u)並非瞬間測量值，而是系統的平均值(\bar{u})。

2.2 空時差異的理論基礎

樣品注入後，在管路中受到載液推動，當管路極細時，只需考慮樣品在一維方向上的擴張，假設樣品區帶向兩側的擴張作用不受任何不對稱因素影響，則樣品的濃度分佈可用高斯方程式來描述：

$$C(L) = \frac{A_L}{\sqrt{2\pi}\sigma_L(L_p)} e^{-\frac{(L-L_p)^2}{2\sigma_L(L_p)^2}} \quad (2.1)$$

其中 A_L 為空間軸上的波形面積(mM-cm)，它與樣品注入量成正比，在擴張的過程中為定值； L_p 為波峰位置； σ_L 代表樣品的擴張程度

[20~21]， σ_L 會隨樣品在管路中移動距離開根號(\sqrt{L})成正比，即
 $\sigma_L = \mu_L \sqrt{L}$ ， μ_L 為空間軸上的擴張係數，將此式帶入公式 2.1 可得

$$C(L) = \frac{A_L}{\mu_L \sqrt{2\pi L_p}} e^{-\left(\frac{L-L_p}{\mu_L \sqrt{2L_p}}\right)^2} \quad (2.2)$$

將上述方程式的各項參數(A_L 、 μ_L 、 L_p)經過轉軸運算後，可以得到一條投射在時間軸上的空間分佈波形方程式。

$$C(t) = \frac{A_t}{\mu_t \sqrt{2\pi t_p}} e^{-\left(\frac{t-t_p}{\mu_t \sqrt{2t_p}}\right)^2} \quad (2.3)$$

上式中的 A_t 、 μ_t 、 t_p 為時間軸上的波面積、擴張常數和樣品到達偵測器的時間。傳統上我們以為時間軸可由長度軸除上流速互換，而誤將此方程式視為記錄波形的表示式，實際上這是一種邏輯上的誤解，因為標準偏差不是定值，而是時間的函數，它會隨樣品在管內移動的距離而改變，傳統偵測器觀測到的波形是由隨時間變化的空間波形所累積而成。因此 Pai 將公式 2.3 中根號內[18, 21]，將代表時間 t_p 的標準偏差，改成會隨時間 t 而變化的標準偏差，根據以上修正，可得到偵測器所記錄的波形方程式：

$$C(t) = \frac{A_t}{\mu_t \sqrt{2\pi t}} e^{-\left(\frac{t-t_p}{\mu_t \sqrt{2t}}\right)^2} \quad (2.4)$$

此方程式稱為空時扭變高斯方程式 (Temporally Convoluted Gaussian Equation，簡稱為 TCG)，它並未包含任何物理不對稱因素，如：流

場、樣品注入方式、管路結構等。

將公式 2.3 及 2.4 做圖可得到兩個波形，兩組波形的波峰位置定義為 t_p 與 t_p^* ，將兩組波形疊圖後(圖 7)，會發現兩者波峰位置不同($t_p \neq t_p^*$)，Pai & Chiao 將兩者之差定義為時移(temporal shift) Φ [26~27]。由圖 7 可發現由公式 2.3 所得的曲線是時間軸上的高斯波形，並非傳統偵測器所得的記錄波形，而公式 2.4 的曲線則是不對稱的拖尾波形，較為吻合流動注入分析系統所得之波形。

2.3 標準偏差 (standard deviation) 的推導

樣品波形在管路內的擴張程度可用標準偏差 (σ_L , cm) 表示。在流動注入分析系統中，樣品波形的擴張會受到各種不同的因素影響：樣品的起始條件(initial condition)、分子擴散(molecular diffusion)、縱向分散(longitudinal dispersion)、管路的瑕疵(defect of manifold)……等因素，所以，可以變異係數 (Variance) 的方式將個別因素相加量化所有因素對擴張的影響[28~29]，再開根號求得整體標準偏差，因此，變異總和 (σ_L^2) 可表示為：

$$\sigma_L^2 = \sigma_{initial}^2 + \sigma_{dispersion}^2 + \sigma_{diffusion}^2 + \sigma_{manifold}^2$$

上述各項中，由於流動注入分析系統內的縱向分散效應遠大於分子擴散作用，也就是說， $\sigma_{dispersion}^2 \gg \sigma_{diffusion}^2$ ，所以忽略後者的影響；

管路瑕疵所造成的作用較為複雜，並且難以定量，因此本文暫不考慮。最後只考慮兩項因素對波形擴張的影響。

$$\sigma_L^2 = \sigma_{initial}^2 + \sigma_{dispersion}^2 \quad (2.5)$$

下面章節將會介紹「起始條件」與「縱向分散」變異係數的計算方法。

2.3.1 起始條件變異係數

在流動注入分析系統中，不可忽略樣品體積對於波形初始狀態的影響，樣品注入管路後會先形成一個柱狀 (histogram-shape) 的樣品區帶，然後逐漸擴張成平台狀 (plateau)，最後趨近高斯分布。為了要定量起始狀態的影響[21]，必須先定義 2 個參數：起始區帶寬度 (W_0) 與起始標準偏差 (σ_{L0})：



(a) 起始區帶寬度 (initial zone width) (W_0 , cm)

起始區帶寬度等於樣品體積除上管路截面積，即 $W_0 = V_s / a$ 將起始區帶寬度乘上樣品初濃度可以得到樣品在空間軸上的波面積，即 $A_L = W_0 \times C_0$ ，面積相當於樣品注入的總質量，樣品在管內的移動過程中其面積守恆(圖 8)。

(b) 起始標準偏差 (initial standard deviation) (σ_{L0} , cm)

假設樣品注入前的初濃度等於初濃度，即 $C(0) = C_0$ ，將此條件代入公式 2.1：

$$C(0) = \frac{A_L}{\sqrt{2\pi}\sigma_L(0)} = C_0$$

σ_{L0} 即為起始標準偏差，再代入空間軸上的面積公式 $A_L = W_0 \times C_0$ ，將上式整理後即可得到起始標準偏差

$$\sigma_{L0} = \frac{W_0}{\sqrt{2\pi}} \approx 0.399W_0 \quad (2.6)$$

將上式結果平方，即為起始變異係數 (Initial variance)。

2.3.2 縱向分散變異係數

利用「Fick's Law」的擴散理論 (Diffusion theory)，可將樣品在流動狀態下，受分散作用的波形擴張率 (band broadening rate) ($d\sigma_{dispersion}^2 / dt$) [30]表示為

錯誤! 物件無法用編輯功能變數代碼來建

立。

其中 D 為縱向分散係數 (Longitudinal Dispersion Coefficient)，單位為 cm^2/s ，而「2」表示縱向分散在樣品移動的前、後兩端皆有作用。將上式兩邊積分後可得 $\sigma_{dispersion}^2 = 2Dt$ ，代入 $t = L / u$ ，則可算出隨距離變化的縱向分散變異係數。

$$\sigma_{dispersion}^2 = 2DL/u \quad (2.7)$$

2.3.3 併入「起始條件」與「縱向分散」的空間波形表示式

將公式 2.6 與 2.7 算出的變異係數代入公式 2.5，則可得到隨樣品移動距離而變的總變異係數，將此結果開根號，即為標準偏差。因此，當樣品到達偵測器時 ($L = L_{total}$)，標準偏差為：

$$\sigma_L(L_{total}) = \sqrt{\sigma_{L0}^2 + 2DL_{total}/u} \quad (2.8)$$

2.3.4 其它空間波形參數

(a) 空間軸上的擴張係數 (expanding coefficient on the L coordinate)

($\mu_L, \text{cm}^{1/2}$)

當波形沿著管路擴張時，其 σ_L 與樣品的移動距離開根號 (\sqrt{L}) 成正比，即 $\sigma_L = \mu_L \sqrt{L}$ ，其中 μ_L 為空間軸上的擴張係數，可由公式 2.8 推得為 $\mu_L = \sqrt{2D/u}$ 。

(b) 質量中心到達偵測器的波高 (peak height) (h, mM)

當 $L = L_{total}$ 時，可由空間波形方程式算出波峰的高度，即波高 (h)。

錯誤! 物件無法用編輯功能變數代碼來建立。

(2.9)

2.4 記錄波形方程式之推導

由 2.2 節得知，管路內的空間波形並非偵測器所得的記錄波形，但是 Pai 利用時扭 (temporal convolution) 的數學步驟將空間波形轉換成記錄波形。首先，將建立在長度軸上的空間波形方程式(公式 2.1)轉換到時間軸上：

$$C(t) = \frac{A_t}{\sqrt{2\pi\sigma_i(t_p)}} e^{-\frac{(t-t_p)^2}{2\sigma_i(t_p)^2}} \quad (2.10)$$

$$\text{其中 } \sigma_i(t_p) = \sqrt{\sigma_{L0}^2/u^2 + 2Dt_p/u^2}$$

其中的 A_t 、 t_p 、 $\sigma_i(t_p)$ 等參數會對應空間軸上的參數，兩者的關係是 $A_t = A_L/u$ ， $t_p = L_{total}/u$ ， $\sigma_i(t_p) = \sigma_L(L_{total})/u$ 。傳統上將上式誤認為觀測方程式，根據 Pai 的文獻[18, 21]，其實它只是以時間為軸的空間波形方程式。接著將公式 2.10 內原本只隨 t_p 而變的標準偏差變成時間 (t) 的函數，如此就可以得到記錄波形方程式，此方程式稱為空時扭變高斯方程式。

$$C(t) = \frac{A_t}{\sqrt{2\pi\sigma_i(t)}} e^{-\frac{(t-t_p)^2}{2\sigma_i(t)^2}} \quad (2.11)$$

$$\text{其中 } \sigma_i(t) = \sqrt{\sigma_{L0}^2/u^2 + 2Dt/u^2}$$

2.4.1 其它記錄波形參數

(a) 儀器感受係數 (Instrument sensitivity) (η , abs/mM)

樣品經過偵測器後得到的是相對強度的訊號而非真實濃度，對一個濃度為 C_0 的樣品，經過偵測器測量後得到的吸光值是 S_0 ，兩者的關係可以表示為 $S_0 = \eta \times C_0$ ，其中 η 為儀器感受係數，會隨著不同的儀器而變。

(b) 表觀波峰位置 (Peak position) (t_p^* , s)

由於記錄波形並不代表樣品到達偵測器時的空間波形，為了要與 t_p

區別，稱觀測到的波形最高點所對應的時間為 t_p^* 。

(c) 波高 (Peak height) (h^* , abs)

記錄波峰頂點所對應的吸收值

(d) 時間軸上的擴張係數 (Expanding coefficient) (μ_t , $s^{1/2}$)

已知空間軸上的擴張係數為 $\mu_L = \sqrt{2D/u}$ ，經轉軸後可得

$$\mu_t = \sqrt{2D/u^2}。$$



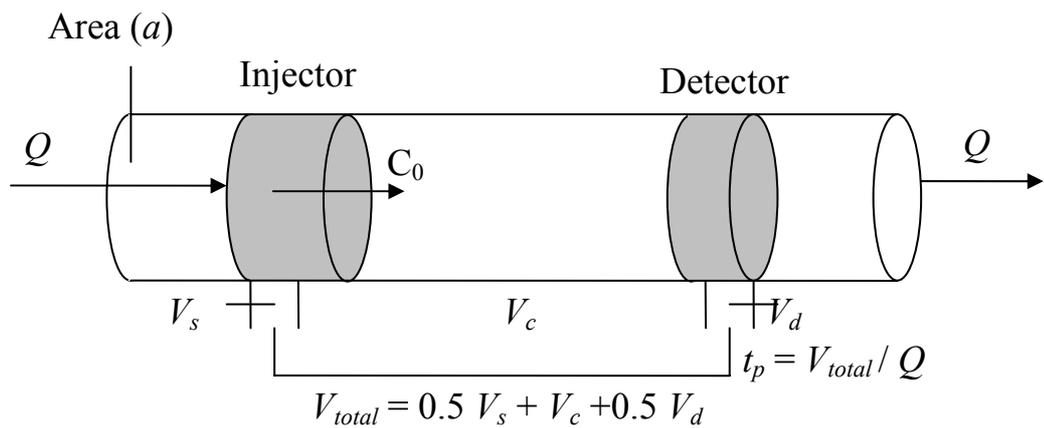


圖 6 流動注入分析系統的基本參數

此圖說明一初濃度為 C_0 (mM)、體積為 V_s (mL) 的樣品在截面積為 a (cm^2) 的管路中受到幫浦以流量 Q (mL/s) 推動。其總管路體積相當於一半的樣品體積 (V_s)，加上管路體積 (V_c) 與一半的偵測器體積 (V_d)。而樣品質量中心到達偵測器的時間 t_p (s)，可由總管路體積除上流量求得[21]。

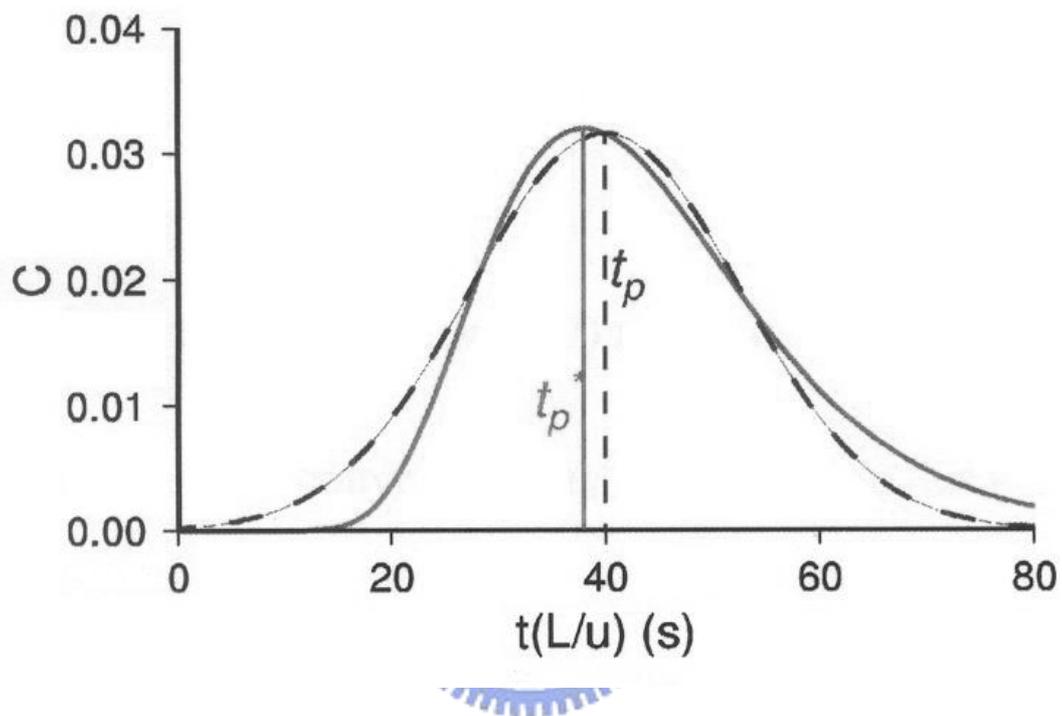
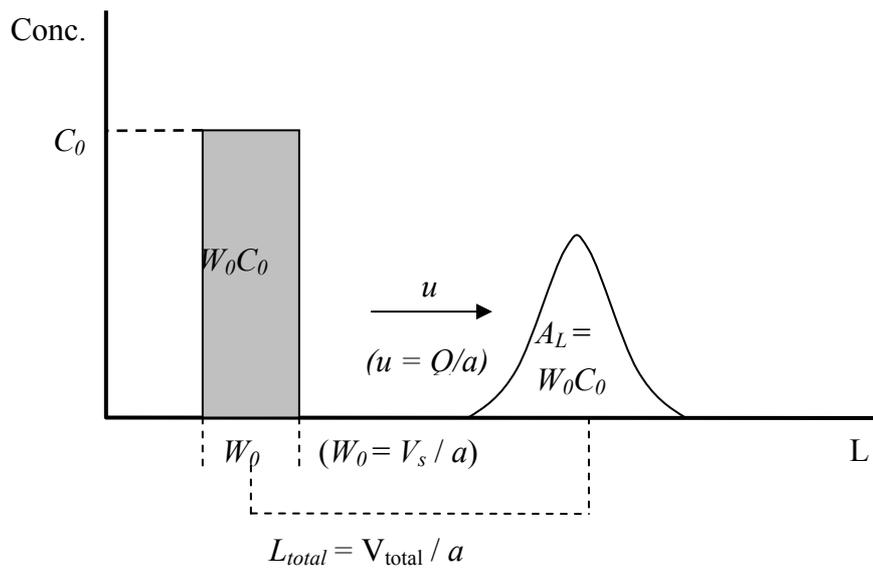


圖 7 空時疊圖

由長度軸轉為時間軸的空間分佈曲線(黑色虛線)，其波峰位置 t_p ，與紀錄波形(灰色實線)，其波峰位置 t_p^* ，可以看出兩者之間有一差距，其時間差稱為「時移」，即 $\Phi \approx \frac{D}{u^2}$ ，由 Pai & Chiao 推導的公式計算得之[26~27]。

(a)



(b)

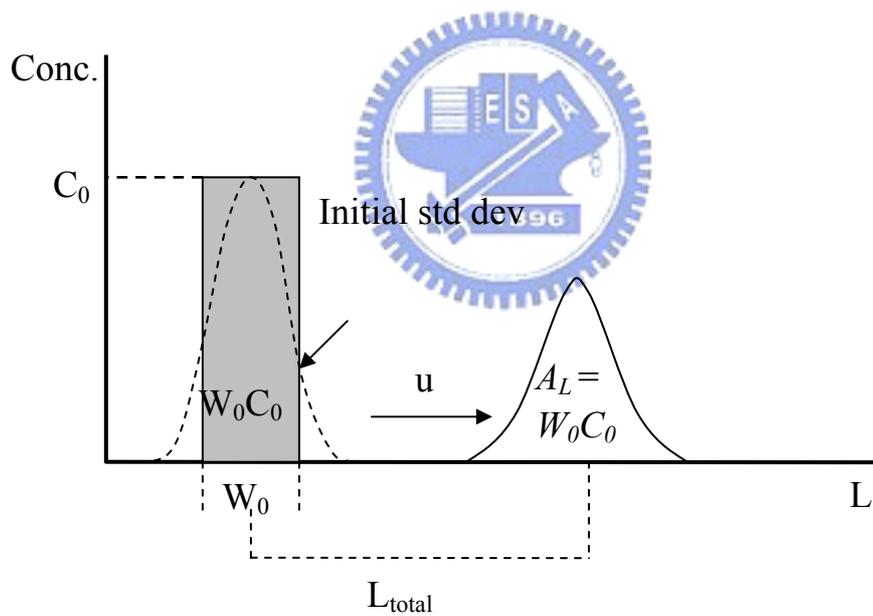


圖 8 起始變異係數

圖(a) 樣品區帶注入管路後隨著移動距離變成高斯分佈，其面積守恆。圖(b) 樣品起始區帶轉換為一個高斯分佈[21]。

第三章 實驗

3.1 實驗裝置

(a) 針式幫浦(Syringe pump)

ISCO Model 260D(Lincoln, NE, USA)，容量為 266.05 mL，可選擇定壓力或定流量模式操作，最高輸出壓力為 7500 psi，最高輸出流量為 107 mL/min。

(b) 往復式幫浦 (Reciprocating Pump)

Series II Digital HPLC Pump(Pharma-Tech Research Company (Baltimore, Maryland, USA))，輸出流量範圍 0.01 mL/min ~ 9.99 mL/min。



(c) 進樣閥門 (Sample injection Valve)

進樣用的六向閥，購自 Valco(Houston, TX, USA)。

(d) 管路 (Tubing)

內徑分別為 0.03、0.02 英吋 (750、500 μm)，外徑為 1/16 英吋 (約為 1.6 公釐)，透明的 Teflon PFA tubing，購自於 Upchurch Scientific (Oak Harbor, WA, USA)。

(e) 固定管路的玻璃管

透明的玻璃管，內徑 1.25 公分、外徑 1.5 公分、長為 28 公分，於國立清華大學科學儀器中心訂做。

(f) 多通道偵測系統

光學盒由虹光精密工業股份有限公司(竹科工業園區研新一路 20 號)提供；435 奈米窄帶濾波片，穿透波長中心 435 nm，波峰寬度約 50 nm，穿透度約等於 90 %，由裕群光電科技股份有限公司(桃園縣龍潭鄉中豐路 618 號)製作；向量調整機台委託彥宏開發科技有限公司(台北縣新莊市化成路 63 巷 71 號)設計製造。

(g) 樣品定量用 UV-Vis 光譜儀

型號為 Agilent8453，購自 Agilent Technologies(Waldronn, Germany)，此儀器用來測量樣品吸收波長。



3.2 儀器組裝

本實驗採用自行設計並組裝的實驗系統，搭配多通道偵測器收集樣品訊號，從實驗中可獲得空圖與時圖的資訊，實驗裝置如圖 9。

(a) 多通道偵測系統

多通道偵測系統包含多通道偵測器、濾波片與向量調整機台。多通道偵測器從虹光公司提供的光學掃描器拆解下來，以掃描器的燈管與內部光學盒作為本實驗所需之光源與多通道偵測器，光學盒視窗寬

度為 21 公分，連接光學盒與個人電腦之線路以及操作界面由虹光公司的 楊得志 先生設計。

光源之放射光譜與濾波片之穿透波長範圍如圖 10 所示，光源強度在 435 nm 左右最強，故需選擇在 435 nm 有吸收的樣品。並將濾波片固定在光學盒的視窗上以過濾光源的其他放射波長。

向量調整機台分為兩個部份，第一個部份上可架設燈源、管路迴圈與狹縫，第二個部份上架設光學盒(含濾波片)，兩個部份可分別調整彼此間的距離與高度，並調整狹縫寬度與光源射入光學盒的角度。

(b) 管路迴圈



在流動注入分析系統中，有文獻提出將反應管路作成迴圈形 (coiled)、編織形 (knitted) 或彎曲形 (serpentine)，甚至在管路中填入珠子，其目的皆在降低軸向分散作用 (axial dispersion) 對擴張程度的影響 [28, 31]。此外，樣品注入管路迴圈後會迅速擴張，以本實驗之多通道偵測器的最大偵測範圍 21 公分而言，如果把管路與偵測器平行放置，將無法完全觀測到樣品在管路中的分佈，所以於本實驗中，在玻璃管外圈的一側貼上雙面膠帶，將透明的 Teflon PFA tubing 纏繞在此玻璃管後，用透明膠帶固定住，作成管路迴圈，將光源置於玻璃管中，並在玻璃管另一側放置多通道偵測器(如圖 11)。

(c) 樣品注入

本實驗採用轉閥注入法 (valve injection) 進樣，剪裁一段與管路相同的 Teflon PFA tubing 作為樣品迴圈 (sample loop)，先將六向閥轉至進樣 (Loading) 位置，待樣品充滿迴圈後，再將六向閥轉到注入 (injection) 位置，樣品注入總體積為「樣品迴圈內體積」加上「注入閥內的體積」。

(d) 載液的推動

為了避免染料污染針式幫浦，所以針式幫浦輸送實驗用載液(去離子水)；往復式幫浦則推動用於吸收校正的染料溶液，兩者透過六向閥連接通往樣品注入閥的管路。



3.3 樣品的選擇與製備

根據光源與濾波片的可用波長範圍，選擇 Tartrazine (黃色四號合成色素)，dye content approx. 90%，購自於 SIGMA(Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA) 作為本實驗的樣品，具有水溶性，且水溶液吸光值穩定，最大吸收波長為 429 nm，其結構和吸收光譜如圖 12 所示。

實驗用水為經過 Millipore(Beford, MA, USA) Milli-Q 處理的 18.2M Ω 去離子水。

樣品以去離子水溶液配置成 1000 mg/L (1.87 mM)。

3.4 實驗參數的測量

(a) 樣品體積 (V_s , mL)

本文實驗使用「染料注入法」來預估樣品體積 [21]。首先，將一已知濃度的染料注入後，六向閥轉到輸出位置，然後注入去離子水並收集於定量瓶中，加水至定量瓶上刻度，測量其吸光值。接著，取幾組特定體積的染料稀釋至相同體積，測量吸光值，做出一條染料體積對吸光值的檢量線。最後將待測樣品體積吸光值代入此檢量線，便可反推樣品的注入體積。

(b) 多通道偵測器訊號的校正



在偵測系統中，多通道偵測器測量到的訊號可能會受到下列幾項因素的影響：(1)光源(燈管發出的光強度不均以及強度隨時間變化)；(2)玻璃管(玻璃管壁厚度不均勻)；(3)管路(透明的 PFA 管路纏繞擠壓後，其內徑不均)；(4)偵測器(偵測器上每一個偵測點對光線的靈敏度)，造成訊號會有誤差存在，因此需要做吸收訊號之校正。將一已知濃度的染料注入整個管路，以多通道偵測器測量吸收訊號，以玻璃管上某一圈管路為例，因光源通過管路的光徑會有所不同，所以，將此圈管路內光吸收值最高的偵測點挑出來，代表此圈管路的光吸收值，即相當於光線通過此圈管路的最大光徑。每一圈管路都會有一個

光吸收值最高的偵測點，假設各偵測點的吸收值相同，之後才能分析樣品訊號之變化，故將這些偵測點的吸收值平均，再除上每一點原本的吸收值，即可得到每一個偵測點的吸收校正因子，此因子可用於樣品吸收度之校正。

(c) 管路位置

樣品在管路中的空間分佈波形是以長度軸為單位，所以，必須知道偵測訊號對應的管路位置 (L)，以獲得空圖資訊。先使用氮氣先將管路迴圈吹乾，接著，用幫浦推動染料進入空管路中，記錄染料前端(染料與空氣的接觸面)通過每個偵測點花費的時間 (t)，將時間乘上流量再除以管路截面積，就得到偵測點對應的管路位置。

3.5 電腦操作介面設定

進行實驗前，必須先設定好電腦操作介面，例如：樣品取樣時間、曝光時間...等，使多通道偵測器獲得樣品吸收訊號，以下會逐一介紹操作介面(圖 13)。

(a) Sampling interval (樣品取樣時間)

樣品取樣時間是以 ms 為單位，根據樣品量與幫浦流速等實驗條件，輸入適當的取樣時間，使多通道偵測器隨固定時間間隔獲得樣品吸收訊號。

(b) Sampling method (取樣方法)

此欄可以選擇訊號收集點的數量，總共有五個選項：670、1340、2680、5360、10720，觀察範圍達 21 公分的多通道偵測器裡，其光學盒內線形 CCD 上有 10720 個像素(即 10720 個訊號收集點)，若以相鄰 2 點做平均積分處理，會得到 5360 個訊號收集點；以相鄰 4 點、8 點、16 點做平均積分，分別會有 2680、1340、670 個訊號收集點。本實驗的每一組訊號波形皆由 670 個點所組成，其解析度已足夠，並且，以相鄰 16 點做平均積分，可以達到加強訊雜比(S/N)的效果。

(c) Sampling mode (取樣模式)

光學盒內的 CCD 有塗佈材料，可以過濾掉不同波長的光源，因此，由取樣模式可以選擇光源通過 CCD 的波段，選擇模式有 5 種，分別為 Red、Green、Blue、Color、Gray，在本實驗中，因光學盒已加上自行設計的濾波片，使符合樣品吸收波長之波段的光源通過，所以，選擇 "Gray" 為取樣模式，即 CCD 不需濾掉任何波長的光，盡可能讓所有可用的光線都能到達偵測器，提高偵測訊號的靈敏度。

(d) Exposure (曝光時間)

曝光時間是以百分比(%)為單位，輸入不同的數值會對應到不同的曝光時間(表 3)，若偵測器接收到足夠的光源強度，儘量選擇較短

的曝光時間，因為，在曝光的過程中，樣品在管內的行為無法被偵測，所以，曝光時間若過長會影響偵訊器所收集到的記錄波形。

3.6 多通道偵測系統穩定性測試

做實驗前，為確保偵測系統具有良好的穩定性，以下將以「基線」與「再現性」測試系統的精密度。

(a) 基線 (baseline)

偵測系統的實驗訊號值會受到背景訊號值的干擾，故在每次實驗前需做基線校正。將燈源打開，以去離子水充滿管路迴圈進行偵測，挑出 3 組背景訊號值做圖 (圖 14)，若訊號值接近 0 且 3 條曲線重疊，表示背景訊號值很小，系統穩定度良好。

(b) 再現性 (reproducibility)

使用體積 201 μL ，濃度為 $1.00 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 的樣品，管柱內徑 750 μm ，以流速 3.66 cm/s，重覆 3 次實驗，以管路位置 388.8 公分處為偵測位置，收集隨時間而變的樣品吸收訊號，做出時圖(圖 15、表 1)，並且以流析時間約 150.2 秒時，得到偵測訊號對應偵測位置來作出空圖(圖 16、表 2)。以上述三組時圖與三組空圖的波形指標參數 (波高、波峰位置與波面積) 計算相對標準偏差(RSD)，實驗結果顯示，時圖波形指標參數相對標準偏差(RSD)小於 1.03%，空圖波形指標參

數相對標準偏差(RSD)小於 1.15%，代表偵測系統穩定度高，可繼續進行實驗。

3.7 實驗流程

實驗裝置架設完畢之後，先調整機台與多通道偵測器的相關位置與角度，以及調整適當的狹縫寬度，使光源能夠通過管路迴圈並進入偵測器，並且依照電腦操作介面上呈現的訊號強度，進行微調，調整完畢後測量偵測點所對應的管路位置，上述步驟完畢後進入接下來的實驗部份。

(1)將去離子水以超音波洗淨器充分震盪後，使其充滿管路迴圈，並檢查管路內是否有氣泡，若有氣泡則再重覆此實驗步驟，直到管路迴圈內沒有氣泡；(2)依照實驗條件設定針式幫浦流量；(3)設定電腦操作介面(Sampling mode：Gray；Sampling method：670；Exposure：100% (3.6 ms))；(4)注入樣品，並將儀器蓋上黑布避免受其他光源干擾；(5)開動幫浦進行實驗並同時收集偵測訊號；(6)從電腦操作介面上看到訊號恢復至原本狀態即表示樣品已流出管路，此時停止收集訊號；(7)進行吸光值校正。

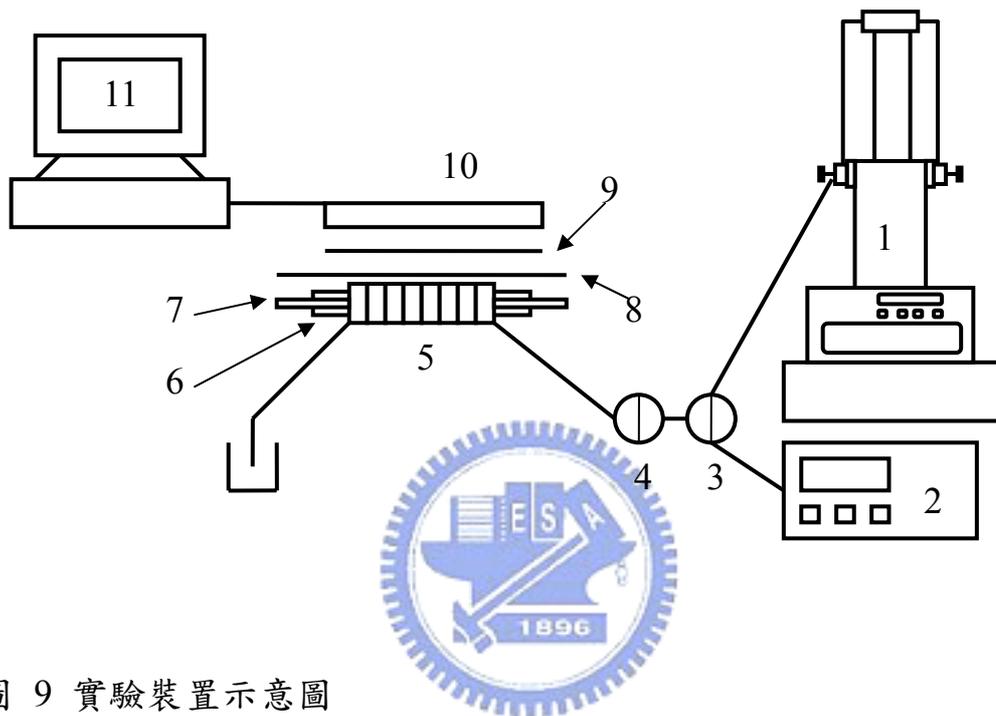


圖 9 實驗裝置示意圖

1：針式幫浦；2：往復式幫浦；3：幫浦控制用三向閥；4：注入樣品的六向閥；5：測量迴圈；6：玻璃管；7：燈管(置入玻璃管內)；8：狹縫；9：濾波片；10：多通道偵測器；11：個人電腦

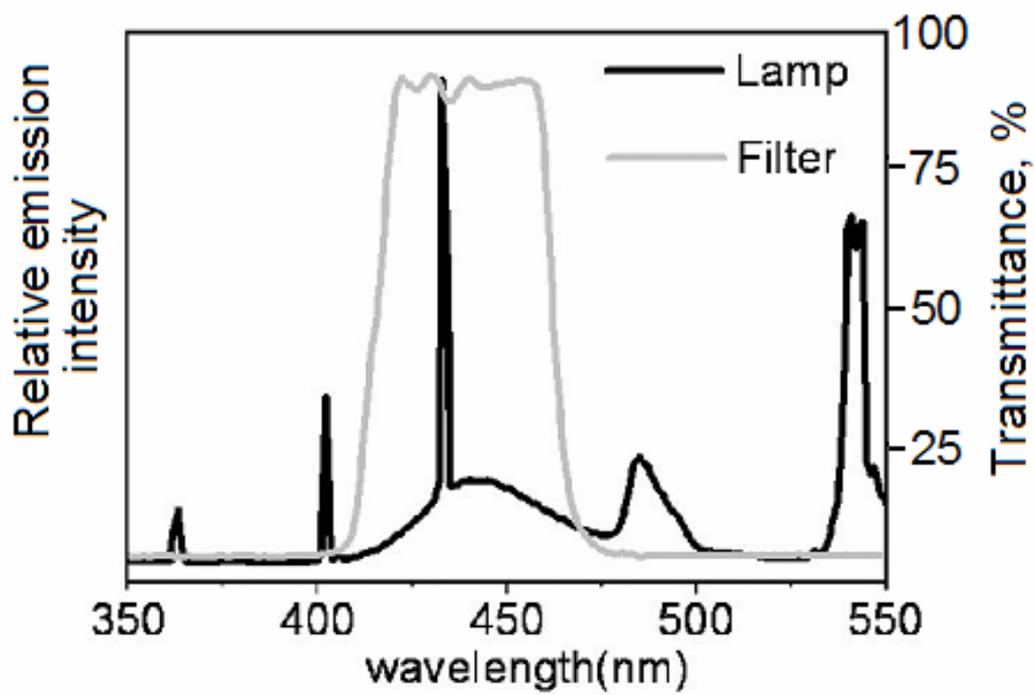


圖 10 濾片的穿透波長與燈源的放射波長

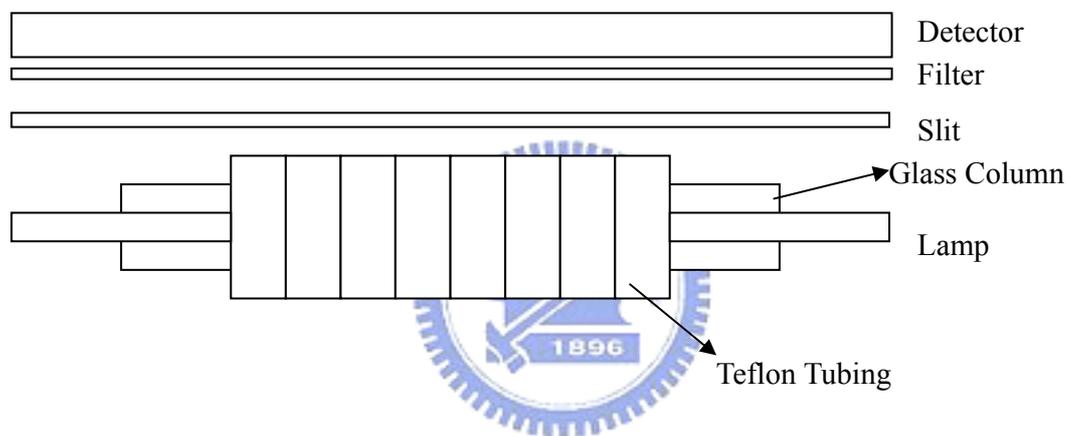


圖 11 管路纏繞示意圖

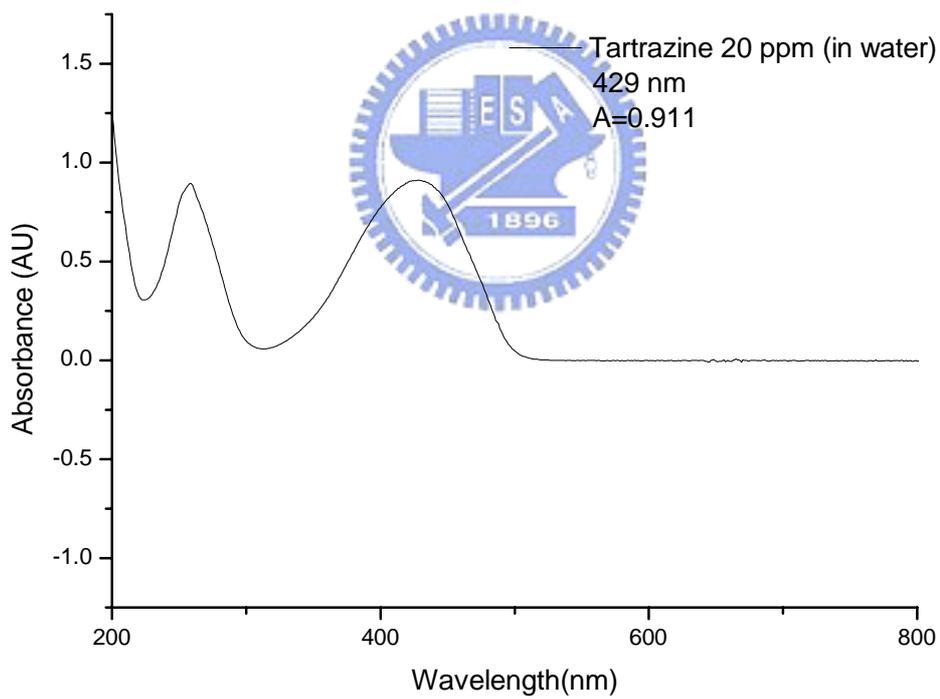
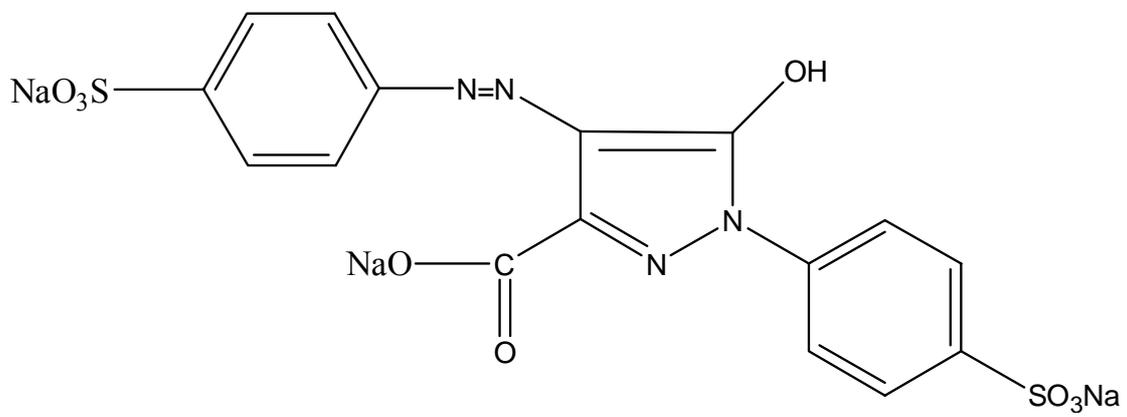


圖 12 黃色四號染料的結構與 UV 光譜圖

上圖為黃色四號染料的結構式；下圖為其 UV 光譜圖。

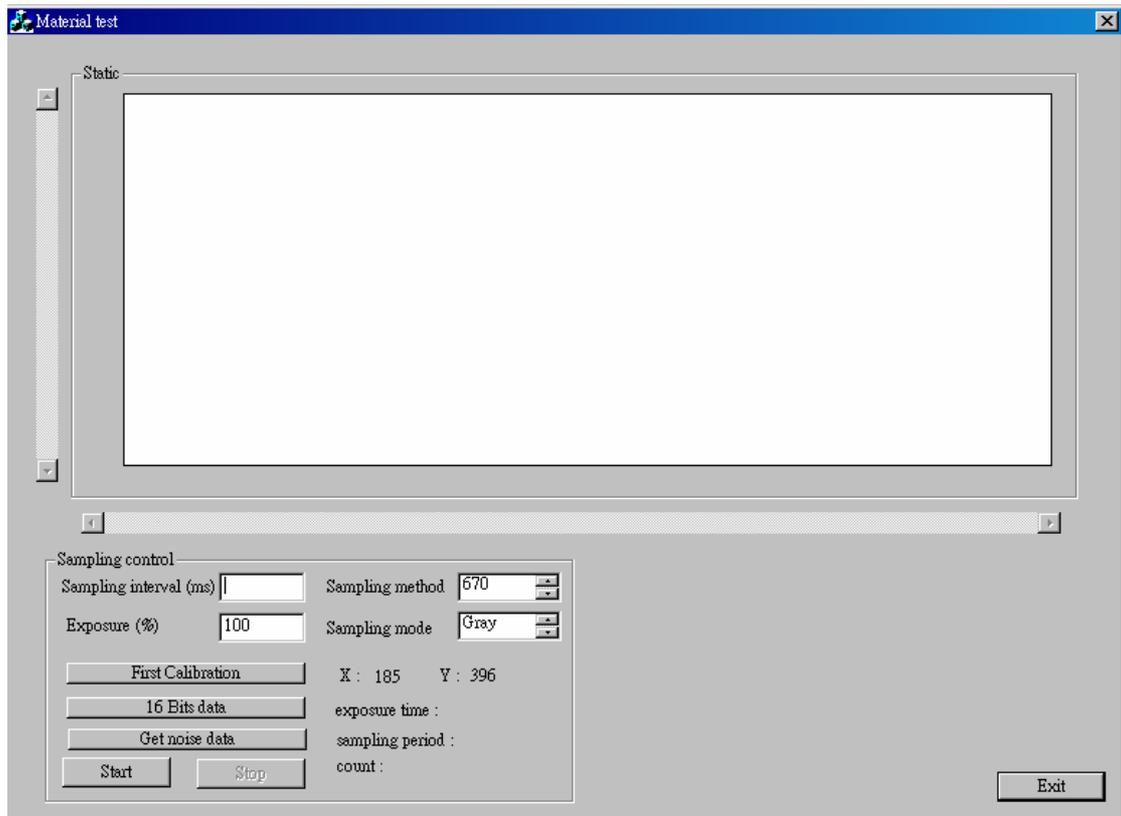


圖 13 電腦操作介面圖

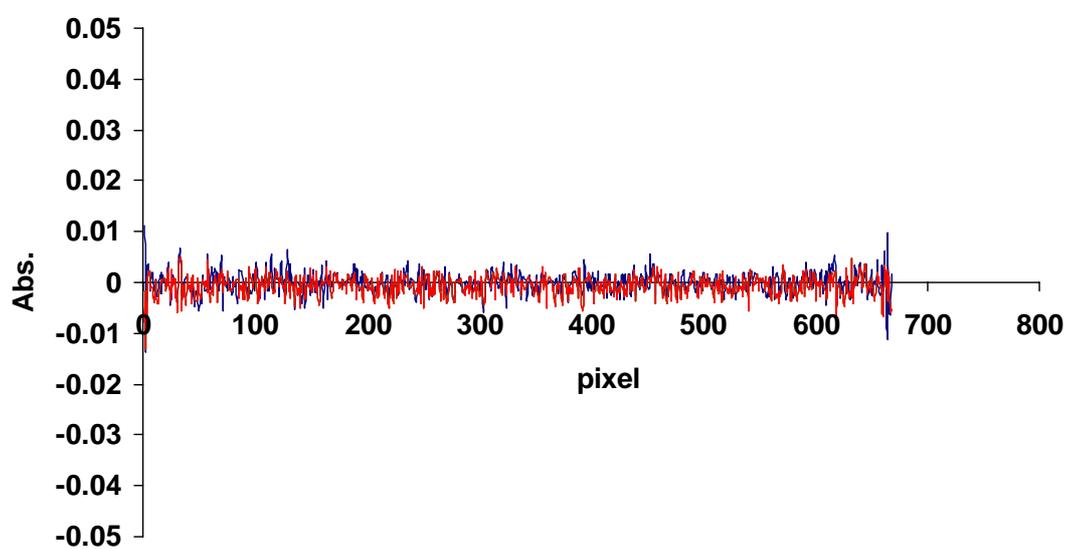


圖 14 基線穩定性測試

取 3 組背景訊號值做圖，顯示基線 (baseline) 平穩，系統具有良好的穩定性。

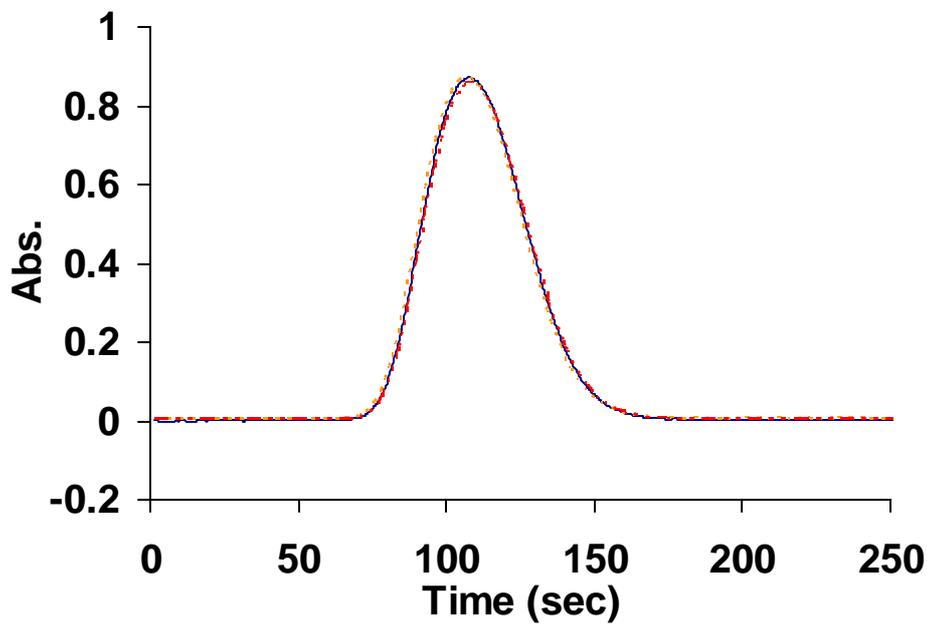


圖 15 實驗再現性之時圖結果

(圖中 —、.....、- - - 分別代表以管路位置 388.8 公分處為偵測位置所取得的 3 組時圖波形)

表 1 實驗再現性之時圖各波形指標參數

| 波形指標參數 | | | | Mean | Std. | RSD |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | | | |
| 面積 $At^*(Abs\cdot s)$ | 36.072 | 36.029 | 35.410 | 35.837 | 0.370 | 1.03% |
| 波高 $h^*(Abs)$ | 0.872 | 0.872 | 0.859 | 0.868 | 0.007 | 0.84% |
| 時波峰 $t_p^*(s)$ | 107.872 | 107.363 | 108.608 | 107.948 | 0.626 | 0.58% |

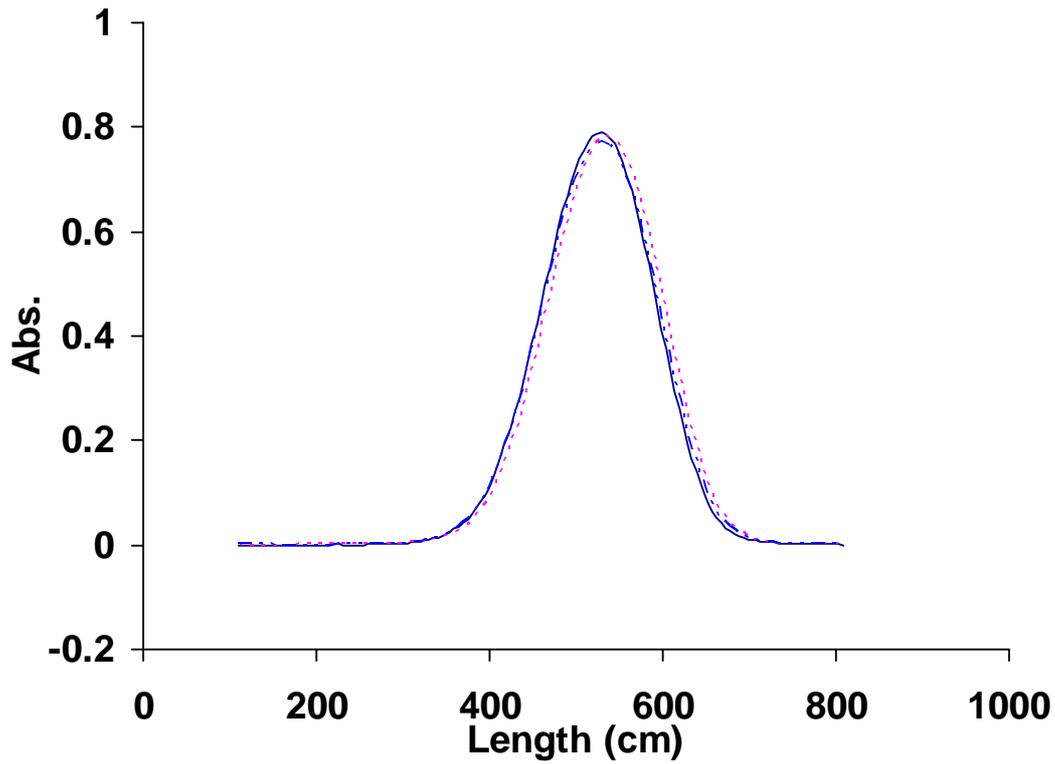


圖 16 實驗再現性之空圖結果

(圖中 —、·····、---- 分別代表以流析時間約 150.2 秒所取得的 3 組空圖波形)

表 2 實驗再現性之空圖各波形指標參數

| 波形指標參數 | | | | Mean | Std. | RSD |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | | | |
| 流析時間 t (s) | 150.208 | 150.676 | 150.408 | 150.431 | 0.235 | 0.16% |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 125.6 | 125.8 | 125.0 | 125.5 | 0.4 | 0.34% |
| 波高 h (Abs) | 0.790 | 0.782 | 0.772 | 0.781 | 0.009 | 1.15% |
| 波峰位置 L_p (cm) | 534.1 | 538.9 | 534.1 | 535.7 | 2.8 | 0.52% |

表 3 曝光時間對照表

| Exposure (%) | time (sec) |
|---------------------|-------------------|
| 100 | 0.003590 |
| 200 | 0.007190 |
| 300 | 0.01079 |
| 400 | 0.01439 |
| 500 | 0.01799 |
| 600 | 0.02159 |
| 700 | 0.02519 |
| 800 | 0.02879 |
| 900 | 0.03239 |
| 1000 | 0.03599 |
| 1100 | 0.03959 |
| 1200 | 0.04319 |
| 1300 | 0.04679 |
| 1400 | 0.05039 |
| 1500 | 0.05399 |
| 1600 | 0.05759 |

第四章 結果與討論(一)－時間效應

4.1 數據處理

本實驗所使用的多通道偵測系統，其偵測器會得到 670 個訊號收集點，並以此 670 個訊號收集點代表全部的偵測點。每次取樣的曝光時間 (exposure time) 為 3.6 ms，對本研究所使用的最高流速實驗條件 18.3 cm/s 來說，每次取樣期間，樣品只會在管路內前進 0.6 mm，對於一個完整波形寬度而言，此值甚小，故可忽略曝光時間對空間波形的影響。

數據處理步驟如下：實驗過程中，每次取樣會記錄 670 個訊號收集點的偵測訊號，由「timeInfo.txt」檔案可以得到每次取樣時間的數據；「result.txt」檔案內含整個系統偵測過程中樣品的吸收訊號，在 670 個訊號收集點內，挑出光線通過最大光徑的訊號偵測位置，將這些偵測位置所測得的吸收訊號分別乘上 3.4(b)節提及的吸收校正因子，以校正樣品之正確吸收值。

在固定的偵測位置，以固定的取樣間隔時間收集偵測訊號，可得到「時間對應吸收值」的圖形，這種隨流析時間收取訊號作圖的圖形稱為時圖(傳統偵測器所得的記錄波形即為時圖)。

將「相同流析時間」但「不同偵測位置」的偵測訊號取出，依據偵測點對應的管路位置作出「位置對吸收值」的圖形，這種在同一時

間獲得全部偵測點的訊號，並以管路位置作圖得到的圖形稱為空圖。

4.2 波形指標參數

4.2.1 基本參數

空圖與時圖波形的指標參數為：(1) 波高：實驗波形的最大訊號值；(2) 波峰位置：即波峰最高點所對應的管路位置，由於空圖與時圖的作圖方式不同，其單位可為長度或時間；(3) 波面積：本實驗採用積分法來估計波形下所涵蓋的波面積，此方法將兩組訊號值以及兩訊號值的時間或距離差距以梯形面積相加 (圖 17)，計算公式為

$$A = \sum \frac{(y_m + y_{m+1}) \times (x_{m+1} - x_m)}{2}$$

其中 y_m 代表第一個訊號值， x_m 為 y_m 對應的位置； y_{m+1} 代表第二個訊號值， x_{m+1} 為 y_{m+1} 對應的位置，若 x_m 與 x_{m+1} 間隔差距越小，則累加結果會越接近真實面積。實驗波形所得的各指標參數與理論公式中所使用的參數，其符號的定義整理於附錄 A。

4.2.2 不對稱因子 (Asymmetry factor)

流動注入分析系統得到的時圖波形通常呈現不對稱，並且有拖尾的現象，可以採用不對稱因子 (見圖 18) 來定量此現象[14]：從波峰頂點做一條垂直線至波峰底部，並且於十分之一波高 ($0.1h$) 作水平線

延伸至波形的左右兩邊，水平線與左半部波形會交於一點，此點與波峰位置的距離定義為 a ；水平線與右半部波形會交於一點，此點與波峰位置的距離定義為 b ，將 b 除以 a 即可得到不對稱因子，即 $A_f = b/a$ ，若 b 大於 a ，所得 A_f 會大於 1，代表圖形呈現拖尾；反之，則代表圖形趨前。由於空圖與時圖的波形左右方向相反，為了方便與時圖作比較，因此空圖波形的不對稱因子計算方式改為 $A_f = a/b$ 。

4.2.3 時間效應因子 (Temporal effect factor) (T_{eff})

由時圖波形結果所得的不對稱因子定義為 A_{ft} (total asymmetry factor)，此數值所表示的波峰不對稱程度為空間效應與時間效應所造成的結果，而空圖的不對稱因子 A_{fs} (spatial asymmetry factor)，其數值所表示的波峰不對稱程度僅由空間效應所造成，因為空時差異的程度不易量化，所以，將時圖不對稱因子的值扣除空圖不對稱因子的值之後所得結果，定義為時間效應因子 T_{eff} [32]，即 $T_{eff} = A_{ft} - A_{fs}$ ，即可由此數值指標性的定義時間效應的表現程度。

4.2.4 分散係數

上述的實驗參數一一求得後，即可藉由空圖波形推算該系統的縱向分散係數 (D^*) (Longitudinal dispersion coefficient)[21]。實驗數據所得的空圖代表樣品在管路內的空間分佈波形，依據理論公式可以計算

樣品在管路內的縱向分散係數[33]，在下文中會介紹如何計算分散係數。

在理想狀態下，樣品區帶在管內的擴張會形成高斯分佈，表示波峰位置 (L_p) 是樣品的質量中心，即為波形的質心位置 (L_m)，而且不對稱因子等於 1。將理想的實驗參數代入波形表示式 (公式 2.1)，當 $L = L_p$ ，指數項會為 1，且 $C(L_p) = h$ ，其中標準偏差項可由公式 2.8 得知，經過整理後可得到計算 D^* 的公式[33]。

$$D^* = \left(\frac{A_L^2}{2\pi h^2} - \sigma_{L0}^2 \right) \times \frac{u}{2L_p} \quad (4.1)$$

4.2.5 求取空間波形質心位置的方法

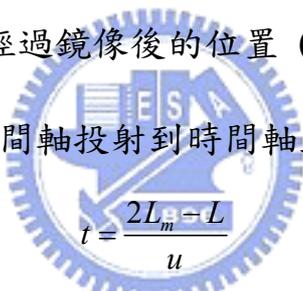
注入樣品量的質量中心即為波形的質心位置，而波形面積 (A_L) 可代表樣品體積，因此實驗所得到的空圖，其一半波形面積所在的位置視為空間波形的質心位置 (L_m) (如圖 19(a))，而波形的波峰位置代表測得最大訊號的位置，因此質心位置並不等於波峰位置。計算方法為由積分法尋找 $1/2 A_L$ 所在的梯形面積區塊，將該梯形區塊的兩偵測位置以內插法去逼近積分面積等於 $1/2 A_L$ 的位置 (如圖 19(b))，此位置即為空間波形的質心位置 (L_m)，質心位置的波高為 (h_m)。

4.3 轉軸與疊圖

若要進一步得知空圖與時圖的差異，可以嘗試將兩張圖疊在一起

比較，然而時圖是在固定的一偵測位置收集訊號，因此空間上較為靠近管路尾端的樣品會先抵達偵測位置並在時圖上先出現，而管路前端的樣品後抵達偵測位置並在時圖上後出現，假設樣品在管路內沒有變化，通過偵測位置後可得到一個左右方向相反，但訊號強度相同的時圖，此時圖即為空圖的「鏡像」，而將空圖轉變成這種時圖的步驟稱為「轉軸」[33]。

要將空圖轉軸首先要定義一個鏡像面，此鏡像面即為時圖的偵測位置(如圖 20)，在本實驗中採用空間波形的質心位置 (L_m) 當作鏡像面，因此管路位置 (L) 經過鏡像後的位置 (L') 為 $L' = L_m - (L - L_m)$ ，再除上流速 u 即可將空間軸投射到時間軸上，整理後的轉軸公式為


$$t = \frac{2L_m - L}{u} \quad (4.2)$$

經由轉軸後，空圖已變成通過固定偵測位置的時圖，再與要比較の時圖畫在同樣的時間座標軸上，即可得到「空時疊圖」。

4.4 數據結果與討論

以濃度 1.00×10^3 mg/L、體積 201 μ L 的樣品，對 2 種不同管徑 (750 μ m、500 μ m) 的管路進行實驗，分別以 6 種線性流速 (1.83 cm/s、3.66 cm/s、7.31 cm/s、10.9 cm/s、14.6 cm/s、18.3 cm/s) 進行操作，實驗數據處理時，分別在 5 個不同的管路位置設定其為偵測點收集隨流析時間而改變的樣品吸收訊號，將所得結果作圖，因此每種流速有 5 組

時圖，並找出空圖波峰位置為此 5 個偵測位置之空圖，所以每種流速的 5 組時圖會有相對應的 5 組空圖。

4.4.1 空圖結果

(a) 波形變化趨勢

圖 21(a) ~ (f) 及圖 22(a) ~ (f) 分別為管徑 750 μm 與 500 μm 在 6 種線性流速 1.83 cm/s、3.66 cm/s、7.31 cm/s、10.9 cm/s、14.6 cm/s、18.3 cm/s 條件下所得的空圖，每一組空圖所獲得的 5 組波形為樣品在流析過程中，由多通道偵測器於 5 個不同流析時間經由瞬間偵測而取得樣品在管路內的空間分佈波形。由實驗結果可觀察，在所有流速條件下，樣品在管內移動的過程中，假設波形面積固定，其波形隨著波峰位置往管路末端移動，樣品的擴張程度會越大，波高會變得越矮。不同線性流速所造成的樣品擴張程度也會不同，當線性流速大時，有利於樣品的混合作用，造成擴張程度大，但是，管柱內徑 500 μm 線性流速為 1.83、3.66、7.31 cm/s 的 3 組空圖，其波高變化並不大，這是因為線性流速小時，雖然樣品在管內與載液混合的時間較長，但分散現象並不明顯，使得樣品的擴散程度低，以致於波高下降的趨勢並不明顯，而管柱內徑 750 μm 線性流速為 1.83、3.66、7.31 cm/s 的 3 組空圖，並無上述現象，主要是因為當線性流速固定時，樣品在大管徑的管柱內流析時間較久，使樣品有較多的時間進行混合，再加上樣品

在大管徑內的擴散程度較大，以致於波高隨著波峰位置往管路末端移動而變矮。因此，線性流速增大，樣品受到分散作用影響很大，導致樣品的擴張程度變大，並且，如果樣品在管柱內的流析時間越久，使得樣品與載液有足夠的時間來充分混合，混合程度越大，樣品的擴張程度也越大。

(b) 面積 (A_L)

各種管徑、流速的空圖波形指標參數整理於表 4~表 15，隨著流析時間增加，取得的空間波形面積有稍微增加的趨勢（見圖 23、24），管柱內徑 750 μm ，其各流速的相對標準偏差約為 0.71%~1.09%；管柱內徑 500 μm ，其各流速的相對標準偏差約在 3.22%~4.18%。

(c) 不對稱因子 (A_f)

比較 2 種管徑的不對稱因子，樣品從管路前端移動到管路後端的空間波形拖尾的程度(見圖 21~22 -空圖)。不同管路位置的不對稱因子雖然略有變動，但都接近於 1，波形大致上呈現對稱的高斯分佈。在較高流速時，波形會呈現趨前的現象，不對稱因子約介於 0.72~0.9 之間，推測原因為樣品與載液的混合程度會受到混合時間與分散效應互相影響，在較高流速，樣品在管內的分散現象很明顯，但是沒有足

夠的混合時間，使得空間分佈波形呈現不對稱。

4.4.2 時圖結果

(a) 波形變化趨勢

圖 25(a) ~ (f) 及圖 26(a) ~ (f) 分別為管徑 750 μm 與 500 μm 在 6 種線性流速 1.83 cm/s、3.66 cm/s、7.31 cm/s、10.9 cm/s、14.6 cm/s、18.3 cm/s 條件下所得的時圖，每一組時圖內分別代表在 5 個不同偵測位置 (偵測位置: 750 μm - 296.5cm、346.1cm、401cm、451cm、510.5cm 500 μm - 328.7cm、402.8cm、470.7cm、528.4cm、609.2cm)，模擬傳統單通道偵測器隨流析時間記錄樣品訊號而得到的波形。由實驗結果可見，當管路越長，樣品到達偵測位置所花的時間越久，導致波峰出現的位置也越慢，再加上流析時間增長使樣品與載液能充分混合，波形會變得越矮越寬。但是，管柱內徑 500 μm 流速為 1.83、3.66、7.31 cm/s 的 3 組時圖，波高下降的趨勢並不明顯，原因已在 4.4.1 節提及。

4.4.3 綜合分析

(a) 不對稱因子 (A_f)

針對各種不同流速的實驗條件來探討，以高流速而言，空圖波形會呈現趨前的現象，而大部分的空間波形從管路前端到後端的空圖不對稱因子都接近於 1，這說明樣品大多以對稱分佈的形式在管路中移

動，而由時圖觀察，任何偵測位置所收集而得的時圖波形皆有拖尾的現象，即便是高流速的實驗中，空圖不對稱因子約介於 0.72~0.9 之間，但是時圖波形依然呈現拖尾，這代表樣品在管內的空間分佈，與傳統偵測器隨流析時間記錄的波形有明顯地差異，這種差異稱之為空時差異(於 1.3 節提及)。此實驗結果符合 Pai 的理論[18]，傳統單通道偵測器只能在固定的偵測位置隨時間擷取樣品訊號，由於樣品在管內的空間分佈狀態隨時間一直在改變，即樣品不斷在管內擴張，因此收集到的訊號其實是樣品的空間波形不斷變化累積的結果，這樣的結果會導致空時差異的產生，亦即所謂時間效應 (temporal effect)。所以，傳統單通道偵測器的記錄波形會產生拖尾是因為時間效應佔很大的比例所致。



(b) 空時疊圖

若要進一步比較空時差異，可以將空圖波形與時圖波形重疊。圖 27 與圖 28 是管柱內徑 750、500 μm ，線性流速為 1.83 cm/s、3.66 cm/s、10.9 cm/s、14.6 cm/s，管路位置 401、402.8cm 之波形疊圖，由疊圖可觀察低流速實驗條件下，空時波形的差異很微小，反觀高流速，空圖與時圖的差異極為明顯。在固定線性流速的條件下，也可觀察到內徑 500 μm 的波形疊圖差異較小，而內徑 750 μm 的空時波形則差異較大，即說明不同管柱內徑與流速會造成空時差異的程度有所不同。

(c) 時間效應因子 (T_{eff})

由空時疊圖可以觀察空時波形的差異，即時間效應的影響程度，為了定量所有實驗條件下，其時間效應的表現程度，在此以時間效應因子 T_{eff} ($T_{eff} = A_{ft} - A_{fs}$) 來表示，在本實驗中，分別對 2 種管柱內徑，以不同流速對時間效應因子做圖(如圖 29)，圖中各管柱內徑指標參數整理於表 16，由實驗結果可觀察，在相同管柱內徑，時間效應隨著流速提高而增大，以及相同的流速條件下，較大的管柱內徑，則時間效應會明顯的增大，綜合而言，流速與管柱內徑二者皆是影響時間效應的因素。



(d) 分散係數 (D^*)

樣品在管路中流動的行為，受到分散作用的影響程度很大，分散作用越大，樣品的擴張程度越明顯，因此，在本實驗中將會計算分散係數，由公式 4.1 可以從空圖中的各波形指標參數來算出分散係數，而分散係數又是流速的函數，所以，在此會討論流速與分散係數之間的相關性(圖 30)，由實驗結果可知，在同一管徑，隨著線性流速的增加，分散係數會變大，而較大的管柱內徑，分散係數也較大，因此，樣品在管內的擴張程度多寡會受到管柱內徑與流速的影響。

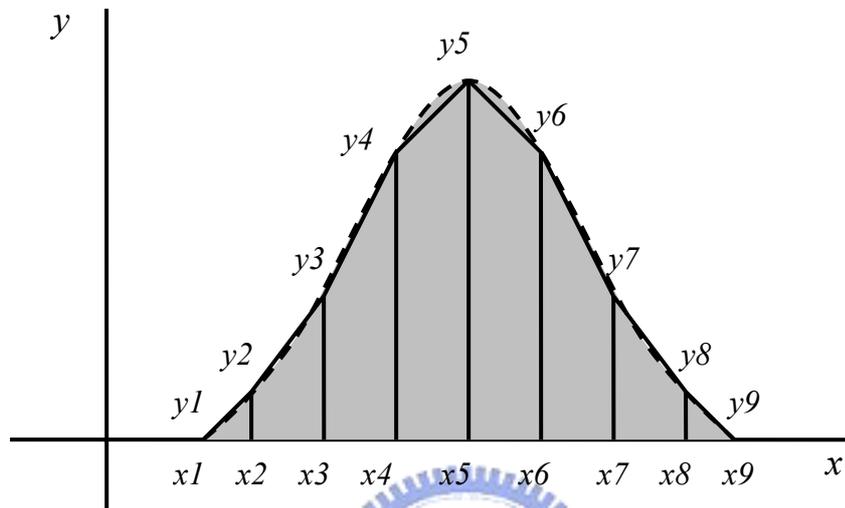


圖 17 積分法求波形面積的示意圖

計算波形下涵蓋的面積，將 (x_m, y_m) 與 (x_{m+1}, y_{m+1}) 所涵蓋的梯形面積算出，再將梯形面積累加即可逼近波形面積，若 x_m 與 x_{m+1} 間隔差距越小，則經由累加得到的面積越接近真實面積。

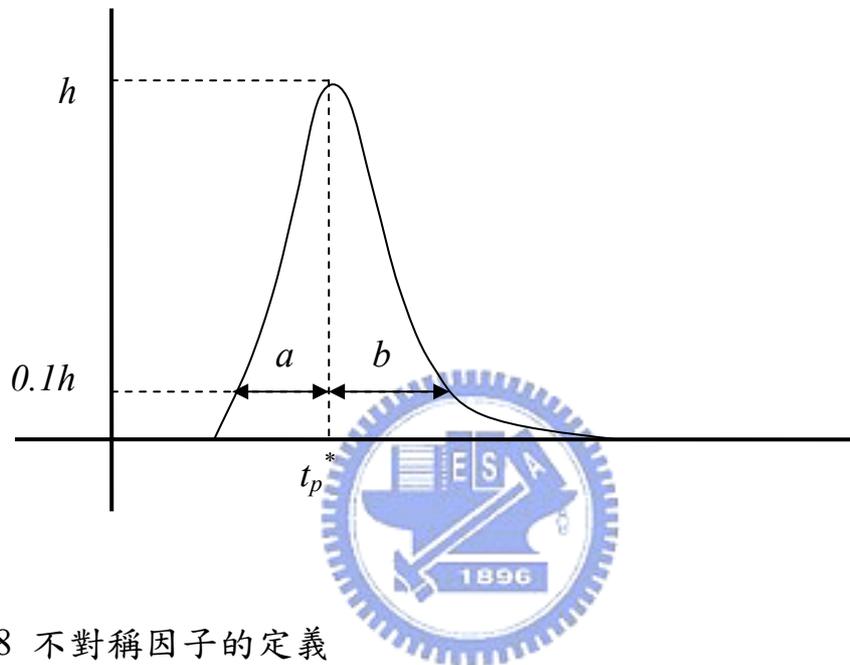
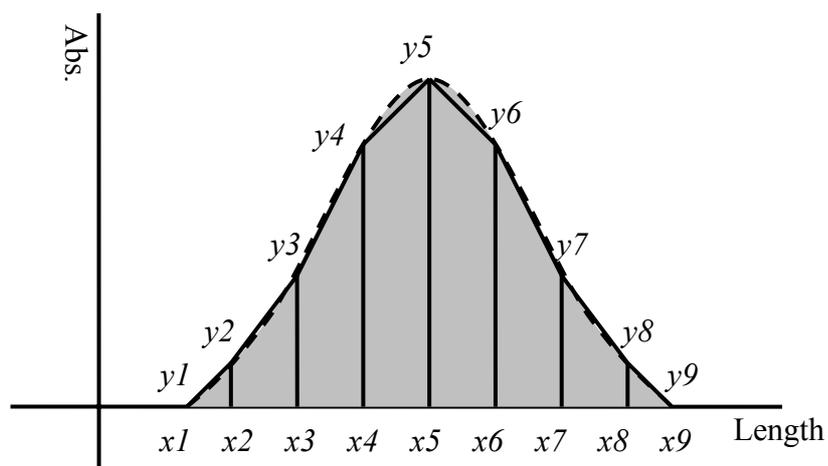


圖 18 不對稱因子的定義

以十分之一的波高位置作水平線，交於波形左半部，其交點與波峰位置的距離為 a ；交於波形右半部，其交點與波峰位置的距離為 b ，不對稱因子即 $A_f = b / a$ 。

(a)



(b)

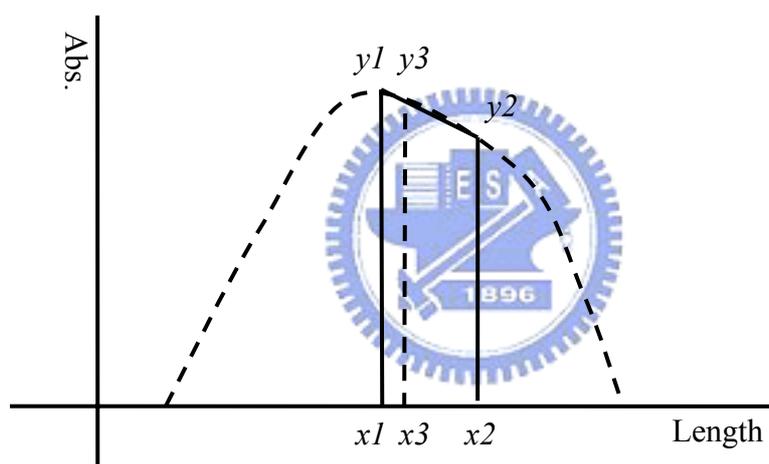


圖 19 空間波形的質心位置

(a) 質心位置的定義：空間波形一半面積所在的位置，由圖可知 (x_1, y_1)

到 (x_5, y_5) 的面積佔全部面積 $((x_1, y_1)$ 到 (x_9, y_9))的一半，因此 x_5 即為質

心位置 (L_m) ， y_5 為質心波高 (h_m) 。

(b) 內插法計算質心位置： (x_1, y_1) 與 (x_2, y_2) 分別為兩偵測位置及記錄的

吸收值， (x_3, y_3) 為內插法計算得到的質心位置與質心波高。

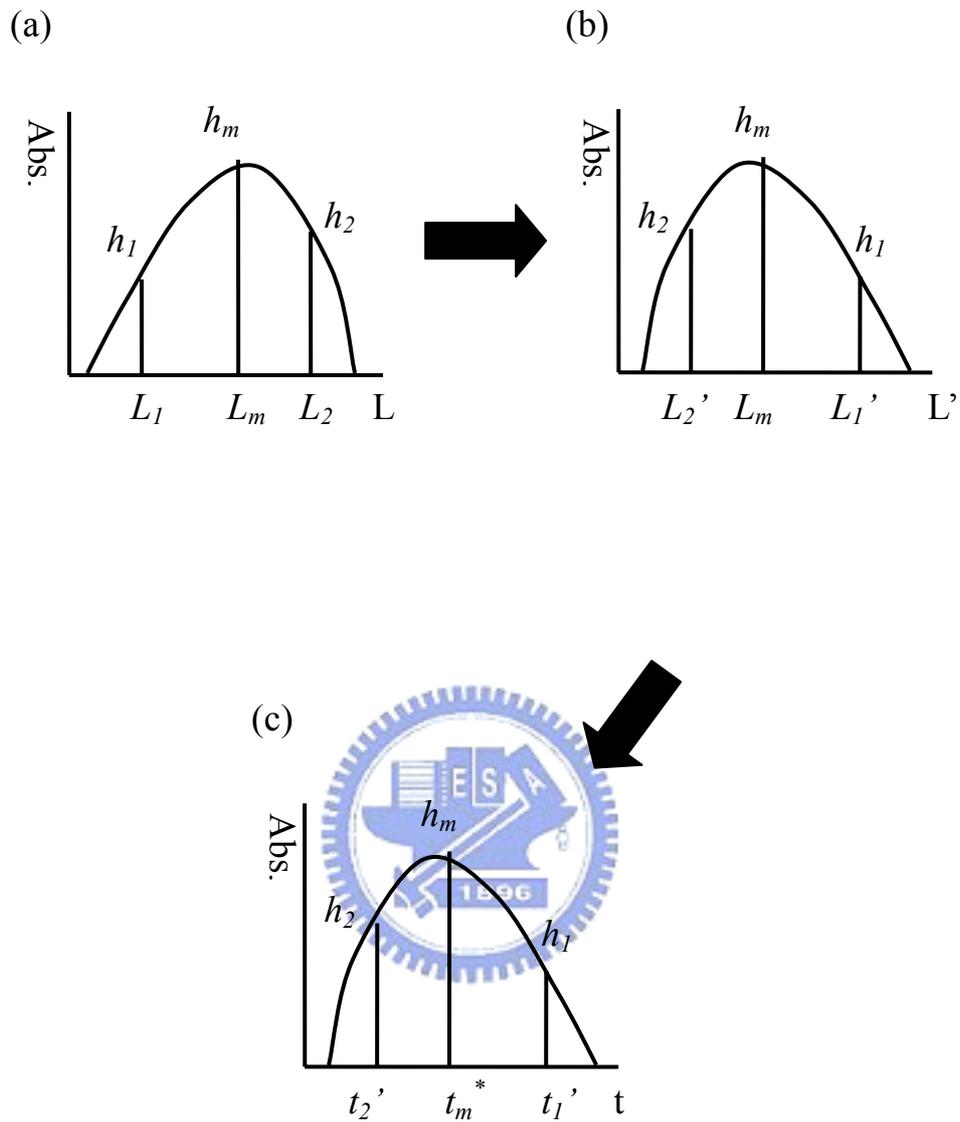
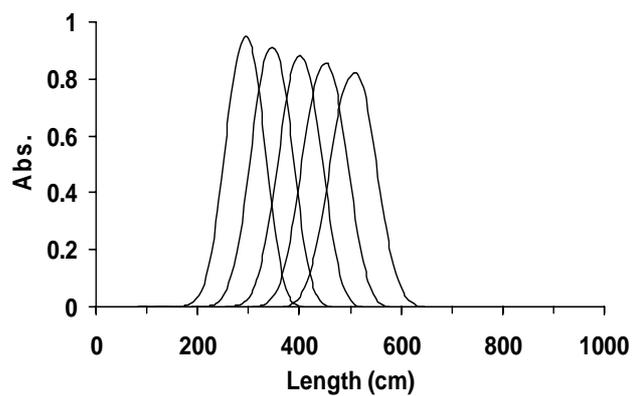


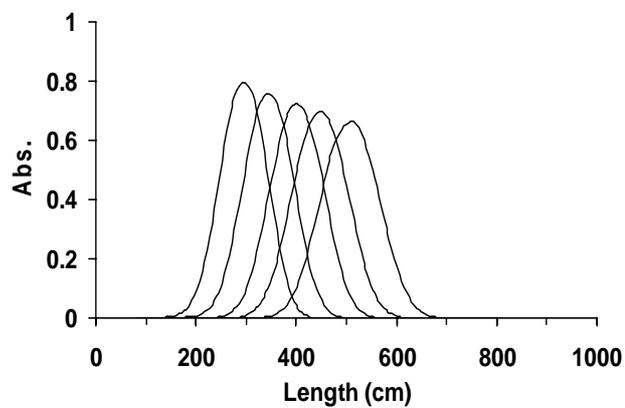
圖 20 轉軸示意圖

(a) 為原始空圖，位置 L_2 與質心 L_m 的距離為 $L_2 - L_m$ ，經過鏡像後(圖 (b))的新位置為 L_2' ，與質心的距離和鏡像前一樣，所以 $L_2' = L_m - (L_2 - L_m)$ ，再除上流速 u 即可得到時圖(圖(c))。

(a)



(b)



(c)

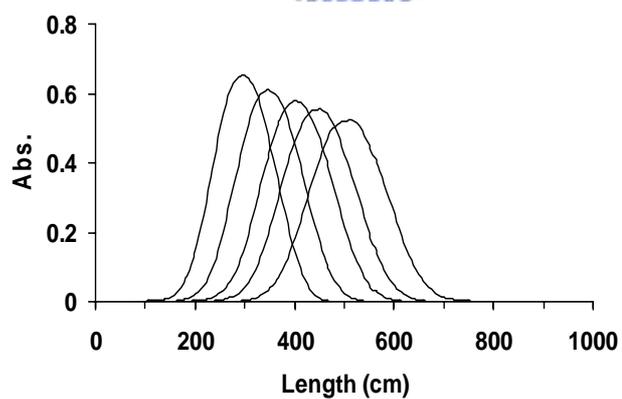
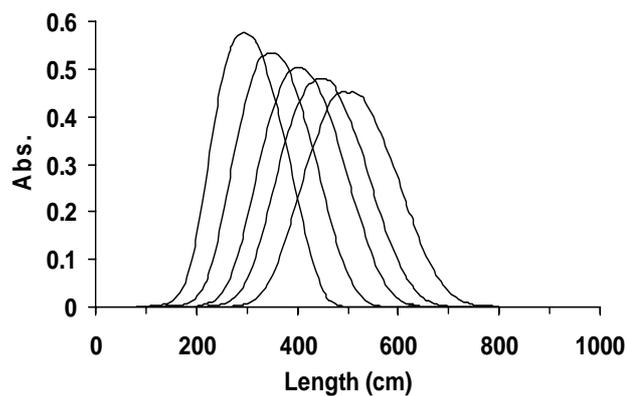


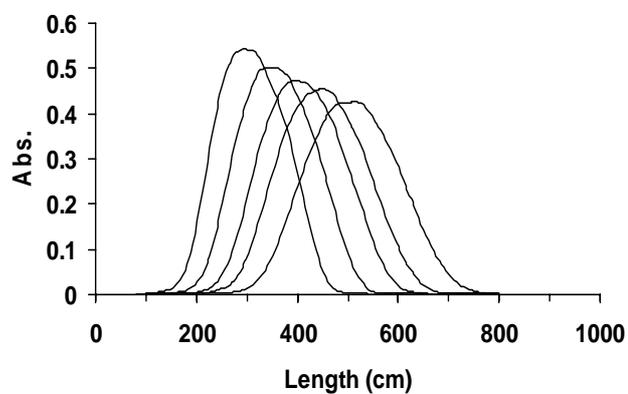
圖 21 管徑 750 μm 不同流速的空圖

不同流速的空圖 (a) 1.83 cm/s ; (b) 3.66 cm/s ; (c) 7.31 cm/s

(d)



(e)



(f)

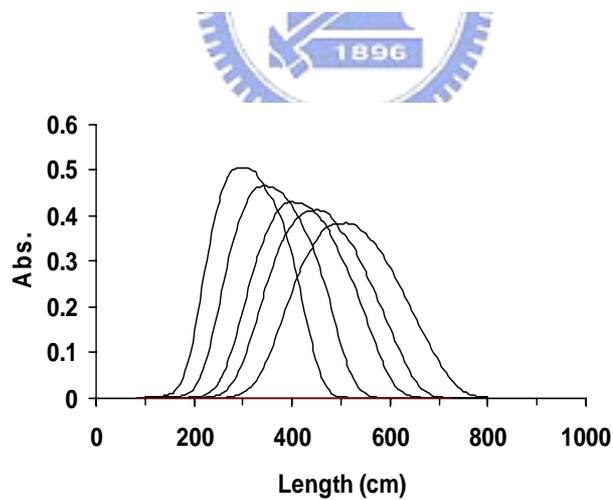
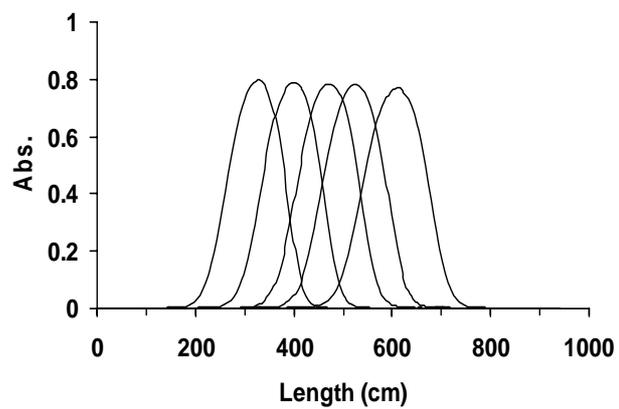


圖 21 管徑 $750\ \mu\text{m}$ 不同流速的空圖 (續)

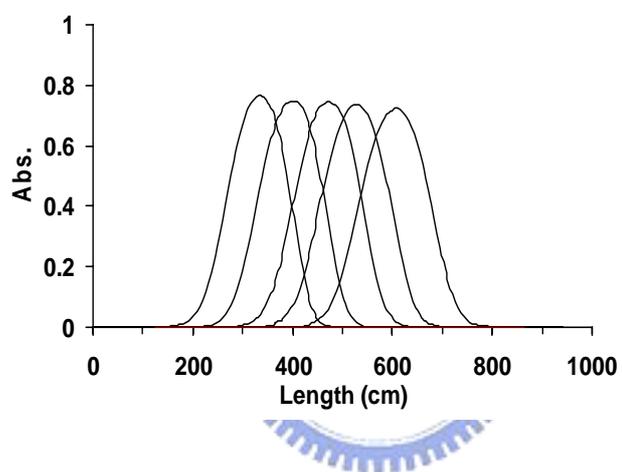
不同流速的空圖 (d) $10.9\ \text{cm/s}$; (e) $14.6\ \text{cm/s}$; (f) $18.3\ \text{cm/s}$

每一組空圖從左到右有 5 個波形，分別代表在該線性流速下，由多通道偵測系統在不同流析時間取得樣品在管內的空間分佈波形。

(a)



(b)



(c)

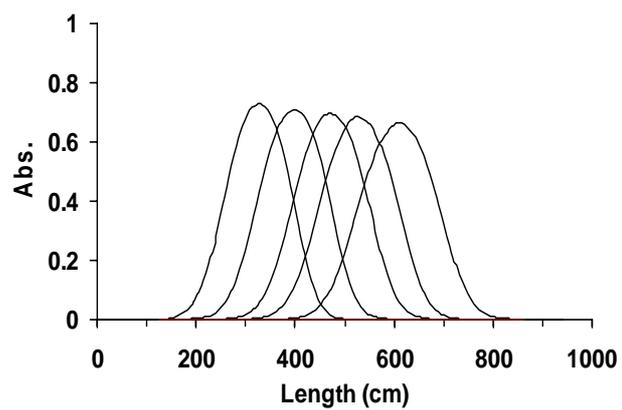
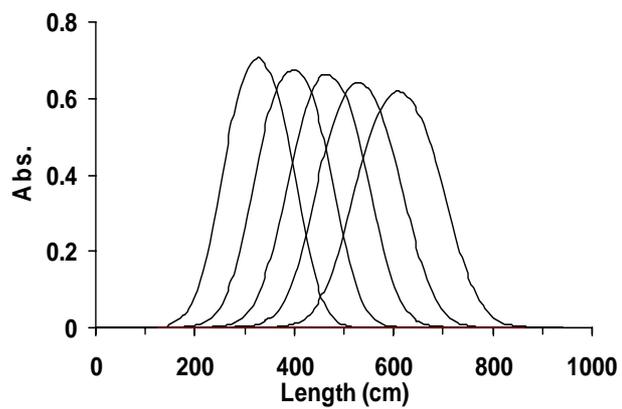


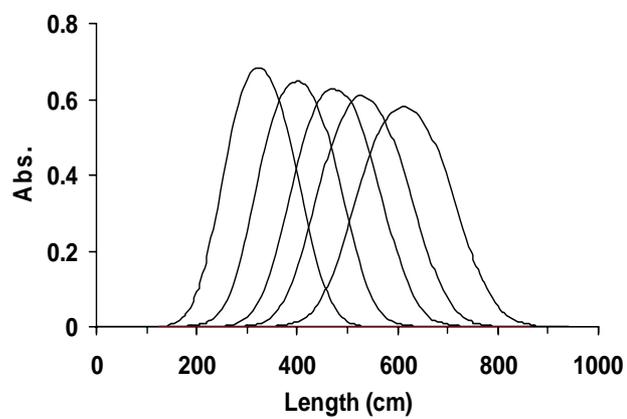
圖 22 管徑 500 μm 不同流速的空圖

不同流速的空圖 (a) 1.83 cm/s ; (b) 3.66 cm/s ; (c) 7.31 cm/s

(d)



(e)



(f)

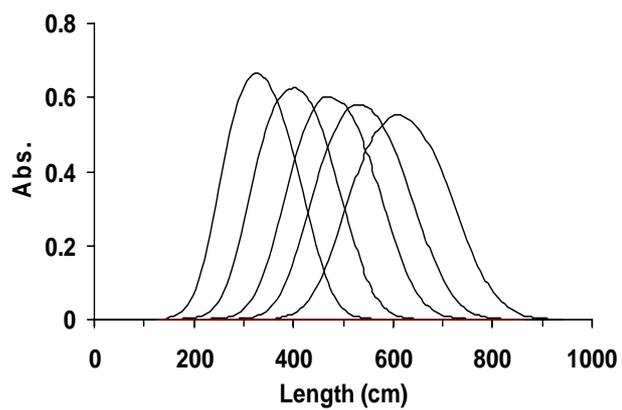


圖 22 管徑 500 μm 不同流速的空圖 (續)

不同流速的空圖 (d) 10.9 cm/s ; (e) 14.6 cm/s ; (f) 18.3 cm/s

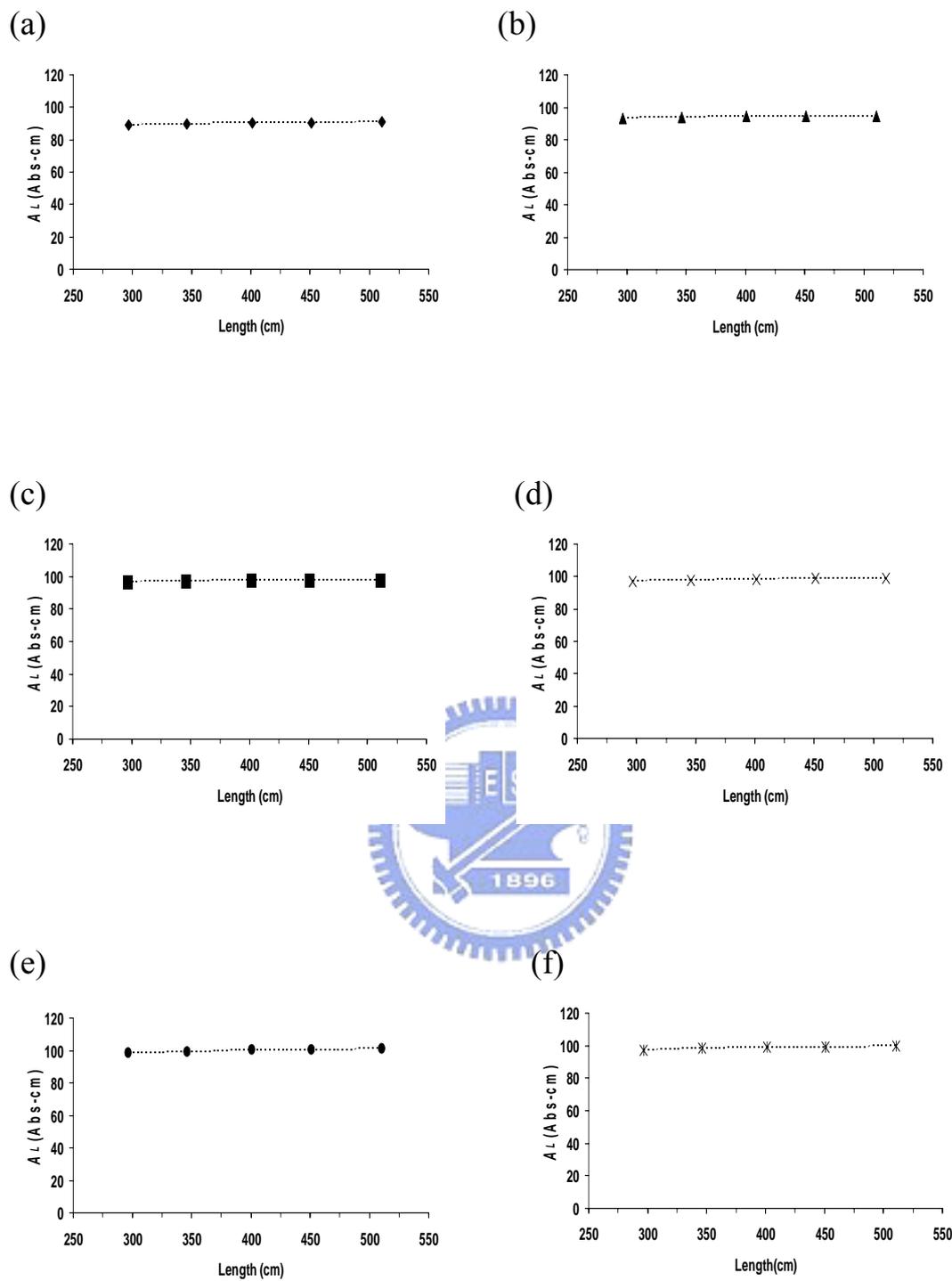


圖 23 管徑 $750 \mu\text{m}$ 五個管路位置的波形面積圖

(a) 1.83cm/s (b) 3.66cm/s (c) 7.31cm/s (d) 10.9cm/s (e) 14.6cm/s
 (f) 18.3cm/s

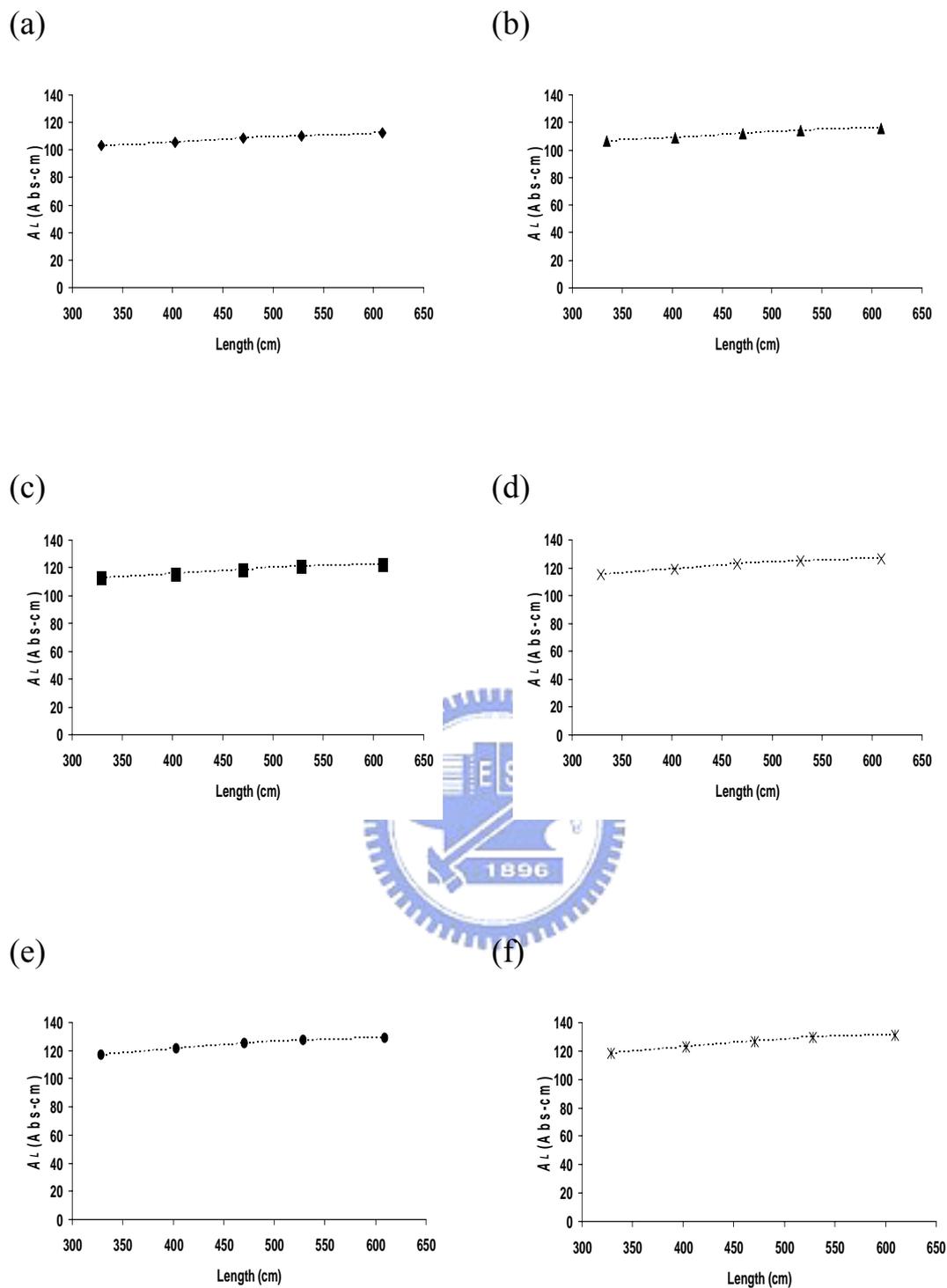
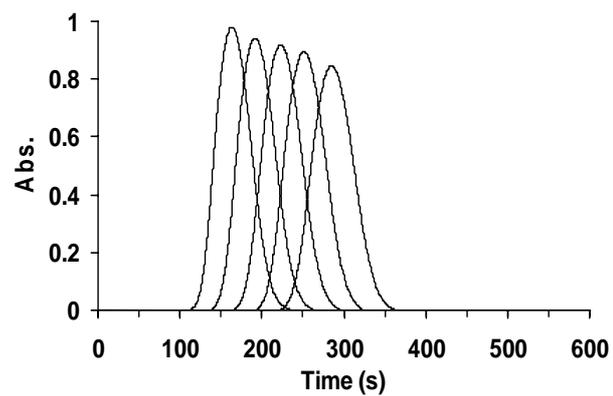


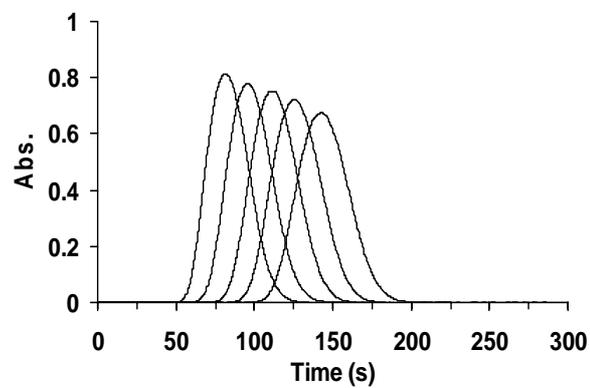
圖 24 管徑 500 μm 五個管路位置的波形面積圖

(a) 1.83cm/s (b) 3.66cm/s (c) 7.31cm/s (d) 10.9cm/s (e) 14.6cm/s
 (f) 18.3cm/s

(a)



(b)



(c)

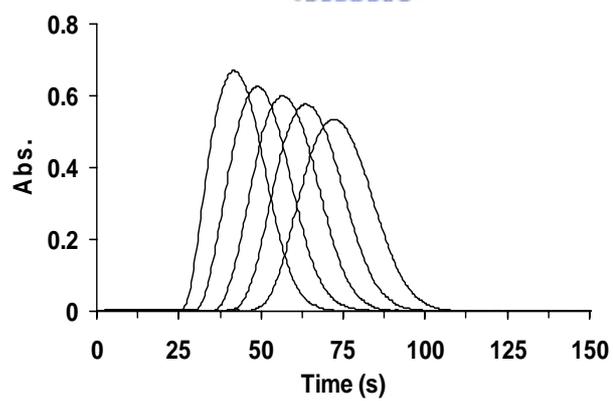
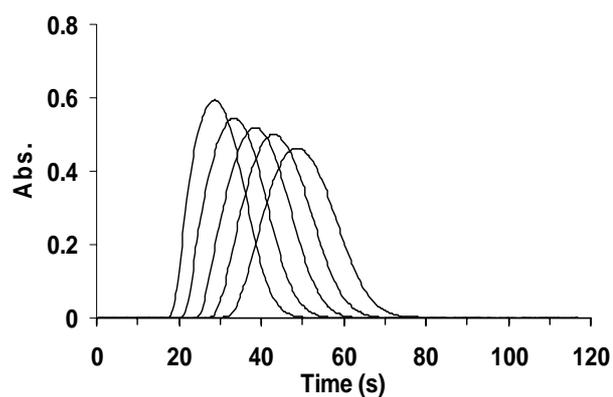


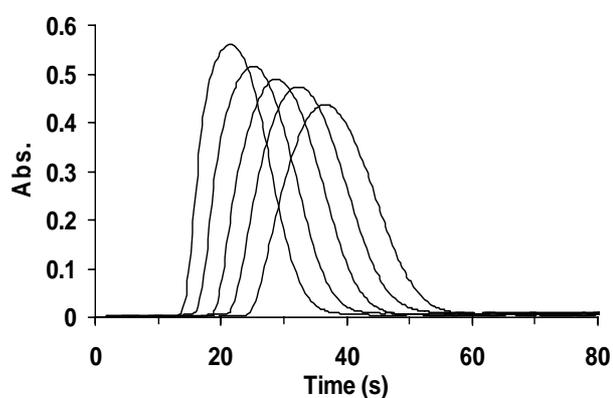
圖 25 管徑 750 μm 不同流速的時圖

不同流速的時圖 (a) 1.83 cm/s ; (b) 3.66 cm/s ; (c) 7.31 cm/s

(d)



(e)



(f)

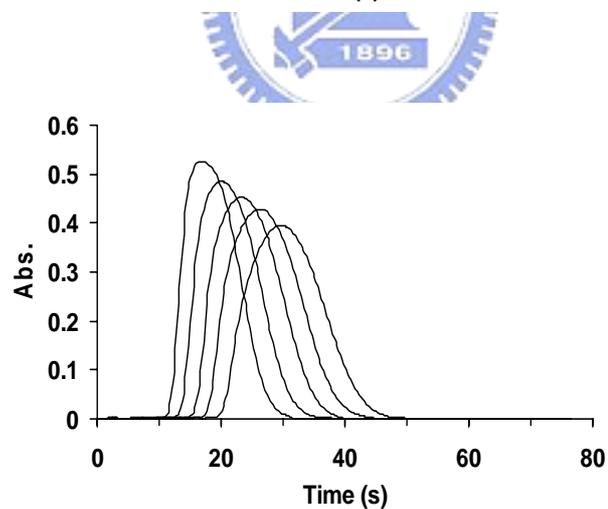
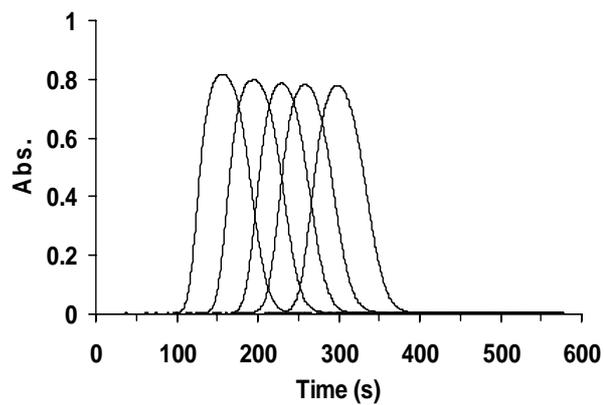


圖 25 管徑 $750\ \mu\text{m}$ 不同流速的時圖 (續)

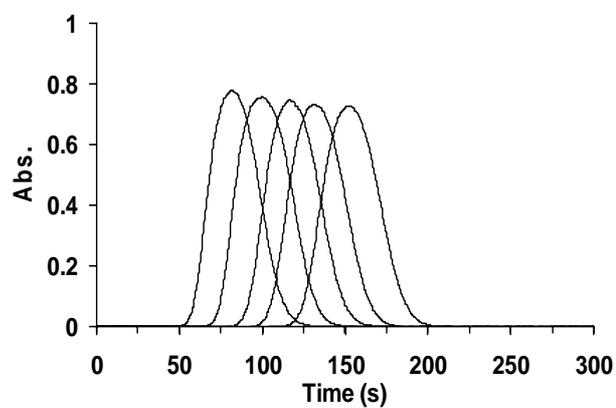
不同流速的時圖 (d) $10.9\ \text{cm/s}$; (e) $14.6\ \text{cm/s}$; (f) $18.3\ \text{cm/s}$

每一張時圖內從左到右有 5 個波形，分別代表在該線性流速下，以多通道偵測器在不同偵測位置隨時間取得的記錄波形。

(a)



(b)



(c)

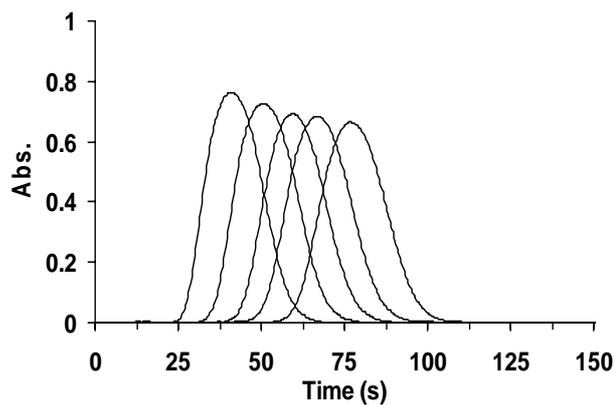
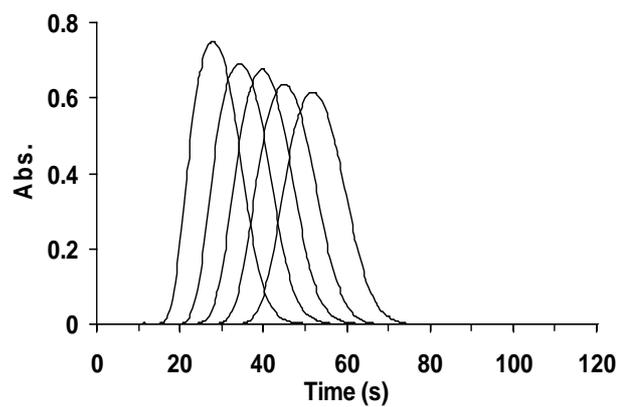


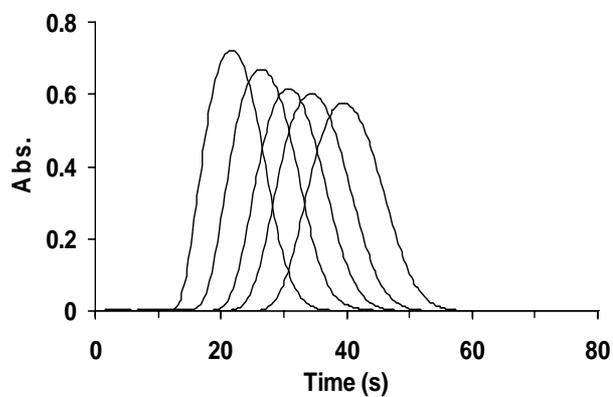
圖 26 管徑 500 μm 不同流速的時圖

不同流速的時圖 (a) 1.83 cm/s ; (b) 3.66 cm/s ; (c) 7.31 cm/s

(d)



(e)



(f)

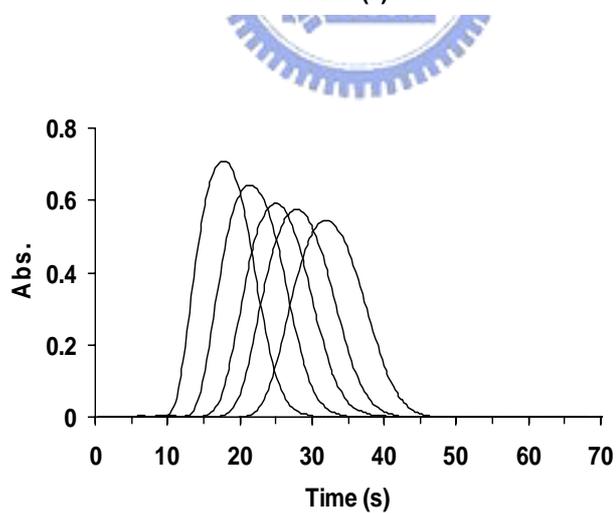


圖 26 管徑 500 μm 不同流速的時圖 (續)

不同流速的時圖 (d) 10.9 cm/s ; (e) 14.6 cm/s ; (f) 18.3 cm/s

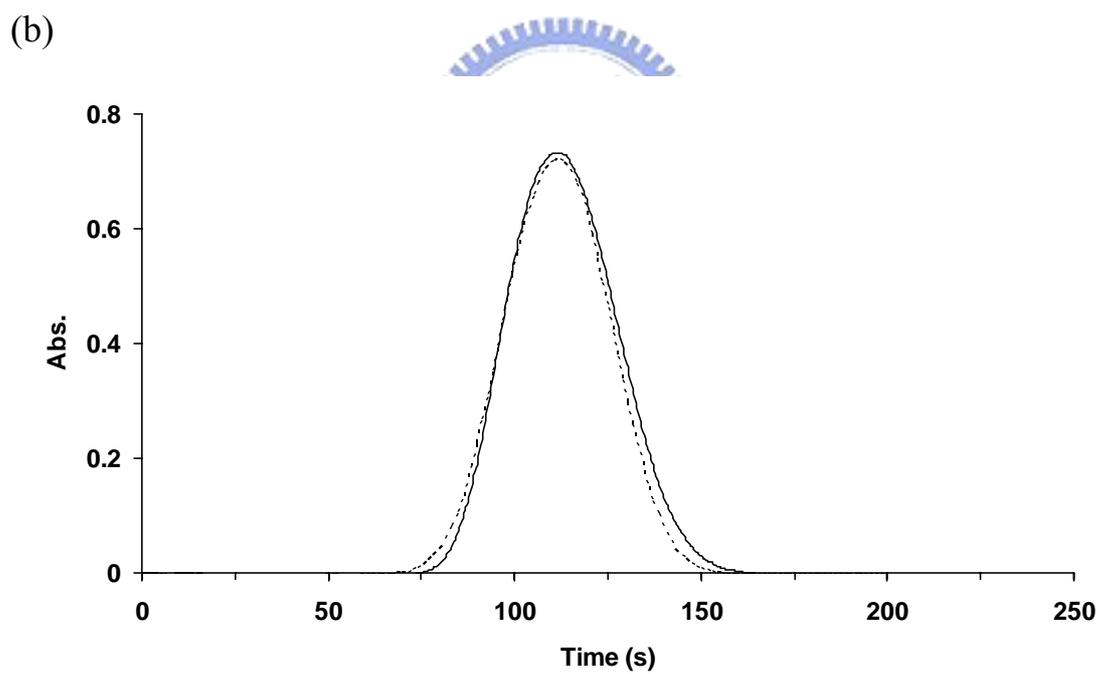
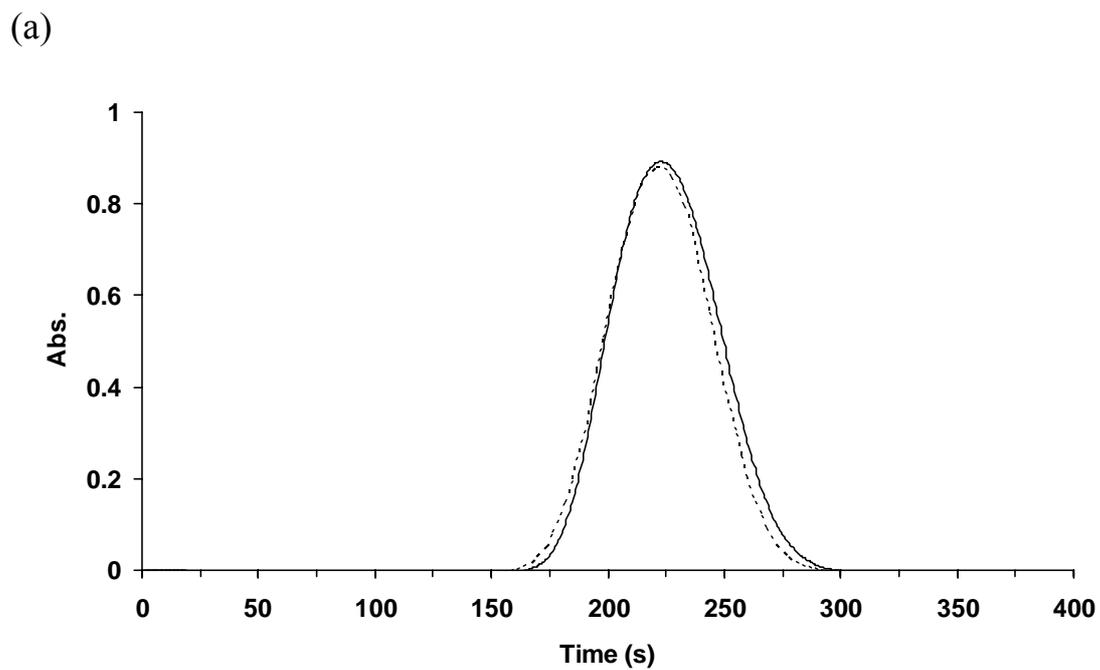
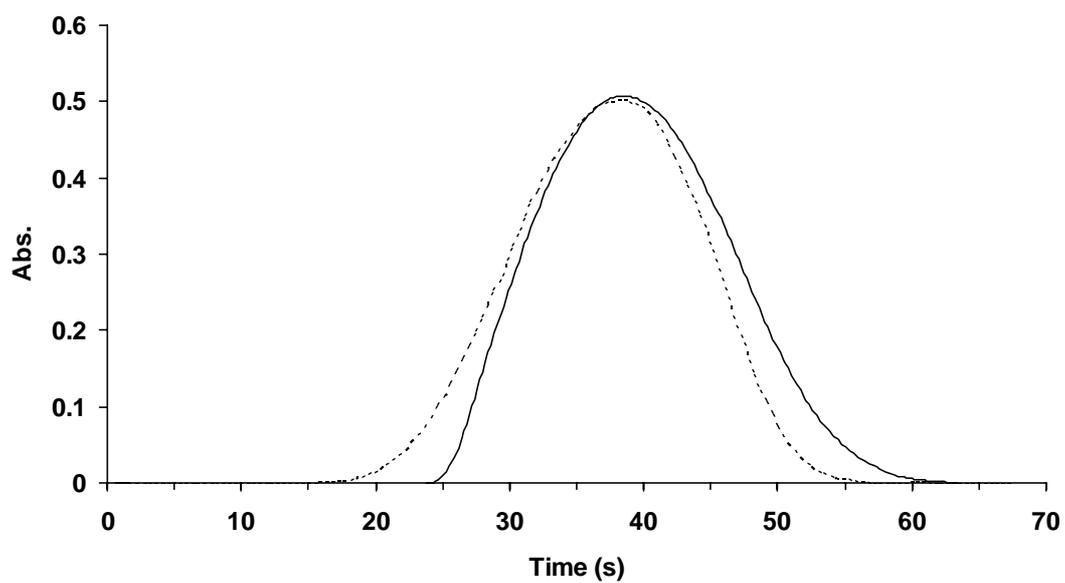


圖 27 內徑 750 μm 空時疊圖

虛線：空圖；實線：時圖；管路位置 401 cm (a) 流速 1.83cm/s 波形

疊圖；(b) 流速 3.66cm/s 波形疊圖

(c)



(d)

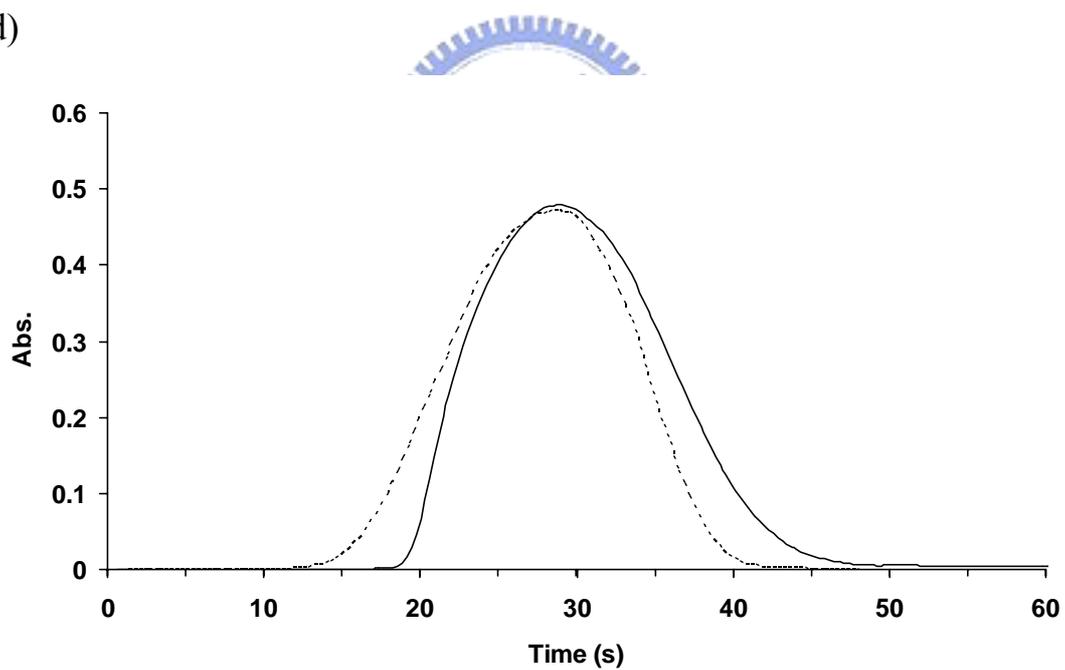


圖 27 內徑 750 μm 空時疊圖(續)

虛線：空圖；實線：時圖；管路位置 401 cm (c) 流速 10.9cm/s 波形

疊圖；(d) 流速 14.6cm/s 波形疊圖

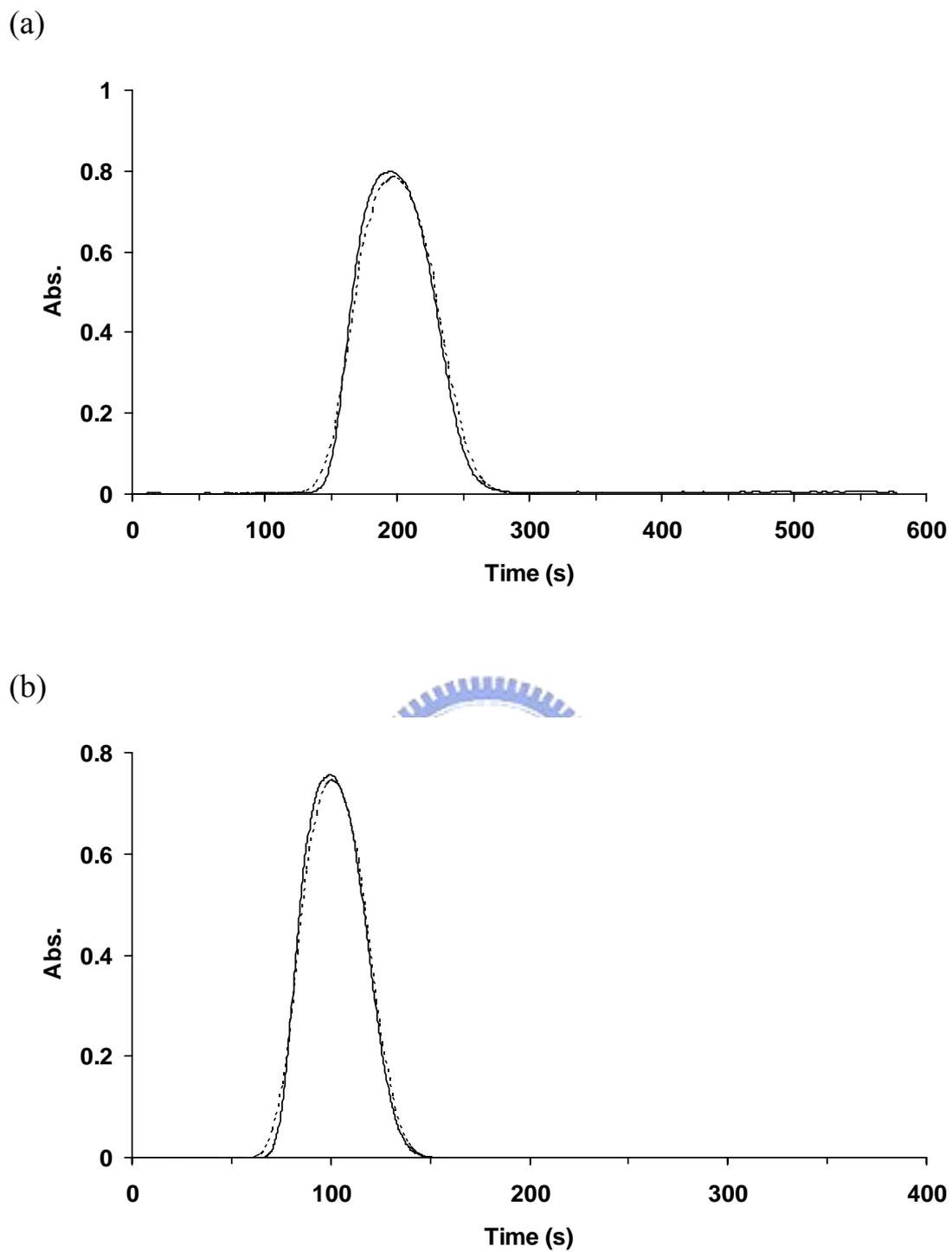
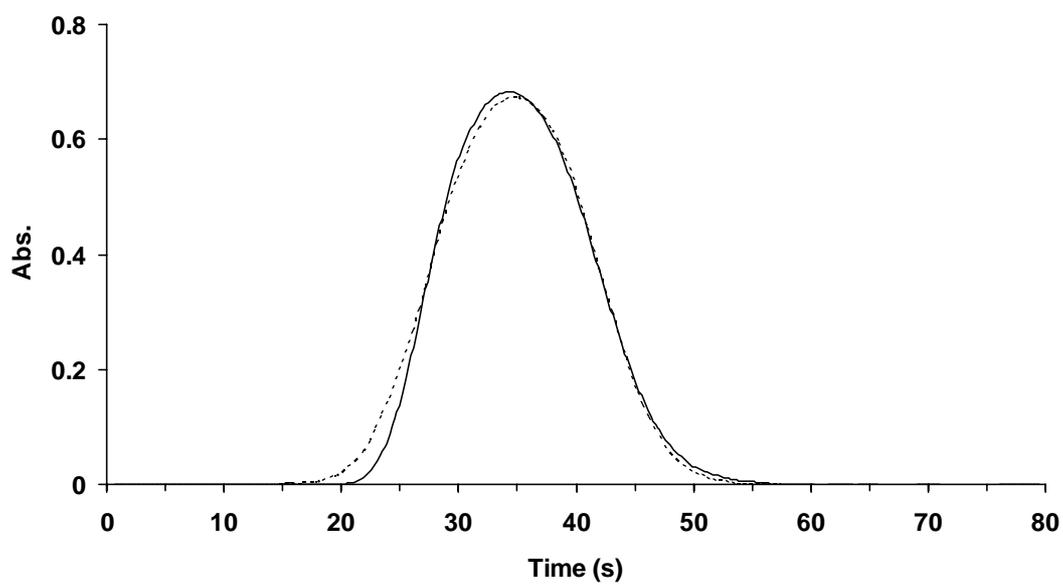


圖 28 內徑 500 μm 空時疊圖

虛線：空圖；實線：時圖；管路位置 402.8 cm (a) 流速 1.83cm/s 波形

疊圖；(b) 流速 3.66cm/s 波形疊圖

(c)



(d)

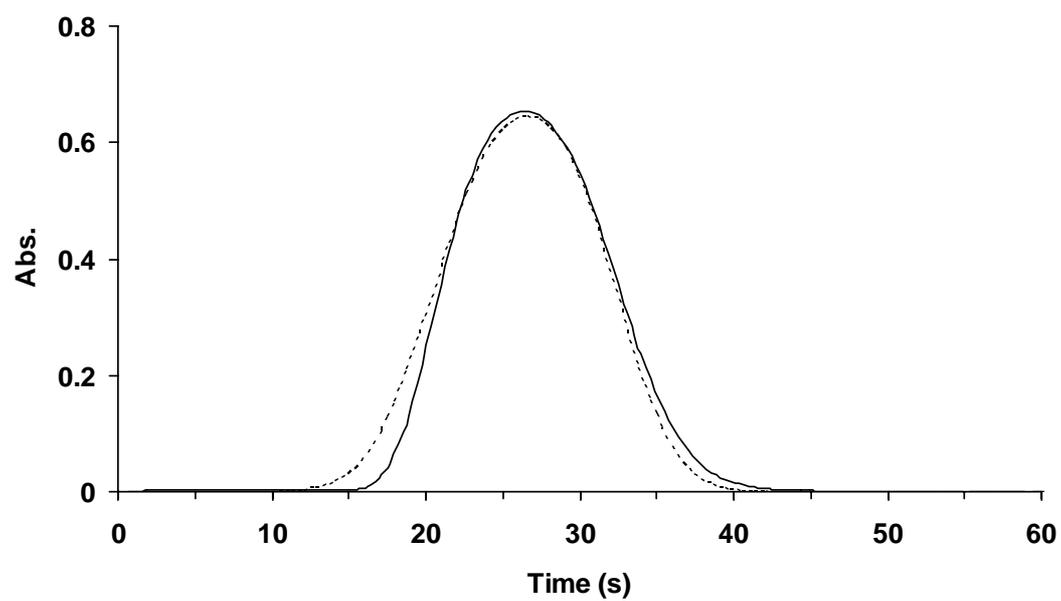


圖 28 內徑 500 μm 空時疊圖(續)

虛線：空圖；實線：時圖；管路位置 402.8 cm (c) 流速 10.9cm/s 波形

疊圖；(d) 流速 14.6cm/s 波形疊圖

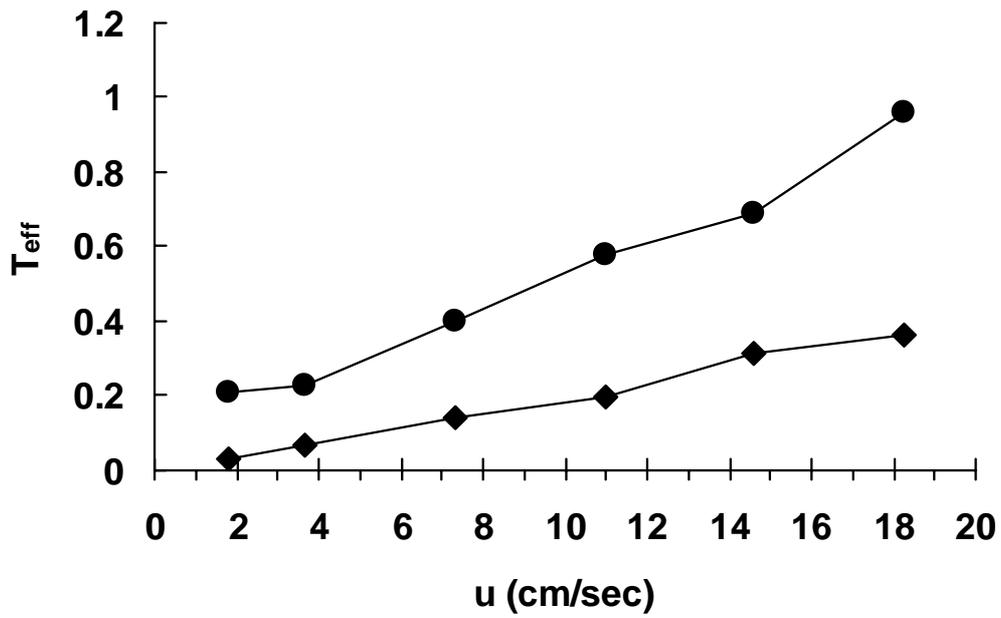


圖 29 流速對時間效應因子關係圖

$T_{eff} = A_{ft} - A_{fs}$; 圖上符號 ●, ◆ 分別表示管柱內徑: 750、500 μm

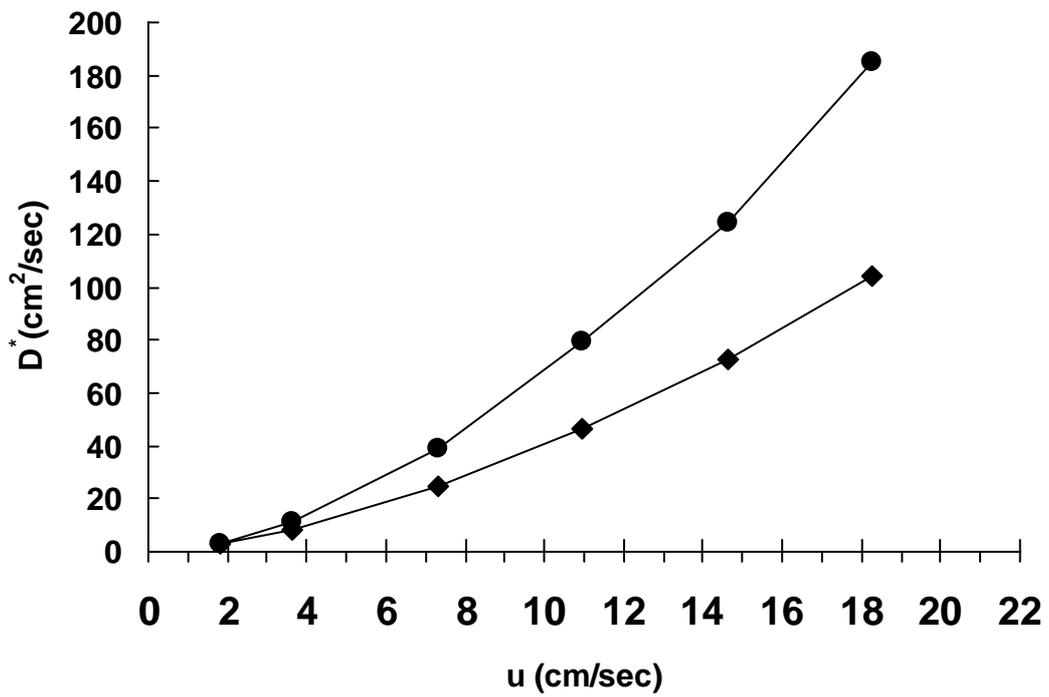


圖 30 流速對分散係數關係圖

圖上符號 ●, ◆ 分別表示管柱內徑: 750、500 μ m

(750 μ m: 波峰位置 401 cm 500 μ m: 波峰位置 402.8 cm 之空圖波形

所計算出的分散係數)

以下表 4~ 表 9 波形編號 1、2、3、4、5 分別代表波峰位置 296.5cm、346.1cm、401cm、451cm、510.5cm 的空圖波形指標參數

表 4 內徑 750 μ m, 流速 1.83cm/s 的空圖波形指標參數

| | | | | | |
|--------------------------|-------------|------|------|------|------|
| 管柱內徑 | 750 μ m | | | | |
| 流速 u | 1.83cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 88.7 | 89.6 | 90.4 | 90.6 | 90.8 |
| D (cm ² /s) | 3.35 | 3.25 | 3.09 | 2.99 | 2.92 |
| 不對稱因子 A_f | 1.13 | 1.06 | 1.03 | 1.04 | 1.12 |

表 5 內徑 750 μ m, 流速 3.66cm/s 的空圖波形指標參數

| | | | | | |
|--------------------------|-------------|------|------|------|------|
| 管柱內徑 | 750 μ m | | | | |
| 流速 u | 3.66cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 93.0 | 93.7 | 94.3 | 94.6 | 94.6 |
| D (cm ² /s) | 11.5 | 11.3 | 10.9 | 10.7 | 10.5 |
| 不對稱因子 A_f | 1.06 | 1.04 | 1.00 | 1.06 | 1.05 |

表 6 內徑 750 μ m, 流速 7.31cm/s 的空圖波形指標參數

| | | | | | |
|--------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 管柱內徑 | 750 μ m | | | | |
| 流速 u | 7.31cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 96.3 | 96.9 | 97.7 | 97.9 | 97.8 |
| D (cm ² /s) | 39.1 | 39.2 | 38.6 | 37.7 | 37.6 |
| 不對稱因子 A_f | 0.938 | 0.911 | 0.910 | 0.997 | 0.997 |

表 7 內徑 750 μm , 流速 10.9cm/s 的空圖波形指標參數

| | | | | | |
|--------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| 管柱內徑 | 750 μm | | | | |
| 流速 u | 10.9cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 96.7 | 97.7 | 98.4 | 98.6 | 98.9 |
| D (cm^2/s) | 77.4 | 79.5 | 79.0 | 77.7 | 78.5 |
| 不對稱因子 A_f | 0.805 | 0.791 | 0.804 | 0.893 | 0.954 |

表 8 內徑 750 μm , 流速 14.6cm/s 的空圖波形指標參數

| | | | | | |
|--------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| 管柱內徑 | 750 μm | | | | |
| 流速 u | 14.6cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 98.1 | 99.2 | 100 | 100 | 100 |
| D (cm^2/s) | 121 | 124 | 124 | 121 | 123 |
| 不對稱因子 A_f | 0.778 | 0.778 | 0.831 | 0.934 | 0.952 |

表 9 內徑 750 μm , 流速 18.3cm/s 的空圖波形指標參數

| | | | | | |
|--------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| 管柱內徑 | 750 μm | | | | |
| 流速 u | 18.3cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 97.0 | 98.2 | 99.0 | 99.4 | 99.7 |
| D (cm^2/s) | 170 | 179 | 185 | 181 | 186 |
| 不對稱因子 A_f | 0.724 | 0.747 | 0.729 | 0.846 | 0.852 |

以下表 10 ~ 表 15 波形編號 1、2、3、4、5 分別代表波峰位置 328.7cm、402.8cm、470.7cm、528.4cm、609.2cm 的空圖波形指標參數

表 10 內徑 500 μ m, 流速 1.83cm/s 的空圖波形指標參數

| 管柱內徑 | 500 μ m | | | | |
|--------------------------|-------------|------|------|------|------|
| 流速 u | 1.83cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 103 | 106 | 109 | 110 | 112 |
| D (cm ² /s) | 3.06 | 2.96 | 2.89 | 2.74 | 2.72 |
| 不對稱因子 A_f | 1.24 | 1.24 | 1.09 | 1.17 | 1.12 |

表 11 內徑 500 μ m, 流速 3.66cm/s 的空圖波形指標參數

| 管柱內徑 | 500 μ m | | | | |
|--------------------------|-------------|------|------|------|------|
| 流速 u | 3.66cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 107 | 109 | 112 | 114 | 116 |
| D (cm ² /s) | 8.42 | 8.27 | 7.93 | 7.69 | 7.55 |
| 不對稱因子 A_f | 1.16 | 1.21 | 1.09 | 1.10 | 1.12 |

表 12 內徑 500 μ m, 流速 7.31cm/s 的空圖波形指標參數

| 管柱內徑 | 500 μ m | | | | |
|--------------------------|-------------|------|------|------|------|
| 流速 u | 7.31cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 112 | 116 | 119 | 121 | 123 |
| D (cm ² /s) | 24.5 | 24.5 | 23.9 | 23.3 | 23.2 |
| 不對稱因子 A_f | 1.10 | 1.14 | 1.01 | 1.03 | 1.03 |

表 13 內徑 500 μm , 流速 10.9cm/s 的空圖波形指標參數

| | | | | | |
|--------------------------------|-------------------|------|-------|-------|-------|
| 管柱內徑 | 500 μm | | | | |
| 流速 u | 10.9cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 115 | 119 | 122 | 125 | 127 |
| D (cm^2/s) | 44.3 | 46.4 | 45.5 | 45.9 | 46.0 |
| 不對稱因子 A_f | 1.03 | 1.09 | 0.955 | 0.946 | 0.971 |

表 14 內徑 500 μm , 流速 14.6cm/s 的空圖波形指標參數

| | | | | | |
|--------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| 管柱內徑 | 500 μm | | | | |
| 流速 u | 14.6cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 117 | 121 | 125 | 127 | 129 |
| D (cm^2/s) | 67.9 | 72.8 | 73.9 | 74.0 | 75.7 |
| 不對稱因子 A_f | 0.981 | 0.959 | 0.877 | 0.887 | 0.893 |

表 15 內徑 500 μm , 流速 18.3cm/s 的空圖波形指標參數

| | | | | | |
|--------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| 管柱內徑 | 500 μm | | | | |
| 流速 u | 18.3cm/s | | | | |
| | 波形編號 | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 面積 A_L (Abs-cm) | 118 | 123 | 127 | 129 | 131 |
| D (cm^2/s) | 95.5 | 104 | 107 | 109 | 111 |
| 不對稱因子 A_f | 0.857 | 0.908 | 0.827 | 0.816 | 0.869 |

表 16 二種管柱內徑相關指標參數

| | | | | | | |
|------------------|-------------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 管柱內徑 | 750 μ m | | | | | |
| 偵測位置 | 401cm | | | | | |
| 流速(cm/s) | 1.83 | 3.66 | 7.31 | 10.9 | 14.6 | 18.3 |
| 空圖不對稱因子 | 1.03 | 1.00 | 0.910 | 0.804 | 0.831 | 0.729 |
| 時圖不對稱因子 | 1.24 | 1.23 | 1.31 | 1.38 | 1.52 | 1.69 |
| 時間效應因子 T_{eff} | 0.210 | 0.230 | 0.400 | 0.576 | 0.689 | 0.961 |
| 管柱內徑 | 500 μ m | | | | | |
| 偵測位置 | 402.8cm | | | | | |
| 流速(cm/s) | 1.827 | 3.655 | 7.309 | 10.964 | 14.619 | 18.273 |
| 空圖不對稱因子 | 1.24 | 1.21 | 1.14 | 1.09 | 0.959 | 0.908 |
| 時圖不對稱因子 | 1.27 | 1.28 | 1.28 | 1.29 | 1.27 | 1.27 |
| 時間效應因子 T_{eff} | 0.0300 | 0.0700 | 0.140 | 0.200 | 0.311 | 0.362 |

第五章 結果與討論(二)－實驗波形與高斯模擬波形的差異

傳統單通道偵測器與多通道偵測器的差別在於單通道偵測器皆固定在單一位置，樣品在管內流過固定的管路長度而到達偵測位置，偵測器便開始收集樣品訊號，得到一組訊號記錄波形，而多通道偵測器的偵測點多達 670 個訊號收集點，每一個偵測點皆對應到不同的管路位置，以致於樣品在管內移動的過程中，可以同時獲得多組不同偵測位置所收集的樣品訊號波形。

上個章節已探討造成流動訊號產生波形拖尾現象的原因，主要是時間效應所造成，本章節以多通道偵測系統能同時獲得多組數據的優勢，進一步探討樣品在管內由前端移動到後端的過程中，時間效應對於波形拖尾的影響程度，並且，分析記錄波形與相對應的模擬高斯波形間的差異。

5.1 時間效應對於波形不對稱性的影響程度

根據 Pai 的文獻[18]，其內容描述訊號波形呈現不對稱的主要原因為時間效應所造成，因此，定義參數($A_f - 1$)表示時間效應的貢獻程度 (temporal contribution)，即代表隨流析時間記錄所得的訊號波形 (即時圖)與對稱分佈的波形之間的差異，並且以參數 $A_f - 1$ 與 t_p^*/W_i 做出關係圖，其中 t_p^* 代表時圖波形的波峰位置， $W_i =$ 樣品體積(V_s , mL)/

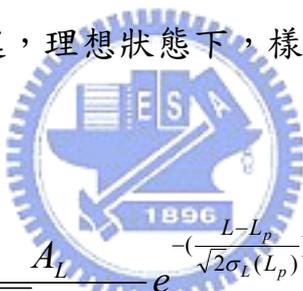
幫浦流量(u , mL/s), W_i 為樣品的起始寬度, 探討樣品在管內流動的過程中, 時間效應影響波形拖尾的程度。

5.2 模擬高斯波形

為了進一步證實當時時間效應的貢獻程度越微小, 實驗所得的記錄波形(即時圖)會越接近高斯波形, 我們必須模擬出實驗波形所對應的高斯波形, 以比較實驗波形與高斯波形的差異。

5.2.1 模擬步驟

在 2.2 節已詳細描述, 理想狀態下, 樣品濃度分佈可用高斯方程式來呈現, 如下所示:


$$C(L) = \frac{A_L}{\sqrt{2\pi}\sigma_L(L_p)} e^{-\frac{(L-L_p)^2}{2\sigma_L(L_p)^2}} \quad (5.1)$$

將此方程式的各項參數除上流速, 單位由長度軸改為時間軸, 可以得到一條投射在時間軸上的高斯波形方程式。

$$C(t) = \frac{A_t}{\sqrt{2\pi}\sigma_t(t_p)} e^{-\frac{(t-t_p)^2}{2\sigma_t(t_p)^2}} \quad (5.2)$$

將實驗波形的各項波形指標參數代入公式 5.2, 即可得到高斯模擬波形。上式中的 A_t 、 t_p 分別為波形面積與波峰位置, 這二項參數可從實驗波形直接得到, 而 σ_t 代表樣品的標準偏差, 為了得到與實驗波形相

對應的高斯曲線，必須找出高斯曲線的 σ_t ，其計算方法如下：

根據公式 5.2 可以得到樣品濃度的吸收訊號值對時間的作圖為一高斯曲線，波峰 (t_p) 所對應到的吸收訊號值即為波高 (h)，即 $C(t_p) = h$ ，將 $t = t_p$ 代入公式 5.2

$$C(t_p) = \frac{A_t}{\sqrt{2\pi}\sigma_t(t_p)} = h \quad (5.3)$$

將公式 5.3 經過整理後可求得 σ_t 的表示式

$$\sigma_t = \frac{A_t}{\sqrt{2\pi}h} \quad (5.4)$$

將實驗波形的波面積與波高代入公式 5.4，計算高斯模擬波形的標準偏差，再將 σ_t 、實驗波形的波峰位置與波面積代入公式 5.2，即可得到每一組記錄波形所對應的高斯模擬波形。

5.2.2 偏差函數 (Deviation (t))

為便於能夠清楚地觀察記錄波形與其相對應的高斯模擬波形之間的差異，定義一偏差函數 (Deviation (t))，代表模擬計算值與實驗波形數據，隨著時間的變化值，計算公式如下：

$$\text{Deviation (t)} = E(t) - S(t) \quad (5.4)$$

其中 $E(t)$ 為實驗波形的數據； $S(t)$ 為高斯模擬波形的數值。

如圖 31 以時間序列作圖，會得到 X 軸上如蚯蚓般的曲線即為偏差函

數，此曲線基本上可分為 2 部分，第一部分為 X 軸下方的值，可視為實驗波形與模擬波形左半部的差異；第二部分則為 X 軸上方的值，即為實驗波形與模擬波形右半部的差異，同時，根據曲線的變化幅度，可以看出實驗波形與高斯模擬波形的偏差程度。

5.3 數據結果與討論

以濃度 1.00×10^3 mg/L、體積 201 μ L 的樣品，對 2 種不同管徑 (750 μ m、500 μ m) 的管路進行實驗，分別以 4 種線性流速 (1.83 cm/s、3.66 cm/s、7.31 cm/s、10.9 cm/s) 進行操作，以多通道偵測系統模擬單通道偵測器收集訊號，可以同時取得多組不同偵測位置的訊號波形，以便探討樣品在管內移動的過程中，其時間效應貢獻度的多寡，並進一步比較實驗波形與高斯模擬波形間的差異。

5.3.1 時間效應對於波形不對稱性的影響程度

圖 32(a)~(d)及圖 33(a)~(d)分別代表管柱內徑 750 μ m 與 500 μ m，4 種不同線性流速 1.83 cm/s、3.66 cm/s、7.31 cm/s、10.9 cm/s，其時間效應的貢獻程度(A_f-1)與 t_p^*/W_i 的關係圖，由實驗結果觀察管柱內徑 750 μ m 的條件下， t_p^*/W_i 約為 17.24~18.51，以及管柱內徑 500 μ m 的條件， t_p^*/W_i 約在 7.85~8.50，可發現時間效應的貢獻度會大幅度的減少，也就是說所有實驗條件下，當樣品在管內移動的距離越長，流析

時間越久， t_p^*/W_i 會越大，且時間效應的貢獻度會越小，即訊號波形不會呈現嚴重的拖尾，會越接近對稱的波形。樣品在管內擴張的過程中，其波形面積為定值，所以波高與波寬會成反比關係，根據不同偵測位置所得的記錄波形，針對波高的變化趨勢分析樣品波形的擴張程度(圖 34)，圖中相關數據整理於表 17，由圖 35 的實驗數據來看，可發現當樣品流析時間小於 450 秒時，波高下降的幅度很大，代表樣品在管內受到分散作用影響很大，以致於波形擴張程度大，當樣品流析時間達 500~800 秒時，波高下降的幅度越來越緩慢，表示樣品的空間波形之擴張程度越來越緩慢，所以，樣品在管內的空間分佈狀態隨著流析時間越長，變化的程度越緩慢，即表示樣品受時間效應的影響程度越來越小，所以，偵測器所收集的記錄波形才會越接近對稱分佈的波形。

5.3.2 實驗波形與高斯模擬波形之比較

圖 35 (a)~(d)及圖 36 (a)~(d)分別代表 750 μm 與 500 μm 在 4 種線性流速(1.83 cm/s、3.66 cm/s、7.31 cm/s、10.9 cm/s)下，不同 t_p^*/W_i 對偏差函數(Deviation(t))的影響，根據偏差函數 (Deviation(t))隨時間的變化值，可比較實驗波形與其對應的高斯波形間的差異。由實驗結果可發現 t_p^*/W_i 越大時，偏差函數變化的幅度會越小，即實驗波形會越接近高斯模擬波形，反之亦然。這是因為當 t_p^*/W_i 的值較小時，代表樣

品在管內流析的時間較短，以致於記錄波形受到時間效應的影響程度較大而呈現嚴重的拖尾，所以，記錄波形與高斯波形間的差異會非常顯著。反觀，當 t_p^*/W_i 的值很大時，時間效應的貢獻度會大幅減少，因此，記錄波形會是較對稱的波形，並且非常接近高斯波形。綜合而言，樣品在管內移動的距離越長，流析時間越久， t_p^*/W_i 越大，此時，偏差函數隨時間而變化的值會非常小，即實驗波形會趨近高斯波形。

5.3.3 綜合分析

樣品在管內由前端移動到後端的過程中，不同的管柱內徑會影響實驗波形受到時間效應影響程度的多寡，整理結果如圖 37 所示，在 4 種不同線性流速 1.83 cm/s、3.66 cm/s、7.31 cm/s、10.9 cm/s 的實驗條件中，可觀察到樣品在管柱內徑 500 μm 的條件下，其訊號波形受到時間效應的影響程度，相對於管柱內徑 750 μm 而言，其貢獻度是較小的，並且，隨著流速的增大，二種不同管徑的時間效應貢獻程度會有顯著的差異性。

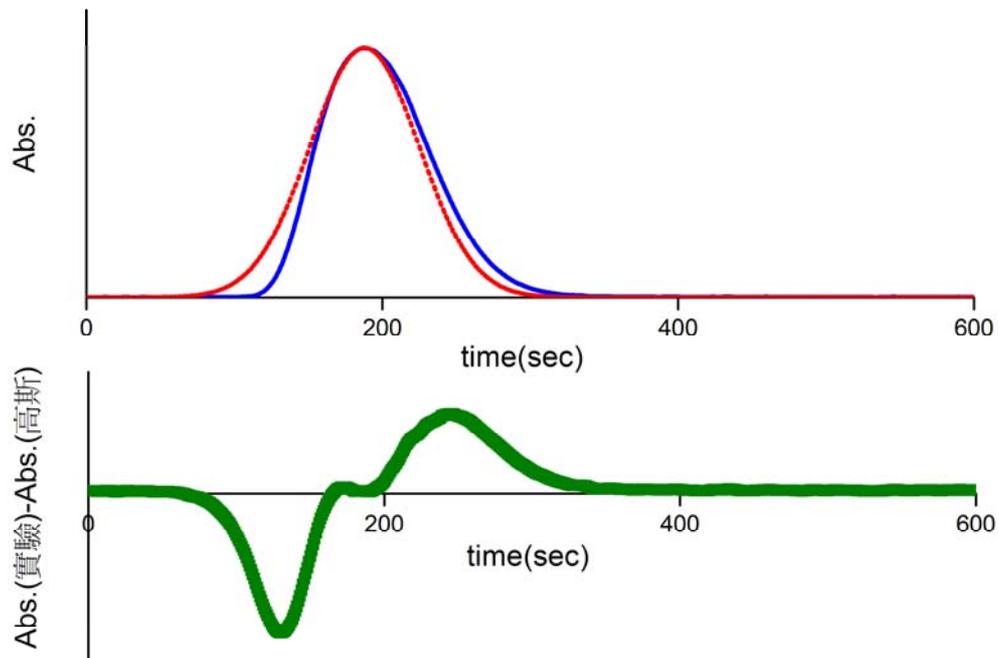


圖 31 偏差函數(Deviation(t))示意圖

上圖實線為實驗波形的數據(E(t))，虛線為高斯模擬波形的數值(S(t))

下圖為偏差函數(D(t) = E(t) - S(t))隨時間而變化的值

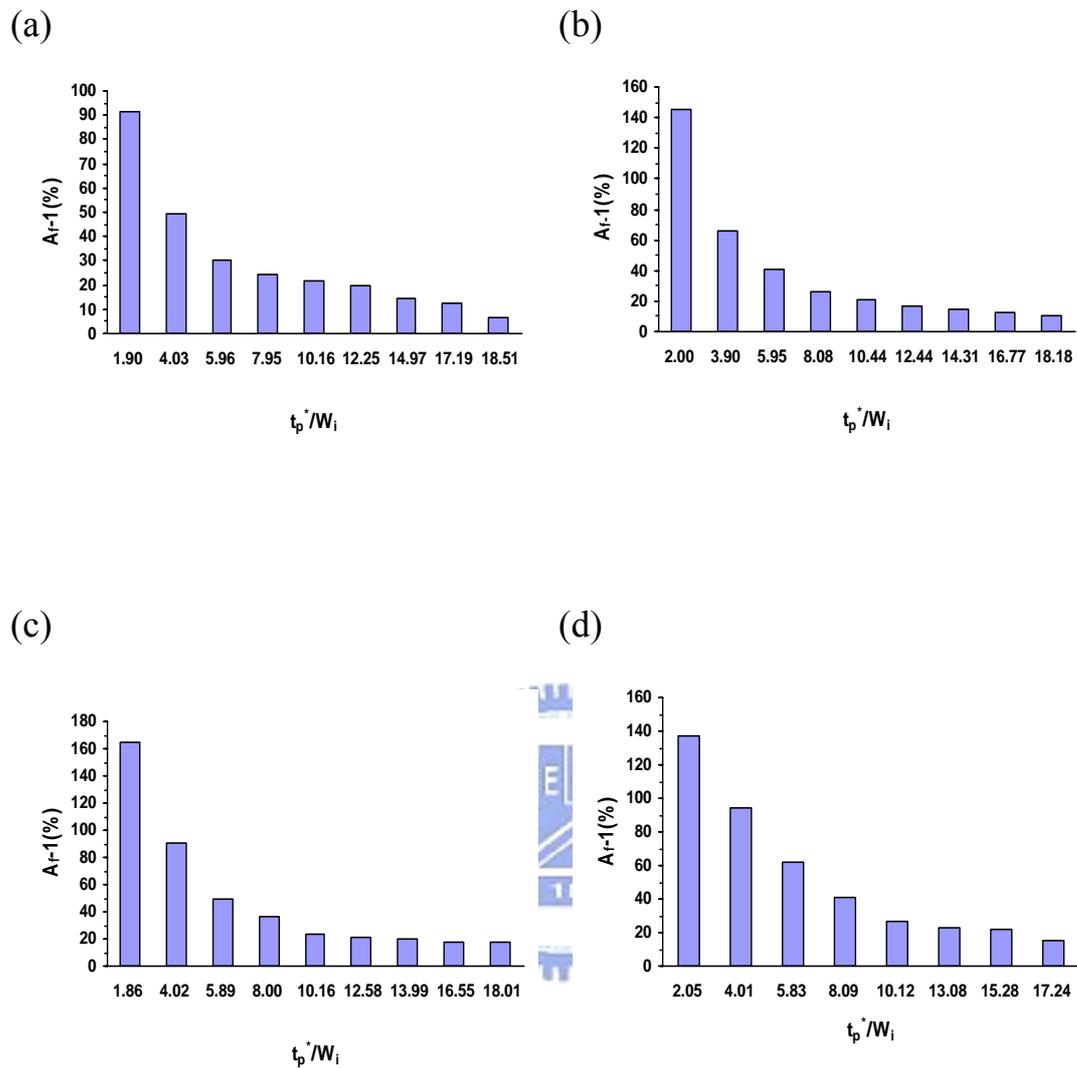


圖 32 內徑 750 μ m 不同流速的時間效應貢獻度(temporal contribution)

(a)1.83 cm/s $W_i = 24.12$ s (b)3.66 cm/s $W_i = 12.06$ s (c)7.31 cm/s $W_i = 6.03$ s (d)10.9 cm/s $W_i = 4.02$ s

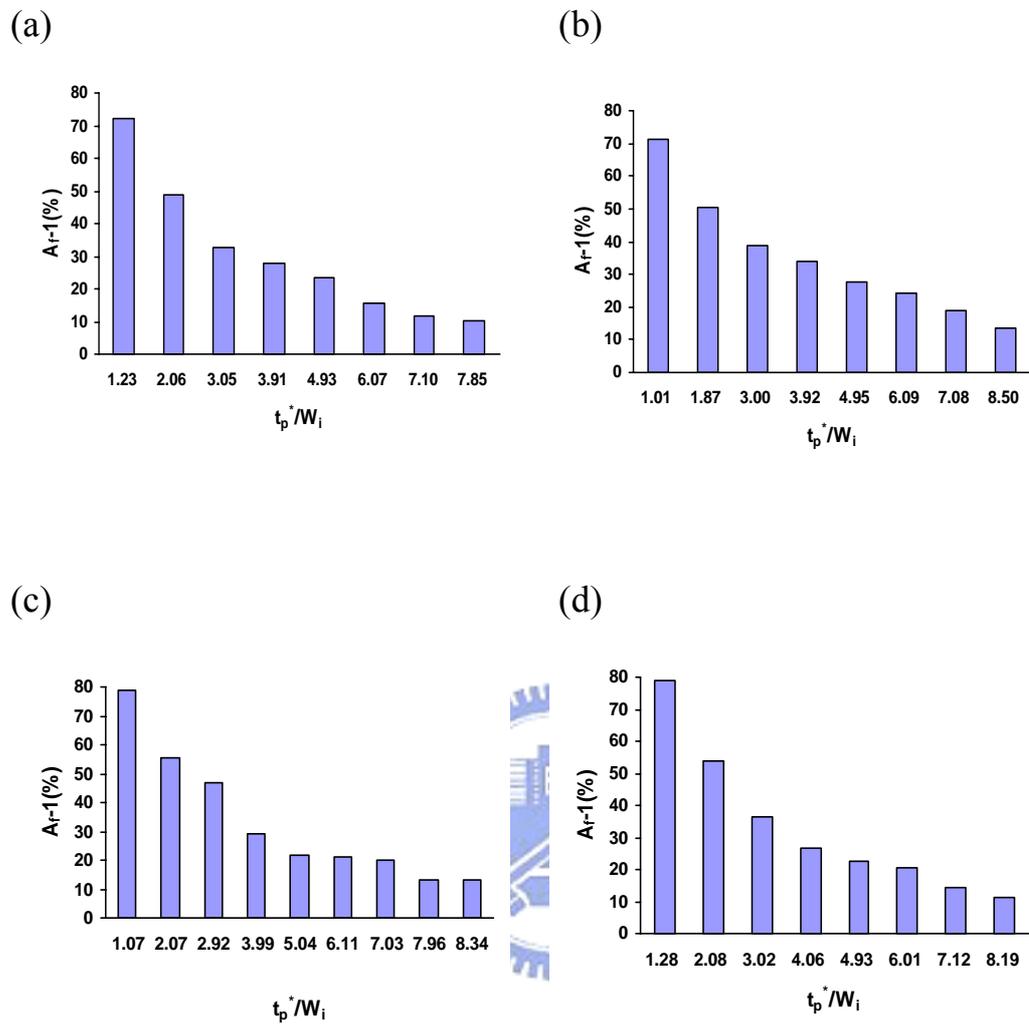


圖 33 內徑 $500\mu\text{m}$ 不同流速的時間效應貢獻度(temporal contribution)

(a) 1.83 cm/s $W_i = 54.32 \text{ s}$ (b) 3.66 cm/s $W_i = 27.16 \text{ s}$ (c) 7.31 cm/s $W_i = 13.58 \text{ s}$ (d) 10.9 cm/s $W_i = 9.05 \text{ s}$

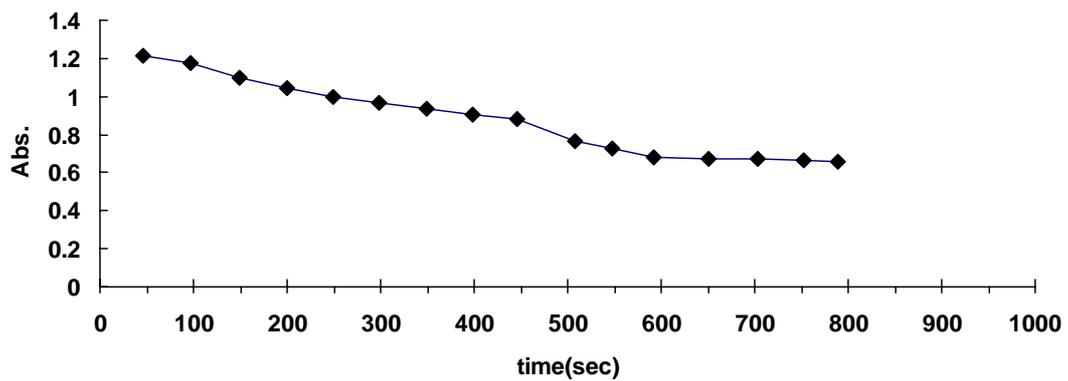
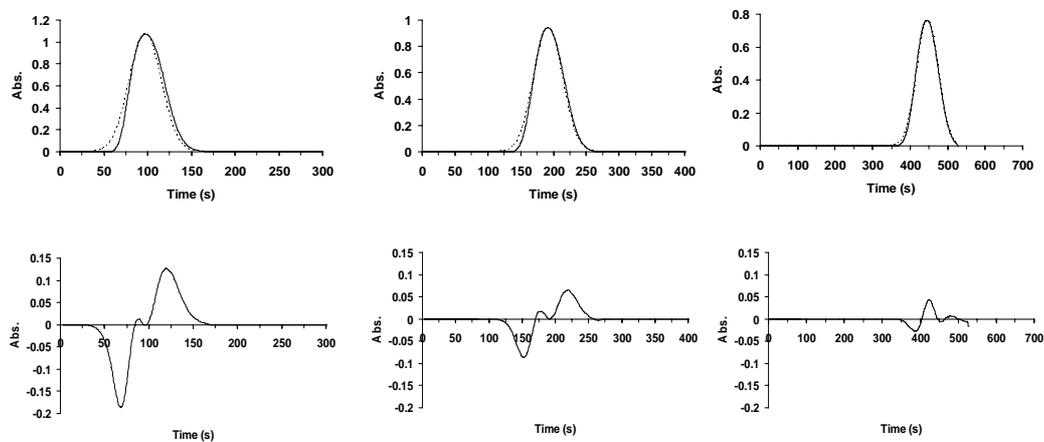


圖 34 針對波高的變化趨勢分析樣品的擴張程度

圖中顯示由多通道偵測系統在不同偵測位置所取得的 16 組時圖，每一組波形的波高會有一相對應的波峰位置。

(實驗條件: 管柱內徑 750 μ m 線性流速 1.83 cm/s)

(a)



(b)

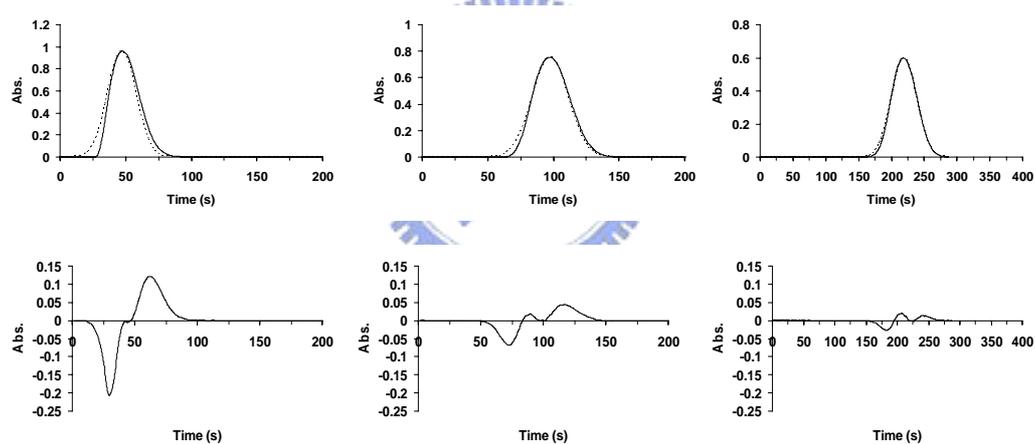
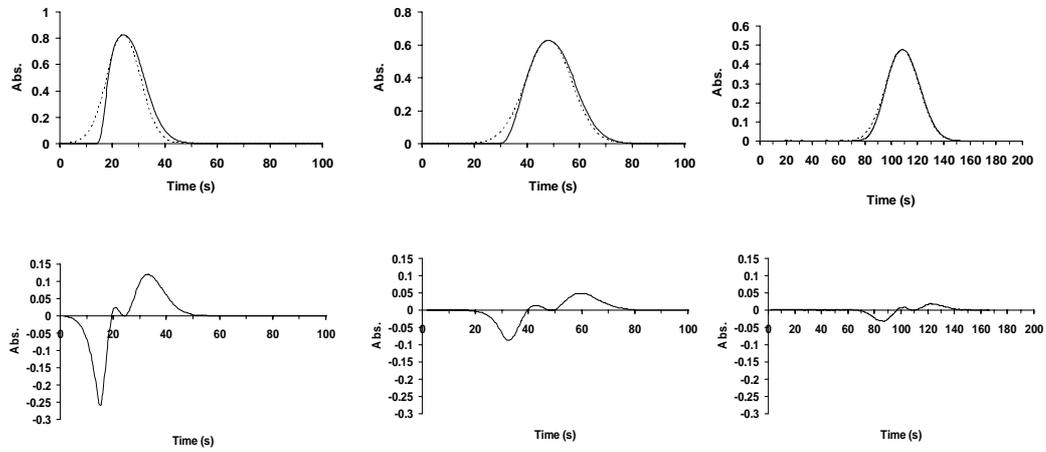


圖 35 管柱內徑 $750\ \mu\text{m}$ 不同流速其 t_p^*/W_i 對偏差函數(Deviation(t))的影響

(a) $1.83\ \text{cm/s}$ 由左至右 t_p^*/W_i 分別為 4.03 、 7.95 、 18.51

(b) $3.66\ \text{cm/s}$ 由左至右 t_p^*/W_i 分別為 3.90 、 8.08 、 18.18

(c)



(d)

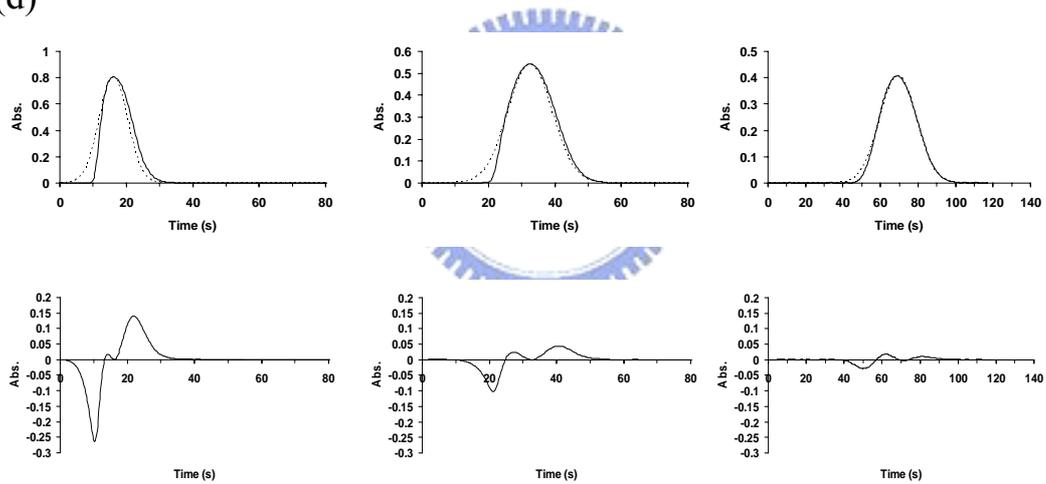
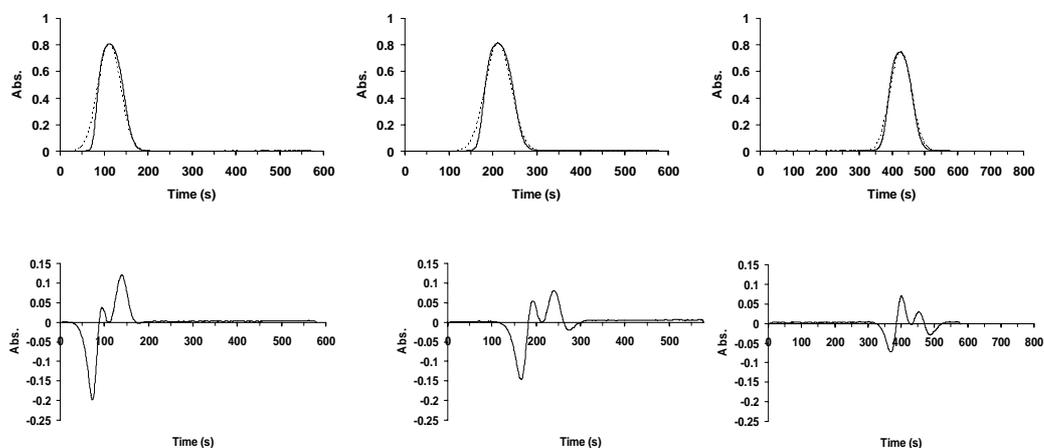


圖 35 管柱內徑 750 μm 不同流速其 t_p^*/W_i 對偏差函數(Deviation(t))的影響(續)

(c) 7.31 cm/s 由左至右 t_p^*/W_i 分別為 4.02、8.00、18.01

(d) 10.9 cm/s 由左至右 t_p^*/W_i 分別為 4.01、8.09、17.24

(a)



(b)

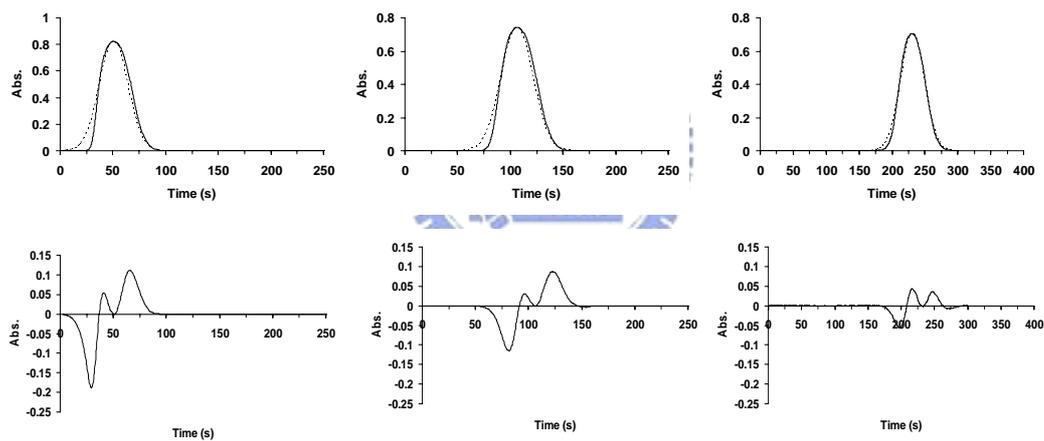
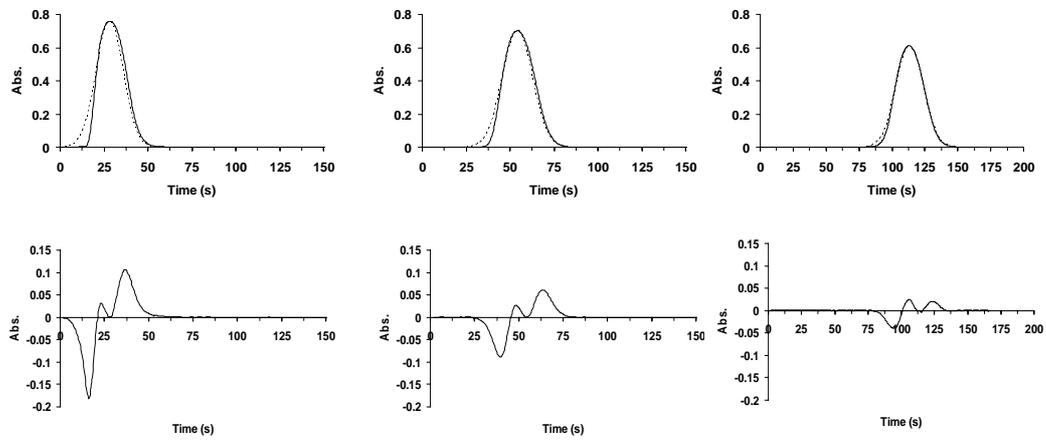


圖 36 管柱內徑 500 μm 不同流速其 t_p^*/W_i 對偏差函數(Deviation(t))的影響

(a) 1.83 cm/s 由左至右 t_p^*/W_i 分別為 2.06、3.91、7.85

(b) 3.66 cm/s 由左至右 t_p^*/W_i 分別為 1.87、3.92、8.50

(c)



(d)

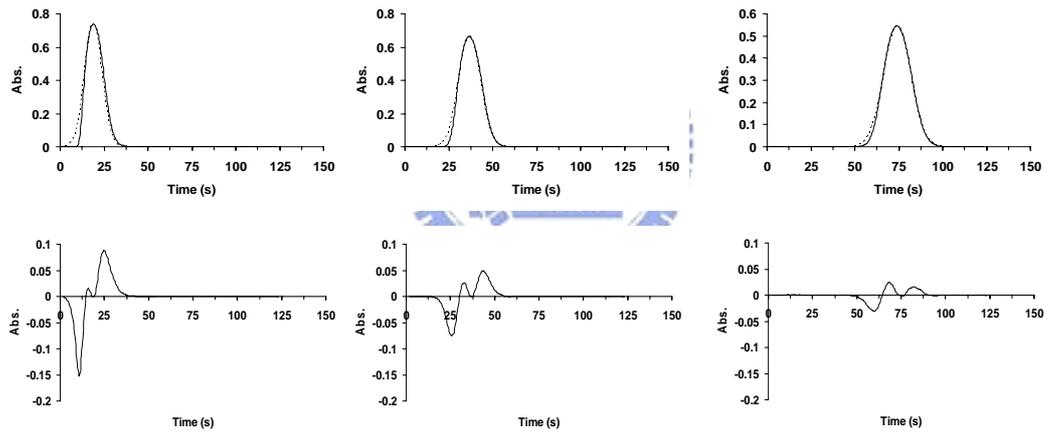


圖 36 管柱內徑 500 μm 不同流速其 t_p^*/W_i 對偏差函數(Deviation(t))的影響(續)

(c) 7.31 cm/s 由左至右 t_p^*/W_i 分別為 2.07、3.99、8.34

(d) 10.9 cm/s 由左至右 t_p^*/W_i 分別為 2.08、4.06、8.19

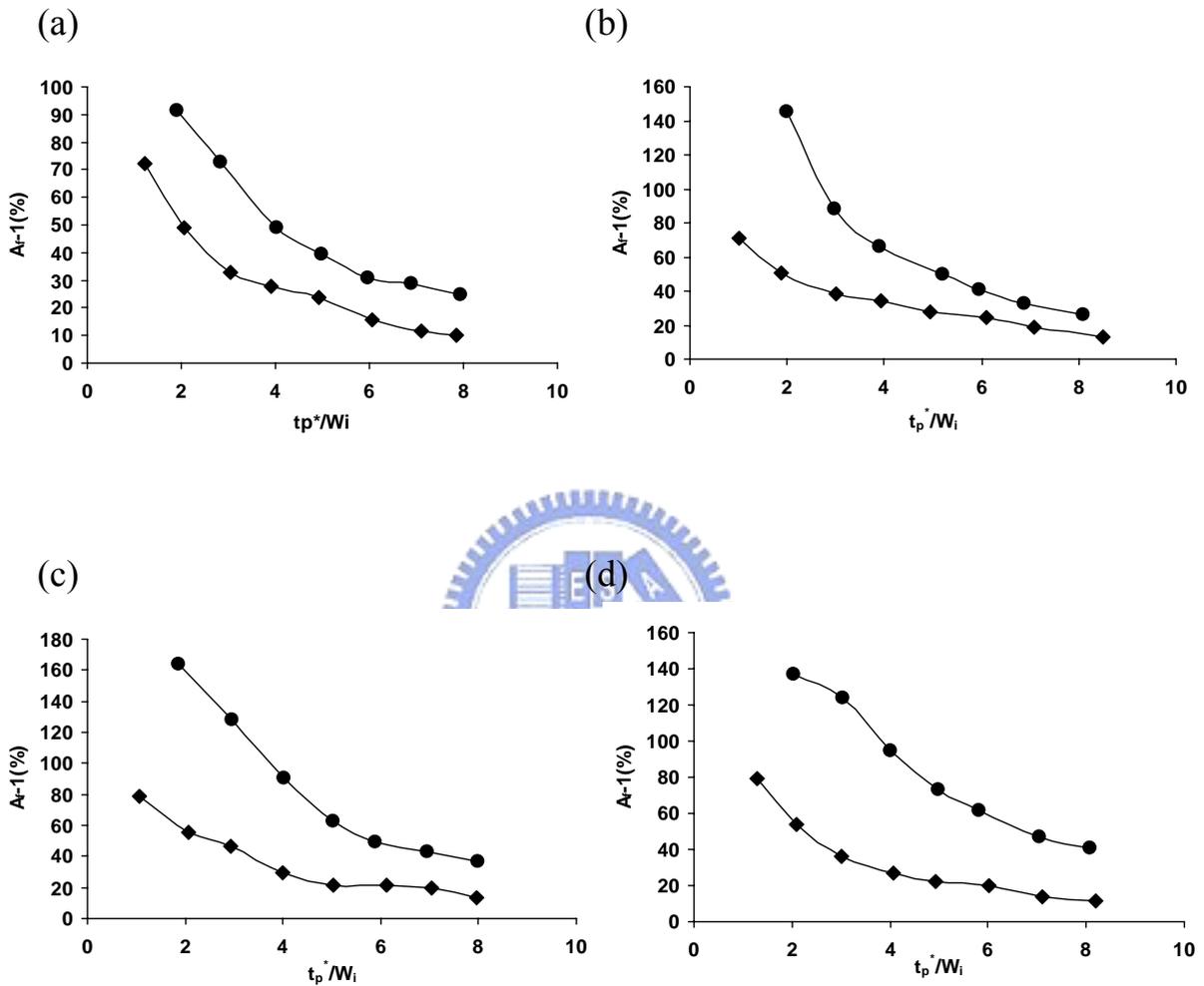


圖 37 不同管柱內徑在 4 種流速下的時間效應貢獻度(temporal contribution)

(a)1.83 cm/s (b)3.66 cm/s (c)7.31 cm/s (d)10.9 cm/s

圖上符號 ●, ◆ 分別表示管柱內徑: 750、500 μm

表 17 波高變化趨勢的相關參數

| | 偵測位置 (cm) | 波高 (h , Abs.) | 波峰位置 (t_p^* , sec) |
|----|-----------|------------------|-----------------------|
| 1 | 95.40 | 1.217 | 45.59 |
| 2 | 185.0 | 1.174 | 97.10 |
| 3 | 275.0 | 1.101 | 148.7 |
| 4 | 369.6 | 1.042 | 200.3 |
| 5 | 454.8 | 0.9941 | 249.5 |
| 6 | 538.9 | 0.9641 | 298.5 |
| 7 | 628.6 | 0.9356 | 349.3 |
| 8 | 713.1 | 0.9088 | 397.8 |
| 9 | 801.9 | 0.8833 | 445.6 |
| 10 | 889.8 | 0.7681 | 508.0 |
| 11 | 963.9 | 0.7238 | 546.9 |
| 12 | 1044 | 0.6780 | 591.7 |
| 13 | 1153 | 0.6705 | 651.6 |
| 14 | 1237 | 0.6744 | 702.4 |
| 15 | 1331 | 0.6656 | 751.7 |
| 16 | 1397 | 0.6601 | 789.2 |

第六章 結論

根據 Pai 所提出的理論揭露了長久以來被忽略的時間效應，由本研究的實驗結果觀察，在二種不同管柱內徑及不同流速條件下，低流速的空圖波形呈現對稱分布，高流速的空圖波形會趨前，但時圖的波形皆呈現明顯的拖尾，且隨著管柱內徑的增大及流速的提高，空圖與時圖的波形差異會更明顯，即時間效應影響波形拖尾的程度隨著管柱內徑與流速的增大而顯著，造成此效應的原因是傳統單通道偵測器固定在單一偵測位置收集樣品訊號，而樣品在管內的空間分佈狀態隨時間一直在改變，以致於在偵測過程中造成時間效應。

當我們更進一步探討時間效應的貢獻程度時，由實驗數據顯示，樣品在管內由前端移動到後端的過程中，流析時間越久，也就是 t_p^*/W_i 越大，其時間效應的貢獻度及偏差函數的變化幅度皆會變小，因為樣品在管內的空間分佈狀態隨著流析時間的增長其變化的程度會越緩慢，表示時間效應的影響程度變小，所以記錄波形會接近對稱分佈的高斯波形。

本研究結果證明流動注入分析訊號的記錄波形產生拖尾的原因，為時間效應所造成，並且樣品隨著流析時間增長，其 t_p^*/W_i 增大，而時間效應的貢獻會漸小，以致於記錄波形與高斯模擬波形間的差異變小，最後得到相當接近高斯的記錄波形。

參考文獻

- [1] J. Ruzicka, E.H. Hansen, “ Flow injection analyses : Part I. A new concept of fast continuous flow analysis”, *Anal. Chim. Acta* 78 (1975) 145-157.
- [2] S. D. Kolev, “Mathematical modelling of flow-injection systems”, *Anal. Chim. Acta.* 308 (1995) 36-66.
- [3] J. Ruzicka, E.H. Hansen, in: *Flow Injection Analysis*, 2nd ed, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988.
- [4] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, in: *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed, Saunders College Pub./ Harcourt Brace College Publishers, Philadelphia/ Orlando, 1998.
- [5] R. Tijssen, “Axial dispersion and flow phenomena in helically coiled tubular reactors for flow analysis and chromatography”, *Anal. Chim. Acta* 114 (1980) 71-89.
- [6] J. M. Reijn, W.E. van der Linden, H. Poppe, “Some theoretical aspects of flow injection analysis”, *Anal. Chim. Acta* 114 (1980) 105-118.
- [7] J.T. Vanderslice, K.K. Stewart, A.G. Rosenfeld, D.J. Higgs, “Laminar dispersion in flow injection analysis”, *Talanta* 28 (1981) 11-18.
- [8] D. C. Stone and J. F. Tyson, “Effect of Flow Cell on Dispersion in Flow Injection Analysis”, *Anal. Proc.* 23 (1986) 23-26.
- [9] D. C. Stone and J. F. Tyson, “Models for dispersion in flow injection analysis. Part 1. Basic requirements and study of factors affecting dispersion”, *Analyst* 4 (1987) 515-521.
- [10] S. D. Kolev, and E. Pungor, “End Effect in Flow-Analysis and Process Systems.” *Talanta*, 34 (1987) 1009-1014

- [11] J.P. Foley, J.G. Dorsey, "A Review of the Exponential Modified Gaussian (EMG) Function : Evaluation and Subsequent Calculation of Universal Data", *J. Chromatogr. Sci.* 22 (1984) 40-46.
- [12] D. Hanggi, P. Carr, "Errors in exponentially modified Gaussian equations in the literature", *Anal. Chem.* 57 (1985) 2394-2395.
- [13] J.P. Foley, J.G. Dorsey, "Equations for calculation of chromatographic figures of merit for ideal and skewed peaks", *Anal. Chem.* 55 (1983) 730-737
- [14] J.P. Foley, "Equation for chromatographic peak modeling and calculation of peak area", *Anal. Chem.* 59 (1987) 1984-1987
- [15] J.R. Torres-Lapasio, J.J. Baeza-Baeza, M.C. Garcia-Alvares-Coque, "A Model for the Description, Simulation, and Deconvolution of Skewed Chromatographic Peaks", *Anal. Chem.* 69 (1997) 3822-3831.
- [16] V.B. Di Marco, G.G. Bombi, "Mathematical functions for the representation of chromatographic peaks", *J. Chromatogr. A* 931 (2001) 1-30.
- [17] J. Li "Comparison of the capability of peak functions in describing real chromatographic peaks", *J. Chromatogr. A* 952 (2002) 63-70.
- [18] S.C. Pai, "Evaluation of the temporal effect to the peak tailing in flow injection analysis", *J. Chromatogr. A* 950 (2002) 271-279.
- [19] W. E. van der Linden, "Flow Injection Analysis ; the Manipulation of Dispersion." *Tr. Anal. Chem.*, 1,8 (1982) 188-191
- [20] M. J. E. Golay, and J. G. Atwood, "Early Phases of the Dispersion of a Sample Injected in Poiseuille Flow." *J. Chromatogr.*, 186 (1979) 353-370
- [21] S.C. Pai, Y.H. Lai, L.Y. Chiao, T. Yu, "Dispersion-convolution model for simulating peaks in a flow injection system", *J.*

Chromatogr. A 1139 (2007) 109-120.

- [22] S.C. Pai, "Parcel model for peak shapes in chromatography -Numerical verification of the temporal distortion effect to peak asymmetry", *J. Chromatogr. A* 988 (2003) 233-260.
- [23] S.C. Pai, C.S. Chern, L.Y. Chiao, "Further clarifications on the parcel model", *J. Chromatogr. A* 1018 (2003) 125-127.
- [24] S.C. Pai, "Temporally convoluted Gaussian equations for chromatographic peaks", *J. Chromatogr. A* 1028 (2004) 89-103.
- [25] 張凱傑,「以多通道偵測器觀察流動注入分析訊號之空時差異」, 國立交通大學, 應用化學研究所碩士論文, 民國九十五年。
- [26] S.C. Pai, L.Y. Chiao, "Temporal shifting: a hidden key to the skewed peak puzzle", *J. Chromatogr. A* 1139 (2007) 104-108.
- [27] S.C. Pai, L.Y. Chiao, "Exchange of comments on "Temporal shifting: a hidden key to the skewed peak puzzle", *J. Chromatogr. A* 1148 (2007) 262-263.
- [28] J. M. Reijn, W. E. Van der Linden, H. Poppe, "Transport phenomena in flow injection analysis without chemical reaction", *Anal. Chim. Acta* 126 (1981) 1-13.
- [29] S.H. Brooks, D.V. Leff, M.A. Hernandez Torres, J.G. Dorsey, "Dispersion coefficient and moment analysis of flow injection analysis peaks", *Anal. Chem.* 60(24) (1988) 2737-2744.
- [30] P. Atkins, J. de Paula, "Atkins' Physical Chemistry", seventh edition, Oxford, New York, 2002.
- [31] J. M. Reijn, W. E. van der Linden, H. Poppe, "Dispersion in Open Tube and Tubes Packed with Large Glass Beads", *Anal. Chim. Acta* 123 (1981) 229-237

[32] 趙士宗，「以多通道偵測器觀察流動訊號在毛細管柱之時間效應」，國立交通大學，應用化學研究所碩士論文，民國九十六年。

[33] Pai, 2006 (Personal communication)



附錄 A 符號定義表

A.1 實驗參數符號表

| 符號 | 定義 | 單位 |
|-------------|--------|---------------|
| a | 管路內截面積 | cm^2 |
| C_0 | 樣品初濃度 | mM |
| L_{total} | 總管路長度 | cm |
| Q | 載液流量 | mL/s |
| r | 管路內半徑 | cm |
| u | 載液線性流速 | cm/s |
| V_c | 管路體積 | mL |
| V_d | 偵測器體積 | mL |
| V_s | 樣品體積 | mL |
| V_{total} | 總管路體積 | mL |

A.2 波形方程式參數符號表

| 符號 | 定義 | 單位 |
|---------------|----------------|------------------------|
| A_L | 空間軸上的波形面積 | Abs-cm |
| A_t | 時間軸上的波形面積 | Abs-s |
| D | 空間軸上的縱向分散係數 | cm^2/s |
| h | 樣品質量中心到達偵測器的波高 | Abs |
| L_p | 空間軸上波峰所在的位置 | cm |
| t_p | 樣品質量中心到達偵測器的時間 | s |
| t_p^* | 時圖波形頂點所對應的時間 | s |
| W_0 | 注入樣品的起始區帶寬度 | cm |
| $\sigma_L(L)$ | 空間軸的標準偏差 | cm |
| σ_{L0} | 起始標準偏差 | cm |
| $\sigma_t(t)$ | 時間軸的標準偏差 | s |

A.3 實驗所得波形指標參數符號表

| | | 空圖波形 |
|-------|-----------|------|
| 符號 | 定義 | 單位 |
| t | 樣品流析時間 | s |
| L_m | 空圖波形的質心位置 | cm |

| | | |
|-------|---------------|--------------------|
| h_m | 空圖波形質心所對應的波高 | Abs |
| A_L | 由積分法算出的空圖波形面積 | Abs-cm |
| D | 空間分散係數 | cm ² /s |
| A_f | 波形不對稱因子 | - |

