

第二章 研究背景與文獻回顧

2.1 鄰苯二甲酸酯類(Phthalate esters, PAEs)

本研究主要探討之有機物為鄰苯二甲酸酯類(Phthalate esters, PAEs)，就其特性、來源、對半導體製程造成的影響及分析方法作以下說明。

2.1.1 鄰苯二甲酸酯類特性

鄰苯二甲酸酯類化合物是鄰苯二甲酸(Phthalate acid)的衍生物，為具有芳香氣味的無色液體，中等黏度、高分子量、高穩定性及低揮發性之性質，易溶於多數有機溶劑中^(廖氏, 2001)，其主要化合物及其相關物化性質、結構圖如表 2-1 及圖 2-1 所示，最常見的化合物有六種，分別為鄰苯二甲酸二甲酯(Dimethyl phthalate, DMP)、鄰苯二甲酸二乙酯(Diethyl phthalate, DEP)、鄰苯二甲酸二丁酯(Di-n-Butyl phthalate, DnBP)、鄰苯二甲酸丁酯苯甲酸(Butylbenzyl phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二-(2-乙基)己酯(Di (2-Ethylhexyl) phthalate, DEHP)及鄰苯二甲酸二正辛酯(Di-n-Octyl phthalate, DnOP)。Staples *et al.* (1997) 指出該類化合物在室溫下為液態，幾乎所有的物質熔點皆小於-25°C，僅 DMP 的熔點為+5.5°C。六種物質之沸點皆很高，範圍介於 230~486°C 之間，屬半揮發性有機物(semi-volatile organic compounds, SVOC)。結構上，鄰苯二甲酸酯類為一具有烷基側鏈的苯環結構物質，除了 DMP 及 DEP 外其餘四種化合物之水溶性低，以及在辛醇中與水中之分配係數值(octanol/water, K_{ow})相當的高，這兩種物理特性使得此類化合物容易累積在土壤固相顆粒與動物之脂肪層中，極具生物累積性。

鄰苯二甲酸酯類在日常及工業上被廣泛的作為塑化劑及可塑劑用途，但此類化合物添加於塑膠材質中並非以化學鍵鍵結於聚合物，

而是藉著氫結合力及凡得瓦爾(Van der Waals) 吸引力與聚合物相容，因此易受使用時間、溫度、pH 值的影響而逐步被釋放出來。陳氏 (2002) 指出塑膠袋溶出試驗以檢出率來看，溫度越高塑化劑越容易溶出，檢出塑化劑以 DBP 檢出率最高，檢出濃度亦是如此。

另外，鄰苯二甲酸丁酯苯甲酸(Benzyl butyl phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二丁酯(Di-n-butyl phthalate, DnBP)、鄰苯二甲酸二-(2-乙基)己酯[Di-2-(ethylhexyl) phthalate, DEHP]已被日本列為疑似環境賀爾蒙物質，凡是外因性物質干擾物體內分泌的化學物質都稱為環境賀爾蒙物質，這些物質可模擬體內的賀爾蒙，與賀爾蒙的受體結合，影響體內賀爾蒙的含量；或直接刺激或抑制內分泌系統，使得體內內分泌系統失調，進而危害生物體的健康 (柳氏, 2000)。

2.1.2 純水中鄰苯二甲酸酯類來源及對半導體製程影響

鄰苯二甲酸酯類在日常及工業上被廣泛使用於聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯的生產，亦可廣泛作為塑化劑、可塑劑、膠合劑、塗料、油墨等用途，由於其與高分子塑膠聚合物之間並不是以化學型態方式鍵結，因此非常容易從塑膠加工製品中脫附釋出，再經由使用塑膠製品所產生的各種暴露或接觸等途徑進入環境中，進而造成我們環境中水及土壤的污染，甚至影響人體的健康。下文將介紹半導體製程之超純水中鄰苯二甲酸酯類的來源及對半導體製程影響。

1. 超純水中鄰苯二甲酸酯類來源

理論上的純水表示可用水的最高純度(the highest available purity of water)，即在室溫下(25°C)，其電阻率為 18.24 MΩ-cm，就電阻率而言，超純水非常接近理論上的純水，因此，除了氫離子與氫氧離子，沒有任何電解質存在於超純水中，且除了塵粒，有機物、細菌(bacteria)、二氧化矽(silica)、及其他雜質也盡量被移除，在這觀念下，

超純水有非常高純度的特性，即變為較不飽和(less saturated)，而物質較容易溶解於不飽和的水(unsaturated water)中，這表示如此高純度的水容易被容器溶出材質所污染^(丁氏, 2000)。其中半導體產業所使用之超純水中有機物多來自光阻的殘留物，另外牆壁的油漆、幫浦的機油、塑膠容器，以及作業員的身體及衣物也都可能污染的來源。

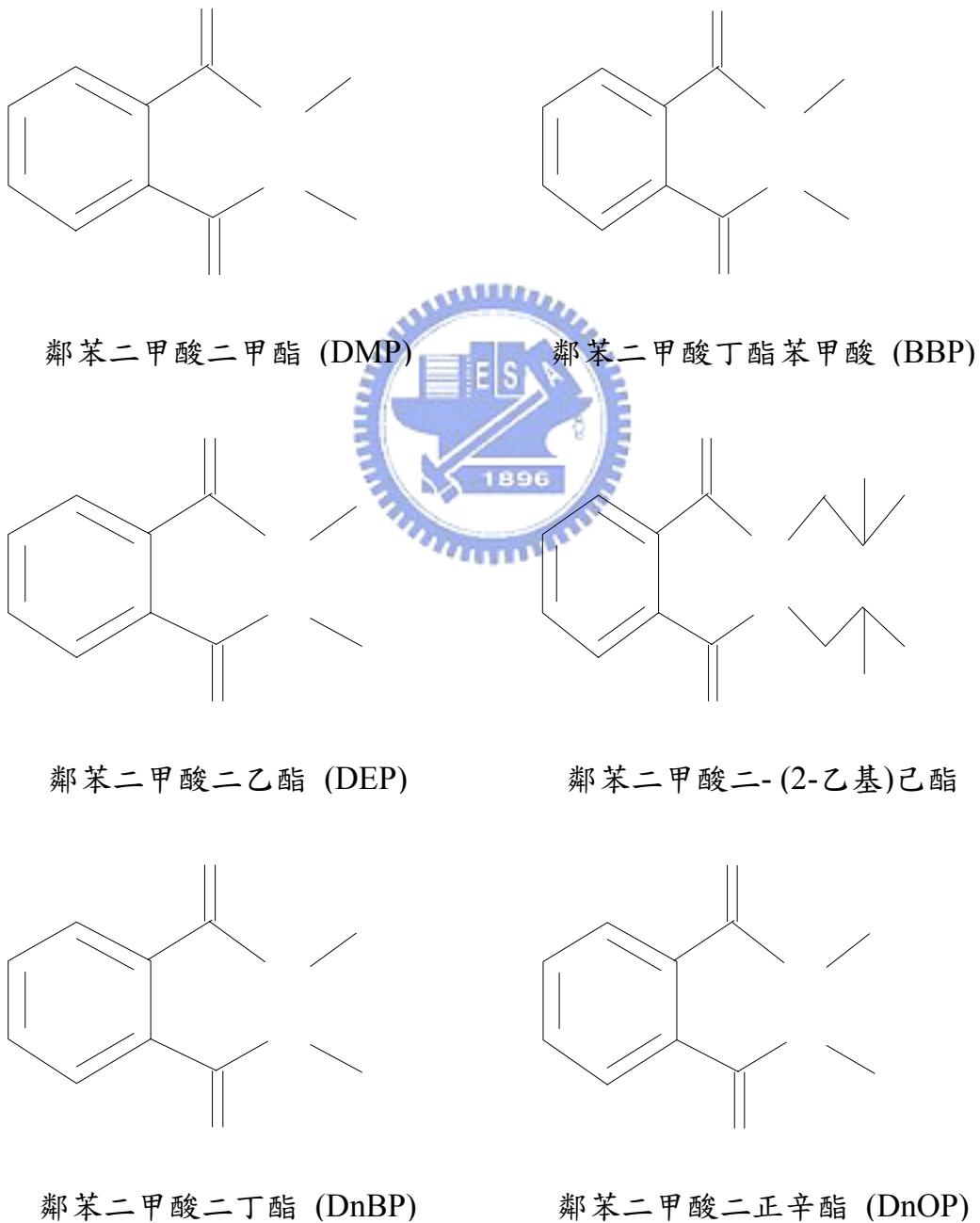


圖 2-1 鄰苯二甲酸酯類分子結構

0

表 2-1 鄰苯二甲酸酯類之物化性質^a

中文名稱	鄰苯二甲酸二甲酯	鄰苯二甲酸二乙酯	鄰苯二甲酸二丁酯	鄰苯二甲酸丁酯苯甲酸	鄰苯二甲酸二-(2-乙基)己酯	鄰苯二甲酸二正辛酯
Compound	Dimethyl Phthalate	Diethyl Phthalate	Di-n-Butyl Phthalate	Butylbenzyl Phthalate	Di (2-Ethylhexyl) Phthalate	Di-n-Octyl Phthalate
Abbreviation	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
Chemical Formula	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
Alkyl Chain Length	1	2	4	4	8	8
CAS Registry Number	131-11-3	84-66-2	84-74-2	85-68-7	117-81-7	117-84-0
Molecular Weight	194.2	222.2	278.4	312.4	390.6	390.6
Vapor Pressure (mmHg) at 25 °C	5.5 x 10 ⁻³	8.1 x 10 ⁻⁴	1.2 x 10 ⁻⁴	9.1 x 10 ⁻⁵	1.4 x 10 ⁻⁴	1.3 x 10 ⁻⁵
Melting Point (°C)	5.5	-40	-35	-35	-47	-25
Boiling Point (°C)	283.5	302	340	370	386	390
Specific Gravity	1.192	1.118	1.042	1.111	0.986	0.978
Solubility in Water (mg/L)	3300	400	4.9	2.4	2.6 × 10 ⁻³	0.46 × 10 ⁻³
Log Kow	1.48	2.51	4.63	4.77	7.54	8.3
Molecular width (nm) ^b	0.366	0.405	0.409	-	0.525	0.394
Molecular length (nm) ^b	1.048	1.190	1.451	-	1.658	1.968

a Data from Staples *et al.* (1997)

b Data from Kiso *et al.* (2001)

2. 鄰苯二甲酸酯類對半導體製程之影響

一般而言，矽晶片上可能的污染大約可分為微粒子、金屬、有機物、表面微粗糙度及自然生成氧化層等五大類。針對有機物(如鄰苯二甲酸酯類)的污染，其來源包括液態介質本身、容器污染、傳輸分裝過程導入以及製程環境釋出。以晶圓為例，經由超純水而沉降於晶圓表面的有機污染物會嚴重地損害並降低晶圓清洗的效率，進而導致蝕刻不均勻的情形發生。除此之外，若晶圓表面有大量含碳疏水性物質存在則會影響閘極氧化層成長效率以及電性。同時有機微污染物的存在是影響產品良率降低最主要的原因(Kumar *et al.*, 2000)。

積體電路之製造過程，有機微污染物之存在可造成高達 30% 之晶圓不良率，因此對奈米製程用途之超純液態介質規格越趨嚴格，表 2-2 為 2005 年國際半導體技術藍圖 (International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS) 分別於 2001 年及 2006 年規範超純水中有機微污染物之規格要求。

表 2-2 製程線寬與超純水純度需求^(ITRS, 2005)

Year of Introduction	2001	2006
Technology Node	180 nm	65 nm
Ultrapure Water: TOC (ppb)	1	< 0.4
Wafer (C atom/cm ²)	6×10^{13}	3.5×10^{13}

由表 2-2 可清楚得知，自 2006 年起，超純水中總有機碳 (或稱可被氧化的碳總量, TOC) 的最大允許存在濃度必須 < 0.4 ppb。目前為止，對有機污染物之規範常受限於監測儀器本身的偵測極限，單一物種之鑑定更由於濃度低於可檢測範圍，在規格要求之制定上有其困難。這是在未來奈米製程對潔淨度要求越來越嚴格的同時必須面對的

問題。因此建立超純液態介質中極微量有機不純物之捕集(trap)技術，有效降低方法偵測極限，以符合奈米製程微污染之監測需求，實為急需研發之關鍵技術。若能在如此低濃度範圍內準確地偵測超純液態介質中 TOC 的濃度、並可鑑定可能存在之有機不純物種類與濃度，如此對於液態介質在使用過程中可能導入之污染源追蹤確認與防治無疑地是一大突破。

2.1.3 鄰苯二甲酸酯類的分析方法

整理國內外相關的文獻中可知水中鄰苯二甲酸酯類的分析儀器主要為氣相層析儀(GC)和高效能液相層析儀(HPLC)兩種，而當樣品中的鄰苯二甲酸酯類濃度過低時，在進行測定前首先要做的是將環境複雜的基質中分離出所要測試的化合物，因此適當的樣品前處理步驟是必要的。文獻中發現，水中鄰苯二甲酸酯類的樣品前處理技術包含了利用溶劑進行液相-液相萃取(Liquid-Liquid Extraction)或是固相萃取(Solid Phase Extraction)，而由於固相微萃取技術(Solid Phase Microextraction)相較於液相-液相萃取及固相萃取具有裝置簡單、便宜、攜帶容易、使用方便並且使用少量的有機溶劑，所以近幾年來亦被廣泛的應用於有機物樣品前處理。有關水中鄰苯二甲酸酯類化合物相關之分析方法整理如表 2-3。

我國環保署所公佈檢測水中鄰苯二甲酸酯類的方法有二：第一，使用分液漏斗進行液相-液相萃取，而萃取溶劑為二氯甲烷。第二，不含粒狀物的水樣，可以利用含 C₁₈ 鍵結矽化物的薄膜過濾，進行固相萃取，當進行固相萃取時，鄰苯二甲酸酯類會被留滯在鍵結矽化物上，接著使用乙腈將鄰苯二甲酸酯類從鍵結矽化物上洗下來，再將溶劑置換為正己烷。樣品前處理後再將萃取過後的萃取液以氣相層析儀(GC)/搭配電子捕捉偵測器(ECD)定量、分析 (NIEA R811.21C, 環保署)。

另外美國環境保護署公告方法針對檢測水中六種鄰苯二甲酸酯類含量，樣品的體積需 1L，使用分液漏斗進行液相-液相萃取，而萃取溶劑為二氯甲烷，經萃取出來的濃縮收集液再以正己烷定量至約 10mL。樣品前處理後的濃縮液使用 GC/ECD 進行定量、分析^(EPA Method 606, USEPA)。兩種方法之方法偵測極限比較如表 2-4。雖然我國環保署公佈之方法其偵測極限可達次 ppb 級，但其缺點為耗時、萃取過程繁複、易導入污染且需要樣品體積大(1 L)，因此限制其應用之廣泛性。

表 2-3 水中鄰苯二甲酸酯類化合物相關之分析方法

前處理方法	分析儀器	方法概述	作者
全自動固相萃取法 (Automated SPE)	HPLC-MS/MS	<ul style="list-style-type: none"> ● 傳統的固相萃取技術不僅耗時也耗工，以全自動固相萃取法進行人類尿液中十五種鄰苯二甲酸酯類代謝物之前處理工作。 ● 自動化固相萃取法在六小時內可萃取 100 個尿液的樣品。不僅萃取時間減少了，而採取自動化的方式也大大的降低人為的干涉及誤差。 	Silva <i>et al.</i> (2004)
全自動固相萃取法 (Automated SPE)	HPLC-MS/MS	<ul style="list-style-type: none"> ● 以全自動固相萃取法萃取濃縮出母乳中 13 種鄰苯二甲酸酯類代謝物。 ● 結果顯示鄰苯二甲酸酯類代謝物可能會因人類經由醫藥的攝取、吸入、皮膚接觸以及靜脈、腸胃的吸收而存在於人類母乳中，若經由餵以母乳給嬰兒也會因此轉移到嬰兒身體中。 	Calafat <i>et al.</i> (2004)
固相萃取法 (SPE)	GC/MS	<ul style="list-style-type: none"> ● 使用 on-column 介面，將 SPE 連接 GC-MS 做線上即時監測。其水樣來源分別是河川、海水以及自來水。 ● 分析 Milli-Q 空白水其 DnBP, BBP, DEHP 的含量為 0.02~0.5 µg/L。分析真實的水樣樣品，在埃及羅河川中 DnBP 的濃度為 0.08µg/L，在海水以及自來水中其三種鄰苯二甲酸酯類的濃度為 0.02~0.5 µg/L。 	Brossa <i>et al.</i> (2002)
固相萃取法 (SPE)	GC/MS	<ul style="list-style-type: none"> ● 線上 SPE-programmed-temperature vaporization(PTV)-GC-MS 方法測定加泰隆尼亞南方水樣中內分泌干擾物質(EDs)。 ● 使用 PTV 的介面可形成複合式的注射方式，裝填一填充物質進行水樣分析，其回收率也比使用 on column 介面較佳。 	Brossa <i>et al.</i> (2003)

表 2-4 台灣與美國方法所得鄰苯二甲酸酯類之方法偵測極限比較

待測物編號	待測物	滯留時間(分)		方法偵測極限(ng/L, ppt)	
		管柱 1	管柱 2	NIEA R811.2 ^a	EPA Method 606 ^b
1	鄰苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl phthalate)	7.06	6.37	640	290
2	鄰苯二甲酸二乙酯 (Diethyl phthalate)	9.30	8.45	250	490
3	鄰苯二甲酸二正丁酯 (Di-n-octyl phthalate)	16.26	14.66	330	360
4	鄰苯二甲酸丁基苯甲酯 (Benzyl butyl phthalate)	24.86	23.08	42	340
5	鄰苯二甲酸二-(2-乙基)己酯 Di-(2-ethyl hexyl) phthalate	29.23	25.67	270	2000
6	鄰苯二甲酸二正辛酯 (Di-n-octyl phthalate)	33.33	29.83	49	3000

a Data from NIEA R811.2

b Data from EPA Method 606



由於國內傳統環境水樣前處理多為使用固相萃取濃縮(SPE)，配合溶劑萃取後再行分離鑑定，其缺點為步驟繁瑣、易導入溶劑污染而影響偵測極限，且萃取溶劑用量大，常為環保署公告之有毒化學物質，易造成環境二次污染。目前國外只有美國 Balazs 實驗室(Balazs Laboratories)建立 SPE 配合熱脫附(Thermal Desorption, TD)處理液態介質，其分析方式為批次式。此實驗室利用結合式 TD-GC-MS 方法可分析超純水中所含有機污染物(成份如表 2-5)，包括 DOP、DBP、TXIB 以及 siloxanes，其偵測極限可達< 0.2 ppb。DEP 與己二酸二辛酯(Dioctyl Adipate, DOA)其偵測極限範圍在 0.1 至 0.2 ppb (Kumar *et al.*, 2000)。此方法之優點為步驟簡易、沒有溶劑干擾及造成環境二次污染之問題。

表 2-5 超純水中之有機汙染物成份^(Kumar et al., 2000)

Compound (Plasticizers)	MDL(ppb)	Recovery (%)
Diethyl phthalate (DEP)	0.1~0.2	43
2,2,4-trimethyl-1,3-pentane diol diisobutyrate (TXIB)	<0.2	74
Dibutyl phthalate (DBP)	<0.2	97
Dioctyl adipate (DOA)	0.1~0.2	56
Dioctyl phthalate (DOP)	<0.2	54

2.2 樣品前處理技術

在複雜的基質水樣或液態樣品中，分析標的有機汙染物，樣品前處理是相當重要的步驟，理想的樣品前處理技術，應具有免使用溶劑、儀器裝置簡單便宜、處理快速、並可重覆使用吸附劑等優點。下文將介紹一般之有機物的前處理技術。

2.2.1 前處理技術介紹

目前在有機物的捕集技術上歸納為八種，扣除已漸被淘汰的 LLE（液液相萃取），而適合應用在水中有機物的前處理主要有三種，一為利用固態吸附(solid phase extraction, SPE)，將液體中的有機質吸附在固體表面上，再利用溶劑沖提，濃縮至固定體積後進行分析檢測。另一種是近五、六年來新發展的固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)，利用針面上塗附少量的吸附劑進行有機物之捕集，不需要使用溶劑萃取，可以直接注入進行全量分離鑑定。

第三種為吹氣捕集法(purge and trap)，其原理為將氮氣或氦氣導入液態樣品中，將揮發性有機物吹洗出後以內填吸附劑之吸附管進行捕集濃縮，再瞬間加熱吸附管，利用載流氣體將脫附之有機物導入分析儀器進行檢測。現存之前處理技術之差異比較如表 2-6 所示：

表 2-6 現存前處理技術差異比較

前處理技術	吹氣捕集法 (Purge & Trap)	固相萃取法 (SPE)	固相微萃取法 (SPME)
萃取濃縮方式	在水樣中導入惰性氣體，吹洗出之有機物以吸附管進行捕集濃縮	將水樣直接導入吸附管進行有機物捕集濃縮	塗覆吸附劑之採樣針置入水樣中或置於頂空進行有機物捕集濃縮
樣品導入 分析儀器方式	熱脫附 (吸附管需先除水)	溶劑萃取後手動 注射	熱脫附
線上監測	可	否	可
前處理時間	<1 小時	數小時至一天	數十分鐘 ~數小時
萃取溶劑 (二次污染)	無	有	無
偵測極限	ppb 級	ppt~ppb 級	ppb~ppm 級
適用有機物種	揮發性有機物	揮發性及半揮發性有機物、極性有機物	揮發性及半揮發性有機物、極性有機物

2.2.2 吸附劑以及實際應用有關的性質

固相萃取捕集技術 (solid phase extraction, SPE) 可應用在水相污染物及氣相污染物之前處理，捕集在固相吸附劑上之水相污染物再經除水及溶劑萃取來進行濃縮及製備可導入分析儀器之樣品，氣相污染物則可以熱脫附方式直接與分析儀器連接進行樣品導入及分析。一般使用在水相及氣相污染物之吸附劑依其操作條件需求，各有其適用的吸附劑材質，茲針對其吸附劑的選擇分別加以說明。

1. 固相捕集管柱(solid phase extraction, SPE)-溶劑萃取用吸附劑

選擇適當的固相捕集管柱或固相吸附劑 (phase or sorbent)：此部分為整個固相捕集程序中最重要的一部分，依其性質可區分為四類：正相 (normal phase)、逆相 (reverse phase)、離子交換相 (ion exchange phase) 以及吸附相 (adsorption phase)。正相捕集管主要是由極性較強之官能基組成，通常是在捕集非水溶液中，中極性至高極性的樣品；逆相捕集管中充填物極性較弱，常用來捕集水中低極性至中極性的樣品；離子交換相主要藉由離子吸引力滯留樣品，其中以 pH 值、離子強度以及相對離子強度三個因子決定滯留於管柱中之樣品種類；吸附相管柱主要充填無特殊官能基之固相，通常用在非極性樣品中極性物質之吸附，充填物質種類決定其所吸附之物質 (Lee and Hwang, 1998)。

表 2-7 為常見之固相捕集管種類，表 2-8 所列則為進行固相捕集程序時，選擇固相吸附劑 (sorbent) 之一般通則。

表 2-7 常見的固相捕集管

正相	逆相	離子交換相	吸附相
CN ^a	C ₁	SAX	Si
Diol	C ₈	SCX	Florisil
NH ₂ ^b	C ₁₈ or ODS Phenyl	WAX	Alumina N

a 可當逆相使用；b 可當離子交換相使用

表 2-8 選擇固相吸附劑 (sorbent) 一般通則 (勞工安全衛生研究所/分析方法資料庫)

採集介質	適用時機與特性描述
活性碳管	適用於有機溶劑及非極性化合物
矽膠管	矽膠因具有極性基，適用於丁酮、醇類、脂肪族及芳香胺等極性物質採樣，但因對水吸附力強之關係，經常因矽膠中含水量不同而造成對採集物質的吸附力產生差異
XAD-2 樹脂管	120 mg/60 mg 適用於採集甲醛、100 mg/50 mg 適用於採集順丁烯二酸酐與菸鹼、400 mg/200 mg 適用於採集甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)
XAD-7 管	
acrylatepolymer (聚丙酸酯)	適用於採集酚和甲酚
矽酸鎂管 (Florisil)	適用於採集多氯聯苯與性質相似之物質
PorapakQ/P/N	適用於採集甲酸/硫酸二甲酯/乙酸酐

2. 固相捕集管柱(solid phase extraction, SPE)-熱脫附法(thermal desorption, TD)用吸附劑

熱脫附法採樣時通常將一定量的空氣樣品通過吸附管以達到吸附及濃縮的功能，文獻中所使用的採樣方式大多為主動式(幫浦吸引採樣)，熱脫附技術所用的採樣管通常是由空管、吸附劑、具有固定功用的玻璃棉及防止污染的蓋子所組成，一般常用的管子材質為玻璃或不銹鋼，其填裝製備並不困難，因此通常是購買吸附劑後自行在實驗室裝填製備，而採樣管一般常用的材質為玻璃或不銹鋼。

在固態吸附材靜相的選擇上，長期以來使用含碳的吸附物質作為吸附及分離大量有機化合物的吸附劑。固相吸附劑包括活性碳、石墨化碳基、分子篩以及多孔聚合物，為常應用在捕集環境中微量揮發性有機物之前濃縮材料。因為不同型態的吸附劑對於揮發性有機物有不

同的滯留容量，因此依照吸附劑性質選擇吸附劑種類十分重要，表 2-9 為市售分析半揮發性有機物之吸附劑性質。市售的吸附劑主要可分高分子聚合物(Tenax TA 及 Tenax GR)為多孔之吸附材，其吸附原理為吸附物經擴散至孔隙中發生吸附現象。

第二類為石墨化碳吸附材(Carbotrap C 及 Carbopack B)其吸附原理是以內部層狀結構與吸附物種產生凡得瓦爾力鍵結。

表 2-9 市售分析半揮發性有機物之吸附劑性質

Adsorbent	Tenax TA	Tenax GR	Carbotrap C	Carbopack B
Chemical Structure or Name	2,6-diphenyl ene-oxide polymer resin	2,6-diphenyl ene-oxide plus 30% Graphite	graphitized carbon black	graphitized carbon black
Temperature Limit (°C)	350	350	400	400
Affinity for Water	low	low	relatively low	-
Specific Surface Area (m ² /g)	35	24.1	10	100
Pore Volume (cc/g)	2.4	2.4	-	-
Average Pore Size (nm)	200	200	-	-
Denisty (g/cc)	0.25	0.55	0.72	0.36
Mesh size	60/80	60/80	20/40	60/80
Use	C ₅ -C ₂₆ , High boiling compounds	C ₇ -C ₃₀ , Alkyl benzenes, PAH, PCBs	C ₉ -C ₃₀ range	C ₅ -C ₂₀

2.2.3 前處理技術與分析之水(汽)及干擾問題

在溫度為攝氏 30 °C、相對溼度為 90 %時，1 公升空氣含約 28 mg 的水，而即便是脫附出之樣品亦含有高量的水，因此需進行除水步驟。

1. 除水

在進行採樣時，水汽的干擾會導致分析時樣品的波峰分裂及滯留時間嚴重漂移，因此在分析樣品之前，若選用熱脫附儀可搭配幾種方式來處理，如(1)選用斥水性的吸附劑可減少採樣時水份的吸附，(2)樣品分流，(3)惰性乾氣之吹洗(Dry Purge)，以避免水汽在分析上的干擾。表 2-10 列舉各分析流程水汽之影響；常見分析流程除水方式則如表 2-11。

表 2-10 各分析流程水汽之影響

水汽所在位置	影響結果
採樣管	與分析物反應而降低採樣與貯存時的安定性、減少吸附劑上可吸附的位置
冷凝微管	水汽凍結造成栓塞
層析管柱	改變管柱中吸附相的吸附特性、改變滯留時間、分裂波峰、與待分析物共同流出、傷害管柱中固相吸附層
偵檢器	造成質譜儀壓力過大、改變積分面積

表 2-11 常見分析流程除水方式

方法	材質	除水時機	缺點
疏水性 吸附劑	Tenax 系列	吸附時	低沸點化合物無法吸附
分流		吸附後	低濃度不適用分流
通乾燥氣體	N ₂	吸附後	低沸點化合物易去除

2. 有機物檢測上的干擾

劉氏 (2004) 指出水樣中有機物檢測上的干擾，可分為水樣中基質的干擾、採樣介質的干擾、冷凝前濃縮系統的干擾及分析系統的干擾。

- (1) 水樣中基質的干擾：大氣中的水氣含量在常溫常壓下佔有相當高的比例，水氣在分析系統內可能會造成影響，干擾分析。
- (2) 採樣介質的干擾：可能來自於吸附材質未完全清洗及樣品儲存的不穩定性。因此採樣前必須經過完整的清洗流程，且須進行空白測試；而採樣後需確認蓋子是否有關緊，並避免儲存在可能遭受污染的地方，盡量在短時間分析完樣品，以避免衰減效應的干擾。
- (3) 冷凝前濃縮系統的干擾：如冷凝萃取管吸附劑因脫附溫度過高產生的分析物的干擾、冷凝萃取管中吸附劑所含的雜質造成的干擾、冷凝萃取高濃度樣品殘留的干擾及冷凝溫度不穩定所造成的干擾，若低溫溫度不穩，造成萃取量不同，因此冷凝低溫系統需加裝控溫裝置，低溫溫度須在設定溫度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以內。
- (4) 分析系統的干擾：實驗室在分析樣品時，因完全隔離有機溶劑之干擾，並預防管線污染干擾，在樣品流經所有管線及接頭，皆須保溫，防止受到污染，再分析含有濃度樣品時，為避免會殘留效應，而造成下一個樣品分析時的污染時，需加分析一空白樣品，確認系統是否受污染。

2.3 奈米碳管的材料特性與應用

本研究欲開發奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs)作為水樣分析之前濃縮材料，目前有一些文獻提到奈米碳管可作為吸附劑，用來去除水中重金屬，然而對應用於吸附有機物的文獻不多，且未深入探討其吸附方式，對於吸附的效能需經過評估試驗方可得知是否有效的作為前濃縮材料。因此在此研究中將以奈米碳管的吸附特性，以評估其作為新的吸附劑，能更有效的作為捕集環境中有機物的前濃縮材料以及應用於水中有機物之處理。

2.3.1 奈米碳管的製備、結構與表面積

1. 奈米碳管的製備

奈米碳管的合成方法主要有電弧法(arc method)、雷射氣化法(laser vaporization)和催化劑化學氣相沉積法(catalytic chemical vapor deposition, CCVD)，以上三種方法研究的較為廣泛深入，可獲得較大量的奈米碳管。單壁奈米碳管只有克量級，而且得到所需結構的單壁奈米碳管仍比較困難。多壁奈米碳管的製造技術較為成熟，產量可達每小時公斤級，並可對產物的直徑和定向性等進行控制。

2. 奈米碳管的表面特徵與孔結構

1991年，日本 NEC 公司電子顯微鏡專家飯島澄男(Sumio Iijima)利用電弧蒸發(arc-evaporation)合成方式，首先發現了多壁奈米碳管。碳奈米管是一種奈米尺度下具有完整分子結構的新型碳材料，它是由碳原子形成的石墨片捲曲而成的無縫且中空的管體，為碳家族的新成員，可由單層或多層碳石墨片層捲曲而成的無縫中空管而分為單壁奈米碳管與多壁奈米碳管。奈米碳管所形成的孔結構如圖 2-2 所示。

固體所含有的空孔，如果能連通至固體外，稱為開孔隙(open pores)，若被封閉在固體內，則稱之為閉孔隙(closed pores)。依據國際純粹與應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)定義，孔隙結構依其孔隙大小可以分類為下列三個等級：

- (1) 巨孔隙(macropores)：當孔隙寬度超過約 50 nm 時稱之。
- (2) 中孔隙(mesopores)：當孔隙寬度介於 2 ~ 50 nm 之間時稱之。
- (3) 微孔隙(micropores)：當孔隙寬度小於約 2 nm 時稱之。

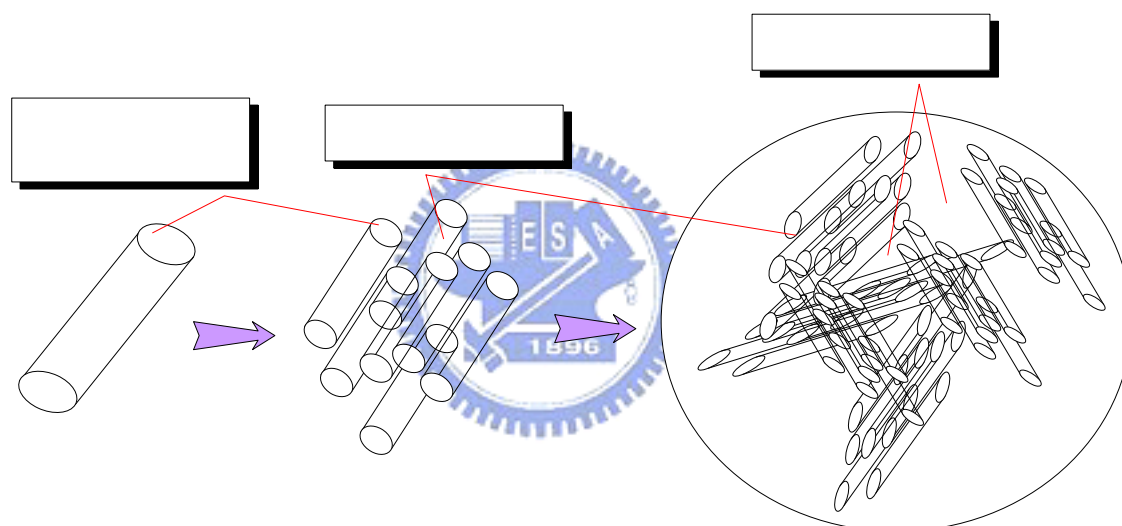


圖 2-2 奈米碳管的孔結構^(成會明, 2004)

3. 奈米碳管的表面積

如圖 2-2 所示對於離散的開孔奈米碳管，其表面由整個碳管中空管腔的內表面和外表面加合而成，對於離散兩端閉合的奈米碳管，其表面則由碳管外表面構成。對於成束的奈米碳管，其表面主要由奈米碳管束的外表面，碳管間形成孔隙的碳管外表面以及開口中空管的內表面組成。

(1) 單壁奈米碳管(single-walled carbon nanotube, SWNT)比表面積

奈米碳管被認為具有高的比表面積，被預為是一種良好的吸附材料。特別對於以離散狀態存在的開口奈米碳管，所有碳原子均為表面原子，這種特殊的結構在無缺陷以及結構為雙面時，使之有可能達到碳質材料的極限表面積為 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而成為比表面積接近於超級活性碳的超大表面積的吸附材料。但目前所測到奈米碳管的比表面積普遍比較小($15\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$)，還小於理論預測值。Peigney *et al.* (2001) 理論計算顯示，奈米碳管的比表面積可在 $50\sim 1315 \text{ m}^2/\text{g}$ 的較大範圍變化，並且單壁奈米碳管的表面積值要比多壁奈米碳管大一個數量值。

對於單壁奈米碳管來說，由於比表面積由單壁奈米碳管的內、外管壁表面組成，表面積小於理論預測值的原因可能有以下幾點：其一、成束形成聚集體，Williams and Eklund (2000) 以蒙特卡羅法(Monto Carlo Method)計算，確實發現隨著成束存在的單壁奈米碳管數目的增大，其表面積降低。其二、開口率偏低，使相當一部分的內管壁表面成為封閉的表面，也造成了表面測量值的降低。其三、純度，摻雜在其中的比重較大的催化劑顆粒會大幅降低表面積的測量值，因此奈米碳管的純化和分離是提高其表面積的重要途徑。

(2) 多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotube, MWNT)的比表面積與碳管外徑之相關性

Peigney *et al.* (2001) 根據單位質量碳的片層之單面表面積為 $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ 進行推導，得到多壁奈米碳管的比表面積與外徑的關係。當奈米碳管的層數以 $2\sim 40$ 層變化時，比表面積可以從 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 變化下降至 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右。證實隨著多壁奈米碳管的增加，其表面積也以下列之經驗式下降。

$$SSA = \frac{1315d}{nd - 0.68 \left[\sum_{i=1}^{n-1} i \right]}$$

式中 SSA 為多壁奈米碳管的比表面積(m²/g)，d 為多壁奈米碳管的外徑(nm)，n 為多壁奈米碳管的碳片層數(n≥2)以及 i 為多壁奈米碳管之第幾層

4. 大表面積奈米碳管的製備和孔徑控制

比表面積的大小決定奈米碳管之吸附能力，因此大表面積奈米碳管的製備非常重要，發展奈米碳管的孔隙，提高其表面積主要有三種途徑：(一)使奈米碳管的閉孔打開而增加其內表面積，(二)使奈米碳管離散而增加外表面積，超音波分散即為最簡易的方法，例如 Bacsá *et al.* (2000) 藉由甲烷在超細分散催化劑上的氣相沉積合成較大表面積的奈米碳管，其表面積可達到 800 m²/g，(三)在奈米碳管上製造缺陷而製備成奈米多孔碳，Naguib *et al.* (2004) 使用壓力鍋改變其溫度及壓力，並將水浸濕至內壁 2-5 nm 的多壁奈米碳管中，由於超過 700°C 石墨化結構會與水發生化學反應，因此最佳的條件在 80 MPa 之壓力以及 650°C 之溫度下可將 15% 的奈米碳管之中空管腔注滿(Fill)。以高解析度穿透式電子顯微鏡觀察在閉口奈米碳管(Close-ended Tube)中液體之流動情形，發現若碳管管壁有缺陷時，水將會經由缺陷處進入至奈米碳管內，也可知碳管上的缺陷可提供其進入的管道，也提升物質進入中空管腔的機會。另外，Peng *et al.* (2005b) 指出氧化後的奈米碳管與 CeO₂-CNTs (複合材料) 表面積大小分別為 152 m²/g 及 189 m²/g。由此看來，CeO₂ 作為載體至奈米碳管上形成的小顆粒可增加表面積。

2.3.2 奈米碳管的純化

以上述之奈米碳管製備技術得到的產物除含有奈米碳管外，還含有無定型碳以及反應中所用的催化劑顆粒等雜質，這些不純物的存在影響奈米碳管的性能及其應用。純化方法主要可分物理法(離心沉澱、微過濾、超音波震盪)與化學法(氣相氧化、液相氧化)，物理法主要根據奈米碳管與雜質物理性質的不同而將其相互分離。化學法則主要利用奈米碳管和碳奈米顆粒無定型碳等雜質的氧化速率不同，將奈米碳管式樣和氧化性物質進行反應以除去雜質。

Esumi *et al.* (1995) 其研究係以濃硝酸與硫酸之化學方法純化以催化劑化學氣相沉積法製成的奈米碳管。利用酸鹼滴定法測出經處理之奈米碳管所含酸基(acidic sites)的濃度，結果顯示以濃硝酸進行純化 4 小時其酸基的濃度為 2.4 mg/g，再以 1:3 體積比的濃硝酸與硫酸混和液分別處理 10 分鐘與 20 分鐘後，其酸基的濃度為 1.8 和 2.8 mg/g，顯示混合酸比單一濃硝酸更能增加奈米碳管上酸基的濃度，並隨著以混合酸處理時間的增加其酸基濃度亦有增加趨勢。Li *et al.* (2002) 研究指出對奈米碳管進行酸洗、加熱震盪之純化程序，可增加許多利於吸附之含氧官能基如-COOH, -OH, -CO 等。Li *et al.* (2003b) 利用不同氧化劑 (H₂O₂、KMnO₄、HNO₃) 對奈米碳管進行純化，研究結果發現以 KMnO₄ 進行純化之奈米碳管對吸附水中 Cd (II) 的效能最高，其吸附容量為 11 mg/L。界達電位量測結果顯示在同一 pH 下其電位的大小為 H₂O₂ > KMnO₄ > HNO₃，且因純化步驟而使得奈米碳管表面產生一些官能基，造成氧化後的奈米碳管的等電位點有下降的趨勢。以 Boehm 方法測得不同氧化劑進行純化後其碳管上所產生官能基的含量，測出的羧基 (Carboxyl, -COOH) 所含的濃度大小為 HNO₃ (0.76 mmol/g) > H₂O₂ (0.56 mmol/g) > KMnO₄ (0.43 mmol/g)。

由此可知，奈米碳管之酸洗純化步驟不僅僅可增加一些有利於吸附的含氧官能基，同時也可去除催化劑小顆粒以及一些雜質碳進而提升碳管的純度。

2.3.3 奈米碳管的吸附特性

在奈米尺度之內所牽涉到的許多物理現象，與我們熟知的巨觀世界中截然不同，包括：量子尺寸效應(quantum size effect)及凡得瓦爾力(van der Waals force)等。在奈米尺度之內，因為許多作用力相對強度改變了，重力變得比較不重要，反而表面張力與凡得瓦爾吸引力就顯得重要的多了。針對奈米碳管有些物質可經由毛細作用進入奈米碳管之中空管腔中，以下將介紹奈米碳管的毛細作用，並舉例：氣體(如氫、氮及氧)與揮發性有機物吸附在奈米碳管之情形。

1. 奈米碳管的毛細作用

Dujardin *et al.* (1998) 把硫(S)、銫(Cs)和硒(Se)注入 MWNT 中，利用 Laplace 方程式推導了潤溼角和表面張力之關係。碳表面被浸溼以及發生毛細作用是液體充滿(物理填滿)進入奈米碳管中空管的基礎，發生毛細作用的前提是液體與奈米碳管間的內表面作用力要足夠大，使之發生浸潤作用(wetting)，液固接觸角與表面張力的關係如下：

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad \Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

θ 為固液接觸角， γ 為液體表面張力， γ_{sv} 為固氣的表面張力， γ_{sl} 為固液表面的張力， ΔP 為氣液介面上的壓力差， r 為中空管半徑

根據上式，物質的固液表面張力(γ_{sv})越小，接觸角(θ)也越小，越容易產生毛細作用而被填滿至奈米級中空管中。Dujardin *et al.* (1994) 指出物質的表面張力應該低於 100~200 mN/m 才可填滿進入奈米中空管。對於一般奈米碳管，可填滿物質主要有以下低表面張力物質：水 (71.96 mN/m)、乙醇及酸，而且研究發現若物質的表面張力越小，越容易進入中空管中。

Ebbesen *et al.* (1996) 指出奈米碳管的孔洞很小，其可發生毛細聚集 (Capillary condensation)，產生強大的吸附勢能，因而物質可藉由

此方式吸附至 CNTs 上。假設液體中的物質可以吸附到奈米碳管的外表面，也可被拉引至內表面內。將閉口的奈米碳管放入強氧化劑中(如硝酸， $\gamma \approx 43 \text{ mN/m}$)，因此可以藉由毛細作用侵蝕碳管的端帽 (tip) 使得碳管兩端開口。Ugarte *et al.* (1998) 指出低熔點金屬 (Pb, Ga, Hg)、元素(S, Cs, Rb, Se) 和 V, Pb 及 Bi 的氧化物皆可浸溼奈米碳管的表面而藉由毛細現象進入中空管腔中。

2. 奈米碳管吸附特性(氣體如氫、氮及氧)

Dillon *et al.* (1997) 的研究指出由於奈米碳管的中空管腔，其毛細管力很強，利於吸附其他原子和分子。奈米碳管(特別是單壁奈米碳管)的中空部分是極好的微容器(micro container)，可吸附大小適合的其直徑的各種分子(如氫原子)。由程式升溫圖譜可看出在傳統多孔碳材料不會產生吸附的條件下，氫也會在單壁奈米碳管中凝縮(condensation)。

Fujiwara *et al.* (2001) 以氮及氧吸附在單壁奈米碳管管束中，研究指出其吸附模式符合 Langmuir 吸附模式，且氣體吸附的過程與單壁奈米碳管的處理有關，以未經處理(as-grown)-SWNTs 和經熱處理(heat-treated)-SWNTs 相比，氣體吸附在未經處理 SWNTs 的位置僅在單壁奈米碳管聚集成束所形成的束間孔中，但經過在 350°C 空氣中加熱一小時之熱處理後使得單壁奈米碳管兩端開孔，在體積低的範圍時氣體先吸附在奈米碳管的中空管腔之內表面而後在體積較高的範圍氣體大部分才吸附在管束之管間孔中。因此在單壁奈米碳管內表面對氣體吸附的親和力比外表面佳。Yang *et al.* (2001) 指出多壁奈米碳管所形成的孔隙分佈可分為較小中孔範圍的中空管結構 (3-4 nm) 以及奈米碳管相互作用、堆積形成較大尺度的堆積孔且其範圍分布較廣，藉由凱文方程式 (Kelvin equation) 解析其尺寸為 20-40nm。由氮等溫吸附曲線發現大部分的吸附量為毛細凝聚所貢獻，由堆積孔所形成毛細凝聚量達 $590 \text{ mg N}_2/\text{g}$ ，佔總吸附量 78.5 %。

3. 奈米碳管吸附特性(揮發性有機物)

Eswaramoorthy *et al.* (1999) 指出單壁奈米碳管經由硝酸處理後，由穿透式電子顯微鏡觀察出碳管兩端為開孔的狀態。並以苯及甲醇之吸附試驗發現苯可吸附在單壁奈米碳管孔隙中，其吸附模式符合 IUPAC 定義之 Type II。甲醇之等溫吸附模式與苯相似，顯示出單壁奈米碳管的微孔結構(4 nm)可容許苯分子通過而吸附。

2.3.4 奈米碳管於分析及水處理之應用

近年來，文獻中提到奈米碳管有作為吸附劑的潛力，不論是用於分析上前處理設備所需之吸附劑材質以及處理水中某些有機物、重金屬等污染物質，將其相關文獻整理成表。表 2-12 為分析上之應用，表 2-13 則為水處理之應用。

雖然奈米碳管目前售價仍然十分昂貴，但若與分析用吸附劑相比則相差不多，且目前國際上正專注於奈米碳管之大量製備技術的研發。未來，奈米碳管的售價必定會降低，且產量也會提升，因此奈米碳管對於環境污染防治上必定有很大的貢獻。

表 2-12 奈米碳管於分析之應用

應用	前處理方法	吸附質	方法概述	作者
前濃縮物質材料	吹氣捕捉法 (Purge and trap)	苯、甲苯、丙酮	可有效作為捕捉水樣中經吹氣出的揮發性有機物(如苯、甲苯、丙酮等)以及可直接濃縮空氣樣品中的揮發性有機物。	Li <i>et al.</i> (2004)
	程式升溫脫附 (TPD)	戴奧辛	對於戴奧辛有強的吸附力，和活性碳相比更為有效的去除戴奧辛。	Long and Yang (2001)
	固相萃取管柱 (SPE)	鄰苯二甲酸酯類	以奈米碳管作為固相萃取法的吸附劑可有效的偵測鄰苯二甲酸酯類其偵測極限可達 0.18–0.86 ppb。顯示出多壁奈米碳管有極大的潛能應用在萃取一些污染物質。	Cai <i>et al.</i> (2003a)
	固相萃取管柱 (SPE)	雙酚 A、4-壬基酚、4-辛基酚	結果顯示多壁奈米碳管可以很容易地從水溶液中定量吸附雙酚 A、4-壬基酚、4-辛基酚。對某些極性較大的物質如雙酚 A 的萃取，多壁奈米碳管的萃取效果優於 C ₁₈ 鍵合矽膠、C ₆₀ 富勒烯與 XAD-2 共聚物；對另一些物質的萃取，多壁奈米碳管的萃取效果也不亞於 C ₁₈ 鍵合矽膠與 XAD-2 共聚物。	Cai <i>et al.</i> (2003b)
	固相萃取管柱 (SPE)	重金屬	MWNT 作為 SPE 的吸附填充物質吸附水中微量 Cd, Mn 以及 Ni。以 ICP-AES 進行偵測其吸附容量分別為 7.42, 4.86, 6.89 mg/g。相同的情況下和以活性碳來比其吸附容量較佳，其方法偵測極限為 Cd (48 ng/L), Mn (21 ng/L) 以及 Ni (36 ng/L)。	Liang <i>et al.</i> (2004)
	捕捉微管 (Microtrap)	甲苯	微量有機物可吸附濃縮在奈米碳管上而後經高溫加熱將其熱脫附 (300~400°C) 至 GC 分析，偵檢器為 FID。 實驗結果顯示具芳香環的甲苯與碳管的六角型網格結構產生 π - π 非共價鍵作用相結合，因此對於低沸點有機物(甲苯) 之分析圖譜在 4.5 分鐘才出現一波峰(總時間為 35 分鐘)。並與市售分析用吸附劑(Carbotrap, Supelco Inc., Supelco Park, PA) 比較其捕捉效率相較之下其效能有提升的趨勢。	Saridara <i>et al.</i> (2005)
層析管柱填充物	填充管柱	揮發性有機物	和具相同表面積的 Carboxen B 相比，PMWCNTs 具有下列的特徵： (1)對化合物具強的吸附力；(2)更均質的表面因此有更多對稱的波峰。	Li <i>et al.</i> (2003a)

表 2-13 奈米碳管於水處理之應用

應用	吸附劑	吸附質	方法概述	作者
重金屬	CNT/Al ₂ O ₃ 複合物	鉛,銅及鎘	奈米碳管(CNT/Al ₂ O ₃)無需進入酸洗純化即有相當的吸附能力，但飽和吸附量仍低於經過酸洗之 CNTs/Al ₂ O ₃ 。其主因為未經純化使得 CNTs 表面缺少負電荷以及催化劑(鎳/鐵)的殘留而影響吸附能力，其吸附模式趨向線性 Langmuir 等溫吸附模式。	蔡氏 (2004)
	CNT 磁性複合物	鉛及銅	製備磁性複合物：四種鐵氧化物如 Fe ₃ O ₄ (magnetite)， γ -Fe ₂ O ₃ (maghemite)， α -Fe ₂ O ₃ (hematite)， α -FeO(OH)(goethite)。以上僅 Fe ₃ O ₄ ， γ -Fe ₂ O ₃ 帶有磁性。吸附後，利用磁分法可有效的將帶磁性的吸附劑分離，回收率高達 98%。	Peng <i>et al.</i> (2005a)
有機物	CNT	1,2 二氯苯	CNT 可有效的移除廢水中 1,2-dichlorobenzene(DCB)之污染物，只需 40 分鐘即可達到平衡。pH 值變化較大時，其吸附效率也不會降低，相對的其他商用吸附劑則明顯受到 pH 值影響。	Peng <i>et al.</i> (2003)
	MWNTs	三鹵甲烷	奈米碳管達平衡所需的時間約需 150 分鐘，而 PAC 約需 360 分鐘，因此奈米碳管的吸附速率非常的快速，因為針對奈米碳管對 THMs 的吸附特性來看吸附時間快速且對氯仿 CHCl ₃ 有良好的吸附因此有其應用潛力)。	Lu <i>et al.</i> (2005)
	CNT/Al ₂ O ₃ CNT/TiO ₂	酚	研究顯示出使用異相混凝可將二氧化鈦或是氧化鋁粉末覆蓋在奈米碳管上，使用陽離子 poly(ethylenimine)(PEI)電解液可有效使奈米碳管表面帶正電，另界面活性劑 sodium dodecyl sulfate(SDS) 硫酸十二酯鈉可有效的產生負電荷。藉由改變 pH 及介面活性劑的種類，可形成均質微孔結構的複合物可增進其吸附能力，複合物與單二氧化鈦相比對酚的光降解一樣有效並此複合之型態有助於分離及回收再利用。	Sun and Gao (2003)
鹵素	CNT/Al ₂ O ₃ 複合物	氟	Al ₂ O ₃ /CNTs 可有效的應用於水體中氟之去除其吸附容量為 AC-300 的 13.5 倍。	Li <i>et al.</i> (2001)
鹽類	CeO ₂ -CNTs	砷酸鹽	將二氧化鈰 (CeO ₂) 作為載體至奈米碳管上 (CeO ₂ -CNTs) 為一新式吸附劑可去除水中砷酸鹽。增加 0-10 mg/L 的 Ca ²⁺ 及 Mg ²⁺ 可使得吸附砷的容量從 10 上升至 81.9 及 78.8 mg/g。並藉由調整 pH (0.1 mol/L NaOH)可有效的使得吸附劑再生其回收率達 94%。	Peng <i>et al.</i> (2005b)