

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

一個吸收氣體的平板式濕式分離器

A parallel plate wet denuder for gas absorption



研究生：林冠宇

指導教授：蔡春進 教授

中華民國九十五年八月

一個吸收氣體的平板式濕式分離器

A parallel plate wet denuder for gas absorption

研究生：林冠宇

Student : Guan-Yu Lin

指導教授：蔡春進

Advisor : Chuen-Jinn Tsai



A thesis

Submitted to Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Environmental Engineering

August 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年八月

一個吸收氣體的平板式濕式分離器

學生：林冠宇

指導教授：蔡春進

國立交通大學環境工程研究所碩士班

摘 要

本研究設計並開發了一種高效率的平板式濕式固氣分離器（Parallel plate wet denuder, PPWD），以改善現今國內煙道酸性氣體標準採樣方法的缺點，有助於提升採樣分析的方便性及準確性。

本研究之平板式濕式固氣分離器由兩片玻璃平板組成作為酸性氣體之吸收表面。由上而下的吸收液流經平板表面後會形成一層水膜，而氣體在平板間由下往上流動而被吸收。每個平板吸收表面長為 150 mm，寬為 75 mm，兩平板間隙為 4 mm。本研究利用 VICI 公司滲透管所產生之 HF 氣體作為測試氣體，滲透速率為 $109 \text{ ng/min} \pm 25\%$ (30°C)，每個平板的去離子水吸收液流量為 1 cc/min，採樣時間為 15 分鐘，氣體流量為 5~10 L/min。氣體由吸收液吸收後，利用 IC 離子層析儀進行吸收液的樣本濃度分析，並據以計算 PPWD 的吸收效率。

實驗結果顯示若玻璃平板為光滑的平面玻璃，即使經塗敷 TiO_2 再配合 UV 光照射，形成的水膜仍不均勻，氣體吸收效率因為部分乾掉表面的槽道效應而僅約為 25%。若利用多孔玻璃平板塗敷 TiO_2 再經 UV 光照射，結果發現其表面親水性佳、水膜均勻，當氣體流量為 5 L/min、7 L/min 和 10 L/min 時氣體吸收效率分別為 $105.36\% \pm 9.06\%$ 、 $96.76\% \pm 1.57\%$ 和 $90.33\% \pm 4.63\%$ ，且實驗結果與理論吸收效率相符。

關鍵詞：濕式固氣分離器、空氣採樣、空氣污染物控制

A parallel plate wet denuder for gas absorption

Student : Guan-Yu Lin
Tsai

Advisor : Dr.Chuen-Jinn

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

A high-efficiency parallel plate wet denuder (PPWD) was designed and developed in this study in order to improve the present standard sampling method for acidic gases from the stack. It is also helpful to facilitate the sampling method and increases the sampling accuracy. The parallel plate wet denuder is made of two glass plates acting as the active surfaces for acidic gas absorption. The scrubbing water is flowing downward along the surfaces to form water film to absorb the gas flowing upward between the two surfaces. Each glass plate is 150 mm long, 75mm wide and the gap between the two plates is 4 mm. HF gas was generated by the permeation tube (144-653-0050-C30, VICI, Metronics, INC., WA, USA) and used as the test gas with the permeation rate of $109 \text{ ng/min} \pm 25\%$ at 30 degree C. Deionized water was used as the scrubbing liquid at the flow rate of 1 cc/min for each plate and the air flow rate was 5~10 L/min during the 15-minute sampling time. An Ion Chromatograph was used to analyze the samples and determined the collection efficiency of the PPWD.

Water film was found to be non-uniform even when TiO_2 nanoparticles were coated on the smooth glass plates and the surfaces were irradiated with UV light.

The gas absorption efficiency was only about 25% owing to the channeling effect through the partially dried surfaces. If the porous glass plates were coated with TiO₂ nanoparticles and irradiated with UV light, super-hydrophilicity was found to be achieved and water film became uniform. When the HF gas flow rate was 5 L/min, 7 L/min and 10 L/min, the gas absorption efficiency was 105.36% ± 9.06%, 96.76% ± 1.57% and 90.33% ± 4.63%, respectively. The experimental data also matched with the theoretical values very well.



Key words: wet denuder, air sampling, air pollution control

誌謝

終於完成了學生生涯中重要的一個階段，此時也代表著未來的我需要更獨立以及更進步的去面對全新的挑戰。要完成一篇論文，並不是一蹴可幾，而是需要日積月累的努力，以及老師的指導。首先我要感謝指導教授 蔡春進 教授的細心指導，不僅幫助我在研究的過程中克服許多難關，同時我也從老師身上學到了許多做人處事應該有的態度，使我獲益良多。

接下來一定要特別感謝實驗室的大學長聖傑學長，因為有學長亦兄亦友的給予我不管是在心靈上或是生活上的援助，我才能在這兩年中順利的完成學業。跟學長慢跑了兩年，也使我的體能回到了良好的狀態，我想這是一輩子都受用無窮的！已畢業的依馨學姊，在自己困苦的日子裡也不忘關心學弟，同時也忍受我沒大沒小的對待，學弟能得此學姊真是三生有幸！感謝世軒學長以及正生學長給予我的照顧，未來還請學長多多指教。

感謝一起奮鬥的財源、珮琪、文智、怡湘、嘉玟、韻如，有你們在旁一起扶持成長、心情低落時一起尋找宣洩的管道，真是太好了。在此也祝福你們未來順順利利，達成自己的目標與夢想！

最後我要謝謝我最愛的家人，有一個幸福美好的家庭，也使我能夠在面對困難時有勇氣面對並且克服，冠宇在此表達最深的感恩，並與你們分享畢業的光榮與喜悅！

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	V
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	5
2.1 酸鹼氣體空氣污染物排放法規.....	5
2.2 酸鹼氣體採樣器之國內外研究現況.....	6
2.2.1 國內現行酸鹼氣體檢測方法.....	6
2.2.2 酸鹼氣體半連續式採樣器之研究現況.....	7
2.3 奈米光觸媒超親水性之研究現況.....	10
第三章 研究方法.....	24
3.1 平板式濕式固氣分離器之設計.....	24
3.1.1 質傳理論.....	24
3.1.2 平板式濕式固氣分離器之構造.....	25
3.2 QA/QC.....	26
3.2.1 檢量線.....	26
3.2.2 方法偵測極限.....	26
3.2.3 空白樣品分析.....	27
3.3 多孔金屬片固氣分離器之採樣方法.....	27
3.4 平板式濕式固氣分離器之測試.....	28
3.4.1 滲透管於不同溫度下之滲透速率校正.....	28
3.4.2 氣體吸收效率實驗.....	28
3.4.3 樣品之分析.....	29
3.4.4 實驗結果之計算.....	29
第四章 結果與討論.....	38
4.1 QA/QC之建立.....	38
4.1.1 檢量線之建立與確認.....	38
4.1.2 方法偵測極限之建立與確認.....	38
4.2 吸收液蒸散實驗與水膜厚度的量測.....	38
4.3 標準氣體於不同溫度下之擴散速率校正.....	39

4.4 氣體吸收效率實驗40



表目錄

表 1.1 物質安全資料表（行政院環保署，本區毒災諮詢應變中心， http://www.eric.org.tw/ ）	3
表 1.2 半導體業與光電業無機酸鹼標準檢測方法偵測極限與排放範圍比較表（黃與蔡， 2003；NIEA A452.70B，民國 93 年）	4
表 2.1 「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 日修正發布	11
表 2.2 「固定污染源空氣污染物排放標準」（行政院環保署，民國 90 年）	11
表 2.3 「光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準」（行政院環保署，民 國 95 年）	12
表 2.4 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜之超親水性比較（Machida et al. (1999)；Guan et al. (2003)） ..	12
表 4.1 F ⁻ 之檢量線及相關係數	41
表 4.2 檢量線之確認	41
表 4.3 方法偵測極限	42
表 4.4 在不同氣體流量下吸收液之蒸散量	43
表 4.5 吸收液在多孔玻璃平板表面之停留時間量測結果	44



圖目錄

圖 2.1 氣體吸收效率比較圖，(a)硝酸，(b)鹽酸，(c)氫氟酸，(d)氯氣。●：塗敷 5%碳酸鈉之多孔金屬片，○塗敷 3%碳酸鈉之多孔金屬片，■：矽膠管法，▲：吸收瓶法（圖(a)~(c)）。●：塗敷 4%檸檬酸之多孔金屬片，○塗敷 2%碳酸鈉之多孔金屬片，▲：吸收瓶法(圖(d))(Tsai et al., 2001b)。	13
圖 2.2 HF 去除效率和進口濃度關係圖(Tsai et al., 2003)。	14
圖 2.3 濕式固氣分離器示意圖(Willeke and Baron, 2001)。	15
圖 2.4 濕式圓柱型固氣分離器示意圖。(a) 玻璃填充管，(b) 聚碳酸脂薄膜管，(c) 聚乙烯薄膜管，(d)圓管內壁塗敷SiO ₂ 之圓管(Simon et al., 1991)。	16
圖 2.5 平板式濕式固氣分離器示意圖，灰色區塊為二氧化矽塗敷之吸收表面(Simon and Dasgupta, 1993)。	17
圖 2.6 平板式濕式固氣分離器在不同氣體流量下之氣體吸收效率測試氣體為SO ₂ ，PPD1: 吸收表面寬：36mm，長：300mm，PPD2:吸收表面寬：50mm，長：300mm。	18
圖 2.7 平板濕式固氣分離器在不同氣體流量下之氣體吸收效率，測試氣體為SO ₂ ，虛線為理論計算值，實現為實驗數值(Dasgupta et al., 1999)。	19
圖 2.8 平板式濕式固氣分離器示意圖，以親水性聚脂薄膜(hydrophilic polyester screen) 作為吸收表面來取代二氧化矽之塗敷(Rosman et al., 2001)。	20
圖 2.9 薄膜式濕式平板固氣分離器示意圖(Dasgupta et al., 2004)。	21
圖 2.10 薄膜式濕式平板固氣分離器在不同氣體流量下之氣體吸收效率，測試氣體為SO ₂ 。○：吸收液為 5mM H ₂ O ₂ 之實驗值，●：吸收液為 5mM H ₂ O ₂ +5mM NaOH之實驗值，----：理論計算值(Dasgupta et al., 2004)。	22
圖 2.11 紫外光催化TiO ₂ 表面超親水性之機制(Fujishima et al., 2000)。	23
圖 3.1 氣體吸收效率理論值(Hinds, 1999)。	33
圖 3.2 平板式濕式固氣分離器示意圖	34
圖 3.3 平板式濕式固氣分離器	35
圖 3.4 多孔金屬片固氣分離器	36
圖 3.5 氣體吸收效率實驗流程圖	37
圖 4.1 F ⁻ 標準溶液分析圖譜。標準液濃度分別為 0、10、30、60、80ppb。	46
圖 4.2 F ⁻ 之檢量線，y=893.93+6931.7，R ² =0.9957	47
圖 4.3 標準氣體於不同溫度下之擴散速率校正曲線	48
圖 4.4 光滑玻璃板吸收表面塗敷TiO ₂ 並照射UV光 2 小時，經採樣一小時後之表面水膜乾燥狀況（左側吸收板）斜線部分為乾燥區塊。	49
圖 4.5 光滑玻璃板吸收表面塗敷TiO ₂ 並照射UV光 2 小時，經採樣一小時後之表面水膜乾燥狀況（右側吸收板）斜線部分為乾燥區塊。	50
圖 4.6 氣體吸收效率實驗，測試氣體為HF，氣體流量為 5l/min，吸收液流量為 1cc/min，吸收表面為光滑型玻璃平板塗敷TiO ₂ 並照射UV光 2 小時。	51
圖 4.7 多孔型玻璃平板塗敷TiO ₂ ，在經UV光照射 2 小時，未通入吸收液之表面。	52
圖 4.8 多孔型玻璃平板塗敷TiO ₂ ，在經UV光照射 2 小時，採樣一小時後之表面水膜均	

勻狀況。由光照射面可看出水膜均勻流於整個吸收表面。 53

圖 4.9 氣體吸收效率實驗，測試氣體為HF，氣體流量為 5l/min、7l/min、10l/min，吸
收表面為多孔型玻璃平板塗敷TiO₂並照射UV光 2 小時。 54



第一章 前言

1.1 研究背景

可水溶性無機氣體，如SO₂或是NO_x，對於大氣中的化學組成佔有重要的影響力。NO_x與光化學反應後會產生光煙霧，不僅造成視覺上的影響，並且對於人類的呼吸系統造成傷害。而SO₂更是主要酸沈降的來源(Schwarz,1989)。新竹科學工業園區在生產晶圓過程時，需使用大量的酸鹼液體進行濕蝕刻，經常利用的酸性液體有氫氟酸、鹽酸、硝酸、硫酸等。這些溶液會產生酸性廢氣，經由各工廠之空氣污染防治設備進行處理後由煙囪排放於大氣中。人體若長期暴露於這些酸性氣體中，會產生咳嗽、呼吸困難、噁心、嘔吐、牙齒變色等症狀（行政院環保署物質安全資料表）。其中氫氟酸及氫氯酸為半導體業之主要排放氣體，若在含有 5.50ppm之氫氟酸環境下暴露數分鐘可能致死，屬於高毒性之物質。各無機酸鹼氣體對人體產生之危害及控制劑量如表 1.1 所示。

有鑑於此，對於大氣中無機污染氣體的瞭解是非常重要的課題，但是現今的無機酸鹼氣體檢測方法還有待進一步的開發，原因有二：1.採樣時間過長。現行之國內標準無機酸鹼氣體採樣法之煙道採樣需要 30 分鐘，而周界採樣需要 12 小時的採樣時間，對於變動性較大的環境監測較不適用。2.無法達到分析儀器的偵測極限。現行之無機酸鹼氣體標準採樣法及其偵測極限如表 1.2 所示(黃與蔡，2003)，其中氫氟酸、氫氯酸之檢測方法之偵測極限分別為 0.2mg/Nm³、3 mg/Nm³，皆大於半導體廠及光電廠之排放標準，而硝酸及磷酸則無標準方法。為了解決上述酸鹼氣體煙道採樣標準方法之缺點，黃與蔡(2003)發表一種多孔金屬片固氣分離器，已由行政院環保署認可為排放管道無機酸鹼氣體之標準採樣方法(NIEA A452.70B)，但是此採樣器之缺點為多孔金屬片需經過塗敷及萃取的步驟，易受到人為污染而產生誤差。本研究針對上述之問題，設計出一種平板式濕式固氣分離器，可同時採集無機酸鹼氣體及微粒狀污染物，減少繁雜的採樣器準備過程及人為的污染現象。

1.2 研究目的

濕式擴散型固氣分離器近年來已廣泛的使用在氣體污染物的採樣工作中 (Dasgupta et al., 1997) ，其原理是利用氣體與微粒擴散係數的不同而達到固氣分離的效果，其中可溶性無機酸鹼氣體會藉著擴散作用由吸收液吸收，微粒則隨著層流氣流通過分離器。Dasgupta et al. (1997)的分離器利用連續的吸收液流動並結合 IC(Ion Chromatography) 離子層析儀可作為一半連續式之自動採樣器。對於現行之無機酸鹼標準採樣方法而言，半連續式自動採樣器除了可減少傳統式固氣分離器需塗敷的複雜過程外，也可避免在萃取過程中因人為污染所產生的誤差，並且可進行連續的環境品質監測，對於大氣環境的空氣品質更能有效掌控。

本研究主要為開發出國內之平板式濕式固氣分離器並結合 IC 離子層析儀作為一半連續式自動無機酸鹼氣體偵測器，主要研究內容如下：

1. 吸收表面之潤濕性測試：利用平滑型玻璃塗敷TiO₂與多孔型玻璃塗敷TiO₂並分別配合UV光照射進行表面可潤濕性測試。
2. 測試平板式濕式固氣分離器對於 HF 之吸收效率，並針對不同氣體流量進行實驗，再將實驗結果與理論值進行比對。

本實驗首先進行實驗室測試工作，未來開發完成後再進行實場煙道採樣及環境監測，如此有助於科學園區各廠區之污染防治設備效率的提升、法規之推動，也可有效改善空氣品質，維護生活環境及人類健康。

表 1.1 物質安全資料表（行政院環保署，本區毒災諮詢應變中心，
<http://www.eric.org.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。	刺激趕、皮膚灼傷、骨質弱化。	8 小時平均容許濃度 3ppm。 短時間容許濃度：6ppm。	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：5ppm。	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 2ppm。 短時間容許濃度：4ppm。	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： 1mg/m ³ 。短時間容許濃度： 2mg/m ³ 。	可能導致呼吸道癌症物質。

表 1.2 半導體業與光電業無機酸鹼標準檢測方法偵測極限與排放範圍比較表（黃與蔡，2003；NIEA A452.70B，民國 93 年）

標準方法	無機酸物種	採樣方法	分析方法	偵測極限	半導體產業排放標準	光電業排放標準
NIEA A409.70A	HF	吸收瓶	比色法	0.2 mg/Nm ³	0.05~0.9 mg/Nm ³	0.2~0.7 mg/Nm ³
NIEA A412.70A	HCl	吸收瓶	比色法	3 mg/Nm ³	0~0.35 mg/Nm ³	0.01~0.08 mg/Nm ³
NIEA A441.1B	H ₂ SO ₄	等速吸引+吸收瓶	滴定法	0.1 mg/Nm ³	0~0.7 mg/Nm ³	0~0.25 mg/Nm ³
無標準方法	HNO ₃	N/A	N/A	N/A	ND	0~0.03 mg/Nm ³
無標準方法	H ₃ PO ₄	N/A	N/A	N/A	0~0.1ppm	ND
NIEA A452.70B	HF、HCl、HNO ₃ 、H ₃ PO ₄ 、H ₂ SO ₄	多孔金屬片固氣分離器	IC 離子層析離	HF: 0.86μgN/m ³ HCl: 1.310.86μg/ Nm ³ HNO ₃ : 0.75μgN/m ³ H ₃ PO ₄ : 1.46μgN/m ³ H ₂ SO ₄ : 2.49μgN/m ³	同上	同上

資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所，標準檢測方法

第二章 文獻回顧

2.1. 酸鹼氣體空氣污染物排放法規

半導體廠及光電業是目前台灣最重要的經濟命脈，也是全球科技提升的重要產業之一。半導體晶原製造需經過氧化、物理氣相沈積、化學氣相沈積、磊晶沈積、離子植入、蝕刻、微影、清洗、擴散、薄膜沈積、及平坦化等製成，在這些過程當中，晶圓會利用硫酸、硝酸、氫氟酸、氨液等進行濕式蝕刻（黃與蔡，2003），其產生之酸鹼蒸汽即為半導體廠酸鹼氣體的來源。針對半導體廠酸鹼氣體的排放標準，行政院環保署已於民國 88 年公布「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」（行政院環保署，民國 88 年），其中規定氫氟酸、硝酸、硫酸液滴、鹽酸及磷酸之去除效率需高於 95%，或是氫氟酸、硝酸、鹽酸及磷酸之排放量需少於 0.6kg/hour、硫酸必須少於 0.1 kg/hour，且當酸性氣體由濕式洗滌塔處理無法證明達到上述規範時，其洗滌塔循環水槽之pH值應大於 7、潤濕因子應大於 0.1m²/hr、填充段空塔滯留時間應大於 0.5 秒及填充物比表面積應大於 90m²/m³，法規內容如表 2.1。美國EPA也針對半導體場所排放的有機、無機氣體污染物進行規範，其中有機氣體污染物之去除效率要達到 98%，或濃度低於 20ppmv，而無機氣體主要為氫氟酸及氫氯酸，其去除效率要達到 95%，或濃度需低於 0.42ppmv(USEPA, 2003)。

針對排放管道及周界空氣污染物之標準，行政院環保署於民國 90 年發布「固定污染源空氣污染物排放標準」（行政院環保署，民國 90 年），內容包括硫酸液滴、氟離子、氯化氫、及氨氣等酸鹼氣體之規範，但對於磷酸及硝酸並無規範，排放標準如表 2.2 所示。

針對光電產業之酸性氣體排放標準，行政院環保署於民國 95 年發布「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 95 年），其中針對氫氟酸及鹽酸進行規範但是磷酸、硝酸及氨氣並無規範，排放標準如表 2.3 所示。

2.2. 酸鹼氣體採樣器之國內外研究現況

2.2.1 國內現行酸鹼氣體檢測方法

近年來，環保署針對半導體及光電廠煙道無機酸鹼氣體排放之監測方法大多是利用吸收瓶來採集氣體，以氫氟酸為例（NIEA A409.71A），首先將氫氧化鈉吸收液倒入兩個吸收瓶內並進行氣體採樣工作，之後再將樣本液體稀釋到一定的體積，最後利用鑷錯合劑比色法進行氟化物濃度分析。此採樣分析法過程耗時，且容易受到人員操作不良而產生誤差，偵測下限為 $0.2\text{mgF}^-/\text{Nm}^3$ ，亦無法有效檢測煙道管中之HF排放濃度。

針對國內現行之無機酸鹼檢測方法問題，Tsai et al. (2001a and 2001b) 設計了一種多孔金屬片固氣分離器，並與矽膠管法及吸收瓶法進行吸收效率比對。分離器由鐵氟龍材質製造，包括兩層慣性衝擊板，用來去除截取氣動直徑為 9.5 及 $2.0\ \mu\text{m}$ 的微粒，下游端再放置 37mm 的濾紙以去除小於 $2.0\ \mu\text{m}$ 的微粒，其後再放置兩片多孔金屬片收集氣體污染物。測試氣體為 HNO_3 、 HCL 、 HF 、 NH_3 。實驗結果如圖 2.1 所示，當多孔金屬片固氣分離器塗敷 3% 及 5% 的碳酸鈉時，其破出時間皆為 3 小時，但採樣 4 小時後塗敷 5% 碳酸鈉之多孔金屬片吸收效率較佳。且其採樣效率皆較矽膠管法與吸收瓶法為佳。

針對新竹科學園區半導體廠與光電廠酸鹼氣體去除效率之檢測方面，Tsai et al. (2003a) 利用多孔金屬片固氣分離器進行煙道採樣。檢測結果發現，當 HF 之進口濃度小於 $650\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 時，洗滌塔去除效率會隨進口濃度增加而上升，而當進口濃度大於 $650\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 時，去除效率則略大或略小於一定值，且當進口濃度低時，洗滌塔對於 HF 之去除效率不佳(圖 2.2)。而針對環境監測方面，Tsai et al. (2003b) 也曾利用多孔金屬片固氣分離器進行新竹科學園區之周界酸鹼氣體採樣分析，並使用蜂巢式固氣分離器進行比對，實驗結果發現此兩種採樣器之相關性佳，而氫氟酸、氫氯酸、亞硝酸、硝酸、二氧化硫、氨氣之濃度分別為 $3.71\pm 2.44\ \text{ppb}$ 、 4.60 ± 2.61

ppb、 1.11 ± 0.76 ppb、 1.48 ± 1.16 ppb、 5.83 ± 2.81 ppb、 11.14 ± 3.50 ppb。

根據黃與蔡(2003)所發表之多孔金屬片固氣分離器，行政院環保署於民國 93 年公告實施「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)。其方法是將多孔金屬片塗敷 5%之 Na_2CO_3 溶液，製備完成之多孔金屬片固氣分離器利用等速吸引法進行煙道酸性氣體採樣，採樣完成後將分離器帶回實驗室並利用超純水做為試劑水進行多孔金屬片萃取，最後再利用 IC 離子層析儀進行樣品濃度分析。

2.2.2 酸鹼氣體半連續式採樣器之研究現況

上節所提到的採樣方法過程較繁雜，且容易受到人為操作不當而產生誤差。而煙道採樣需 30 分鐘，周界採樣需 12 小時，較不適用於檢測氣體濃度變動較大的環境。為了改善這些缺點，國外已開發出許多連續式濕式固氣分離器。Willeke and Baron (2001)提到一種濕式固氣分離器如圖 2.3 所示，其主體是由玻璃圓管構成，管中央再置入一多孔薄膜圓管。此種分離器分為兩種形式，其一是將待測氣體通入中央之多孔薄膜圓管，而吸收液則由玻璃圓管之下方進入，再由上方流出，氣體就由連續流動的液體吸收。另一種則是將液體通入中央之多孔薄膜圓管，氣體則由玻璃圓管上端進入，下方流出。

Simon *et al.* (1991) 發表四種自動濕式圓柱型固氣分離器，分別為玻璃填充管、聚乙烯薄膜管、聚碳酸脂薄膜管、及圓管內壁塗敷 SiO_2 之固氣分離器，其採樣效率及適用性又以在吸收表面塗上 SiO_2 之分離器為最佳，其設計如圖 2.4 所示。此分離器的優點為利用連續流動的水膜，取代塗敷的多孔金屬片，可減少人為污染，且可適用於多種可溶性氣體。實驗結果發現當分離器之管柱為 38cm 時，氣體吸收效率較理論計算值為佳(Simon *et al.*, 1991)。

Simon and Dasgupta (1993)發表平行平板固氣分離器，其分離器(圖 2.5)表面塗敷一層二氧化矽層做為表面親水性材質。兩平行平板為玻璃材質製成，吸收表面之高與寬為 600mm、36mm 或 50mm，兩平板間隙為 3mm，測試氣體為 SO_2 ，採樣流量為 10L/min。吸收液體為 0.5mM 之 H_2O_2 ，吸收液流量為 265 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。其

實驗結果如圖 2.6，顯示當採樣流量為 5L/min時，採樣效率可達 100%，但仍有吸收液蒸散的問題。

Simon and Dasgupta (1995)針對空氣中之硝酸鹽及亞硝酸鹽在採樣時所遭遇的干擾進行探討，並利用平行平板固氣分離器結合固體微粒收集系統對HONO及HNO₃的氣體及固體微粒進行採樣測試。平行平板固氣分離器之設計與Simon and Dasgupta (1993) 所發表之固氣分離器相同，其穿透效率理論公式如式(2.1)：

$$1 - f = 0.91e^{-3.77\alpha DL/Q}, \quad \alpha = 2b/a \quad (2.1)$$

其中：

f =氣體吸收效率(%)

L =吸收平板之長(cm)

Q =採樣氣體之流量(cm³/s)

D =氣體擴散係數(cm²/s)

a, b =吸收平板之寬及兩平板之間的間隙(cm)

其實驗結果發現當採樣氣體流量為 5 L/min時，對於HONO及HNO₃氣體之吸收效率皆大於 95%，且NO與 NO₂對於HONO及HNO₃ 所產生的干擾非常微量。

Willeke and Baron (2001) 介紹了不同形式擴散型固氣分離器之穿透理論值，包括圓柱形、平板形、平行圓柱形及平行圓盤形固氣分離器。其中平板形固氣分離器之穿透理論如式(2.2)、(2.3)：

$$P = 0.9104 \exp(-2.8278\mu) + 0.0531 \exp(-32.147\mu) + 0.01528 \exp(-93.475) + 0.00681 \exp(-186.805) \quad \text{for } \mu > 0.05 \quad (2.2)$$

$$P = 1 - 1.526\mu^{2/3} + 0.15\mu + 0.0342\mu^{4/3} \quad \text{for } \mu \leq 0.05 \quad (2.3)$$

式中：

$$\mu = \frac{8DLW}{3QH}, \quad D \text{ 為氣體擴散係數, } L \text{ 為平板長, } W \text{ 為平板寬, } Q \text{ 為氣體體積}$$

流量，H 為兩平板間隙。

Dasgupta et al. (1999)發表濕式平行平板固氣分離器結合毛細離子層析儀，其平行平板固氣分離器之特點為尺寸較小，適用於採集低濃度之酸性可溶性氣體，且因吸收液流速較低（ $15 \mu\text{l}/\text{min}$ ）可適用於長時間偵測。吸收表面為熱塑型玻璃經過熱處理與二氧化矽粉末結合，達成表面潤濕的效果。針對 SO_2 氣體測試結果發現，當採樣流量為 $0.4\text{L}/\text{min}$ 時採樣效率可達100%(圖 2.8)，而偵測極限為1.6ppt。

在周界採樣方面，Rosman et al. (2001) 利用Simon and Dasgupta (1993)所發表之平行平板固氣分離器進行周界採樣，實驗結果發現以二氧化矽塗敷之吸收表面會受到油性氣體附著，而使得潤濕性效果不佳，且無法用溶劑清洗使其恢復表面潤濕性，因此提出以親水性聚脂薄膜(hydrophilic polyester screen)作為吸收表面來取代二氧化矽之塗敷，因親水性聚脂薄膜有更好的可潤濕性，且可減少分離器收集表面乾燥的風險。分離器設計如圖 2.9，包括分離器之主體及兩側平板，在兩側平板上放置一層聚脂薄膜，並將其下方切割為V字形以防止吸收液殘留，吸收面積為 202cm^2 ，吸收液為 1.0mM 之 H_2O_2 ，流量 $0.25\text{mL}/\text{min}$ ，測試氣體為 SO_2 、 HNO_3 ，流量為 $5\text{L}/\text{min}$ 。實驗結果發現，當測試氣體為 SO_2 、以乾燥空氣為零給空氣時上升時間與下降時間約為20分鐘，而以潮濕空氣作為零給空氣時，經過12小時的採樣後無法歸零，同樣的情況亦出現在 HNO_3 氣體，以潮濕空氣作為零給空氣時，分離器對 HNO_3 之歸零時間及上升時間約需要3-4小時，顯示記憶效應對於 HNO_3 之影響非常顯著。

Dasgupta et al. (2004) 發表薄膜平行平板固氣分離器。其利用含有高度親水性的薄膜作為潤濕表面，可防止因為分離器傾斜而導致吸收液流入進氣口，而造成採樣誤差，其構造如圖 2.10。此分離器包含兩個外側夾板即一內夾板，夾板長 300mm 、寬 57mm ，反應面積長 220mm 、寬 13mm 。測試氣體為 1.0ppmv SO_2 ，流量為 $1.0\text{-}2.0\text{SLPM}$ 。吸收液為 5mM H_2O_2 或 5mM $\text{H}_2\text{O}_2+5\text{mM}$ NaOH ，流量為 $500 \mu\text{L}/\text{min}$ 。實驗結果顯示當吸收液為 5mM $\text{H}_2\text{O}_2+5\text{mM}$ NaOH 時吸收氣體效率較佳，當氣體流量為 1.7LPM 時，對於 SO_2 氣體之吸收效率可達99%(圖 2.11)，且上

升時間與下降時間皆在五分鐘以內。

以上為國外對於半連續自動監測器之研究現況，綜觀上述所提到之濕式固氣分離器，其各種表面潤濕性處理之方法仍有可潤濕性差或記憶效應等影響，因此本研究提出以多孔玻璃板塗敷TiO₂，並配合UV光照射使光觸媒產生超親水特性，以達到表面潤濕的效果。

2.3 奈米光觸媒超親水性之研究現況

奈米TiO₂光觸媒近年來已廣泛的使用在表面超親水性之改質以及鏡面防霧等用途上。Wang *et al.* (1997) 文獻中提到，在玻璃表面鍍上一層TiO₂薄膜，在未照射UV光前，水與表面的接觸角為 72°±1°，而照射UV光後，水與表面接觸角為 0°±1°，且其親水特性與其光催化特性無關。Fujishima *et al.* (2000) 文獻中提到，當UV光照射在TiO₂薄膜表面時，會激發電子產生電子電洞對，電子將Ti⁴⁺還原為Ti³⁺，而電洞將O²⁻氧化為O₂。此時氧原子離開產生一個氧空位後，水分子進來填補氧空位並形成OH基，如此即成為親水性表面。反應機制如圖 2.11：

Wark *et al.* (2005) 利用TiO₂奈米微粒製備親水性薄膜，其方法是利用TTIP (Titanium tetraisopropoxide)作為起使物質，利用溶膠凝膠法及高溫鍛燒使玻璃表面形成一層親水性的TiO₂薄膜，鍛燒溫度為 500°C，經UV光照射薄膜四小時水與膜面的接觸角 < 5°，但在不照光四小時後，接觸角上升為 38-39°。

為了增加光觸媒薄膜在無照光情況下超親水特性的時間，Machida *et al.* (1999) 及Guan *et al.* (2003)分別利用不同的前趨物質製備TiO₂-SiO₂薄膜，發現在無UV光照射下可有效增加薄膜超親水性之時間，實驗結果如表 2.4 所示。結果發現利用TiO₂+ SiO₂溶液作為前驅物質所製備出的薄膜在無光照射下其超親水特性表現較佳。

表 2.1 「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 日修正發布

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 0.6kg/hr。
硫酸	排放削減率應大於 95% 或工廠排放量應小於 0.1kg/hr。

表 2.2 「固定污染源空氣污染物排放標準」(行政院環保署，民國 90 年)

排放物種	排放管道標準	周界標準
硫氧化物(SO ₂)	650ppm	0.3ppm
硫酸液滴(H ₂ SO ₄)	200mg/Nm ³	50mg/Nm ³
氯化氫(HCl)	80ppm or 1.8kg/hr 以下	0.1ppm
氨氣(NH ₃)	以法規第七條之方法計算， $a_2=4.3 \times 10^{-4}$	1ppm



表 2.3 「光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準」(行政院環保署，民國 95 年)

氫氟酸	廢氣在處理設備處理前之排放濃度大於 3ppm	處理效率達 85%，或煙道排放量小於 0.1kg/hr。
	廢氣在處理設備處理前之排放濃度小於 3ppm	處理效率達 75%，或煙道排放量小於 0.1kg/hr。
鹽酸	廢氣在處理設備處理前之排放濃度大於 3ppm	處理效率達 85%，或煙道排放量小於 0.2kg/hr。
	廢氣在處理設備處理前之排放濃度小於 3ppm	處理效率達 75%，或煙道排放量小於 0.2kg/hr。

表 2.4 TiO₂-SiO₂ 薄膜之超親水性比較(Machida et al. (1999); Guan et al. (2003))

	前驅物質	最佳SiO ₂ 含量	照 UV 光後水滴接觸角	無照光後接觸角
Machida et al. (1999)	TiO ₂ sol. + SiO ₂ sol.	15%	照射 24 小時之接觸角： 0°	不照光 24 小時之接觸角： <5°
Guan et al. (2003)	TEOS + TBOT	40%	照射 1 小時之接觸角： 3°	不照光 24 小時之接觸角： 6°

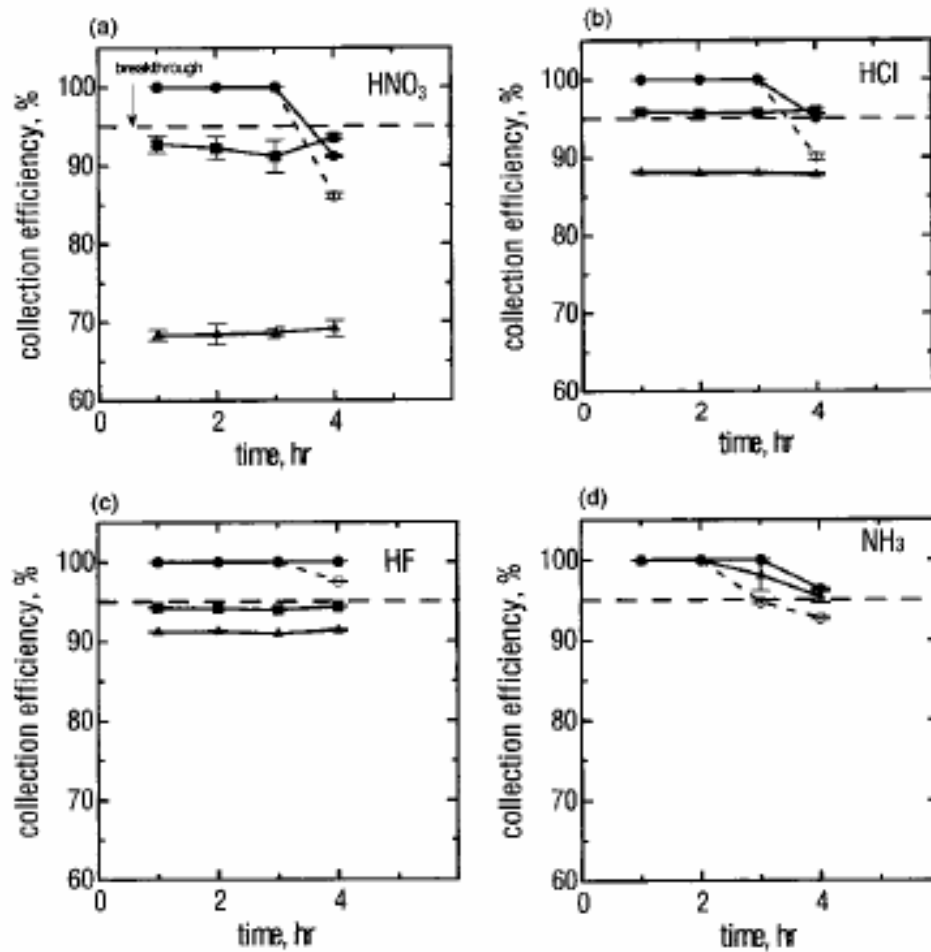


圖 2.1 氣體吸收效率比較圖，(a)硝酸，(b)鹽酸，(c)氫氟酸，(d)氨氣。●：塗敷 5%碳酸鈉之多孔金屬片，○塗敷 3%碳酸鈉之多孔金屬片，■：矽膠管法，▲：吸收瓶法（圖(a)~(c)）。●：塗敷 4%檸檬酸之多孔金屬片，○塗敷 2%碳酸鈉之多孔金屬片，▲：吸收瓶法(圖(d))(Tsai et al., 2001b)。

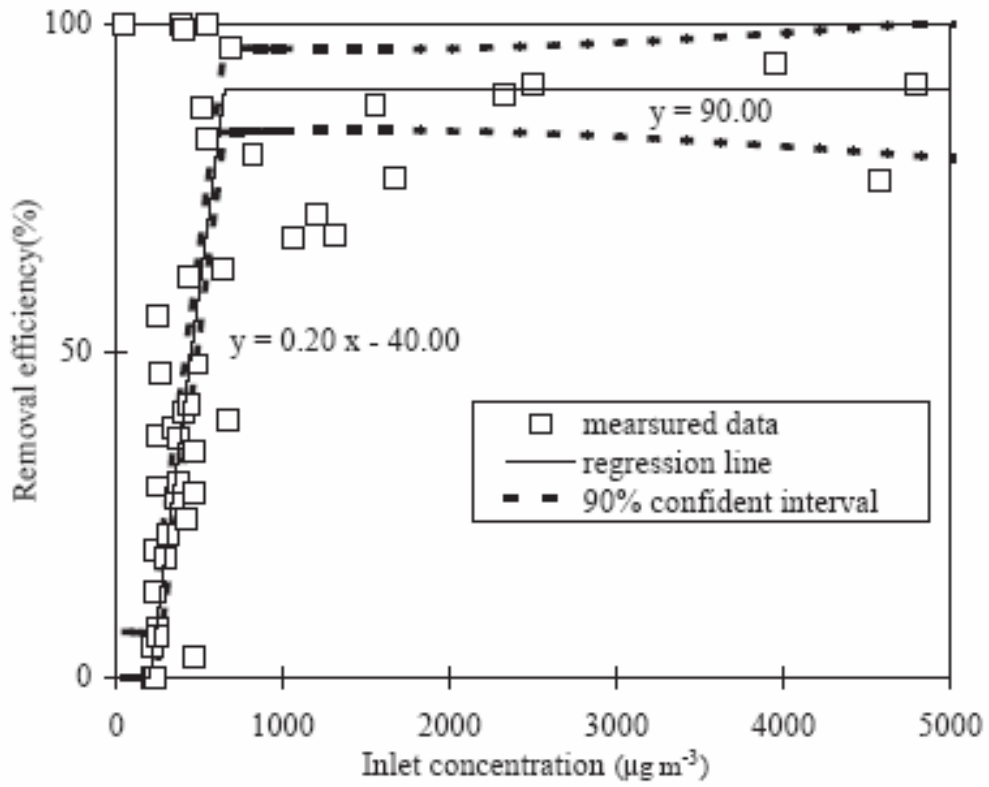


圖 2.2 HF 去除效率和進口濃度關係圖(Tsai et al., 2003)。



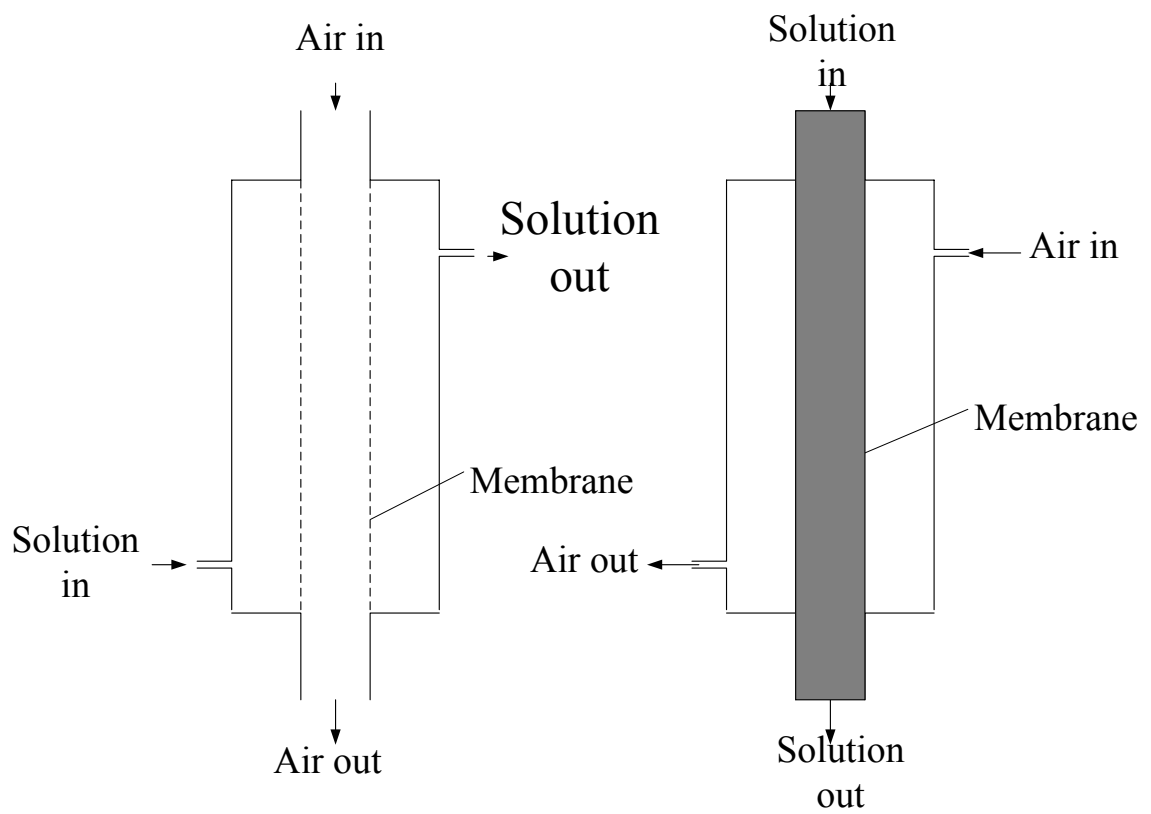


圖 2.3 濕式固氣分離器示意圖(Willeke and Baron, 2001)。

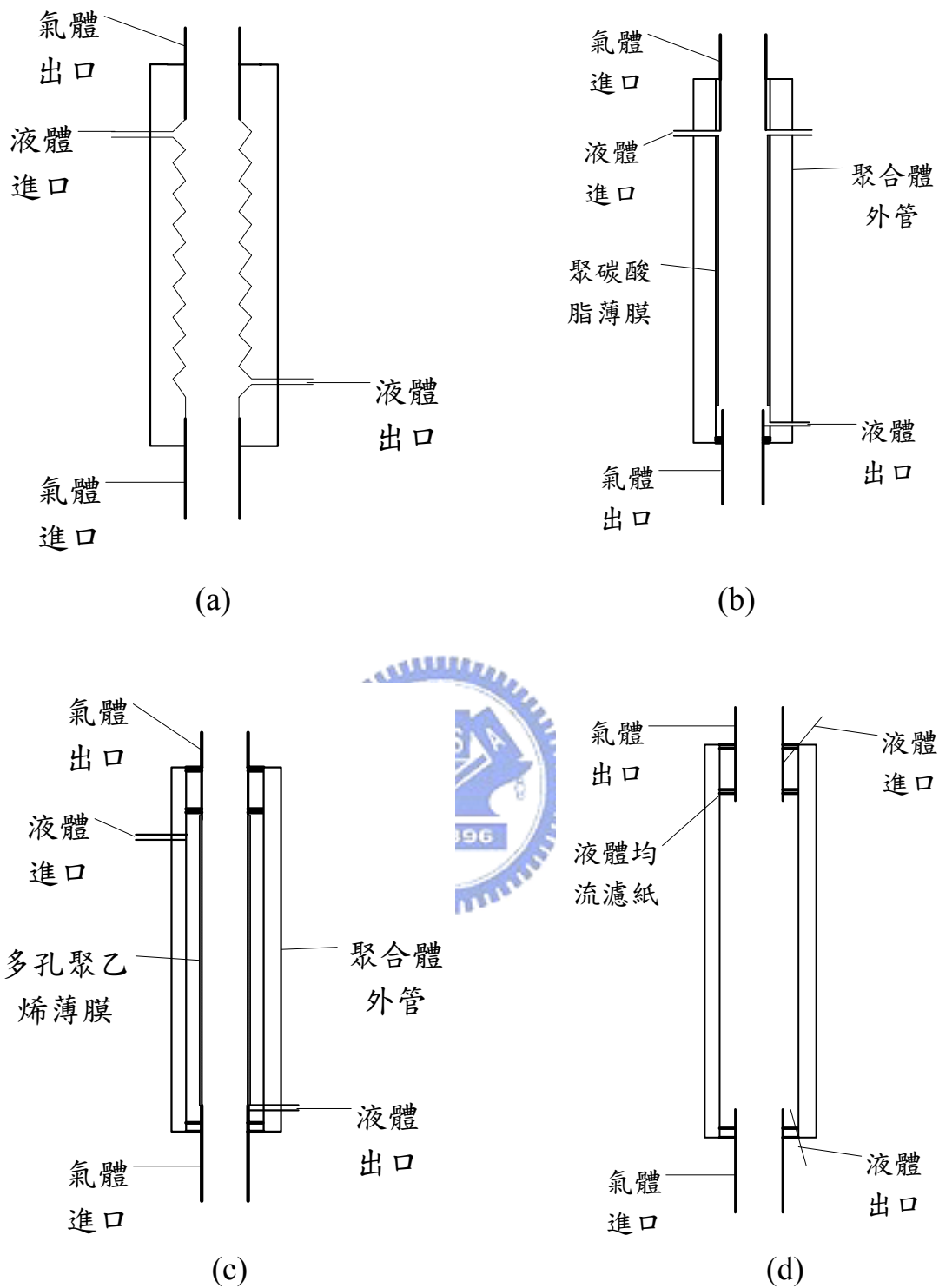


圖 2.4 濕式圓柱型固氣分離器示意圖。(a) 玻璃填充管，(b) 聚碳酸脂薄膜管，(c) 聚乙烯薄膜管，(d) 圓管內壁塗敷SiO₂之圓管(Simon et al., 1991)。

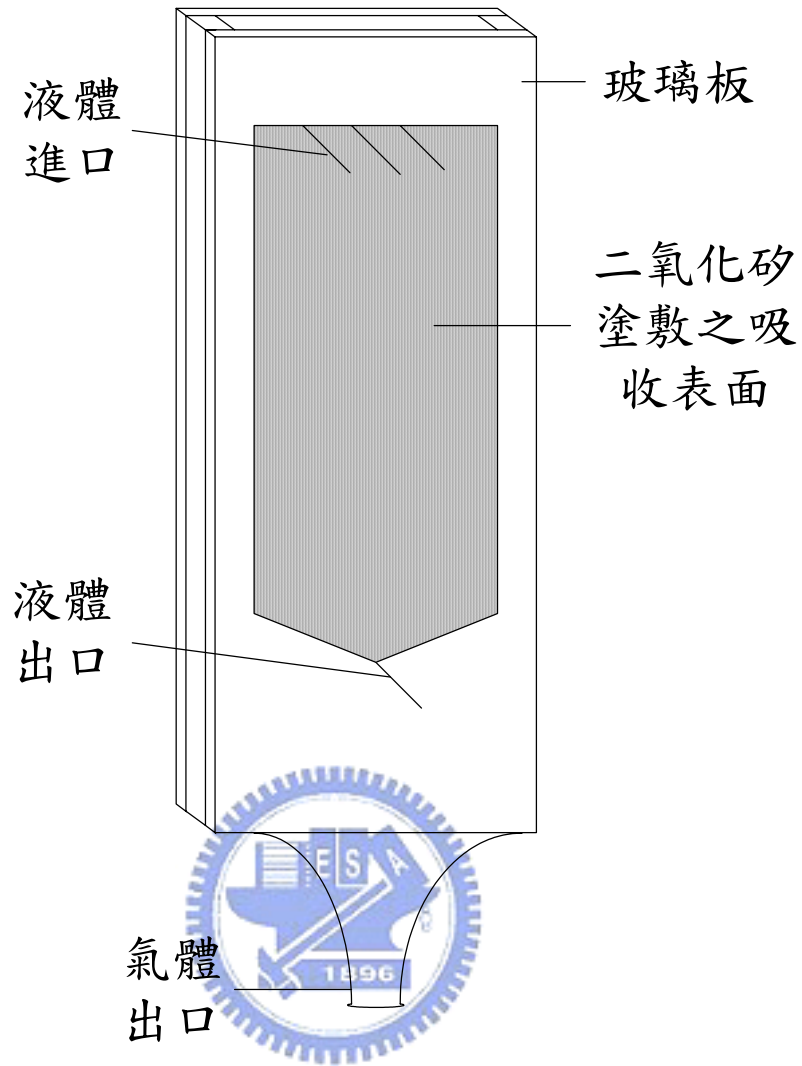


圖 2.5 平板式濕式固氣分離器示意圖，灰色區塊為二氧化矽塗敷之吸收表面 (Simon and Dasgupta, 1993)。

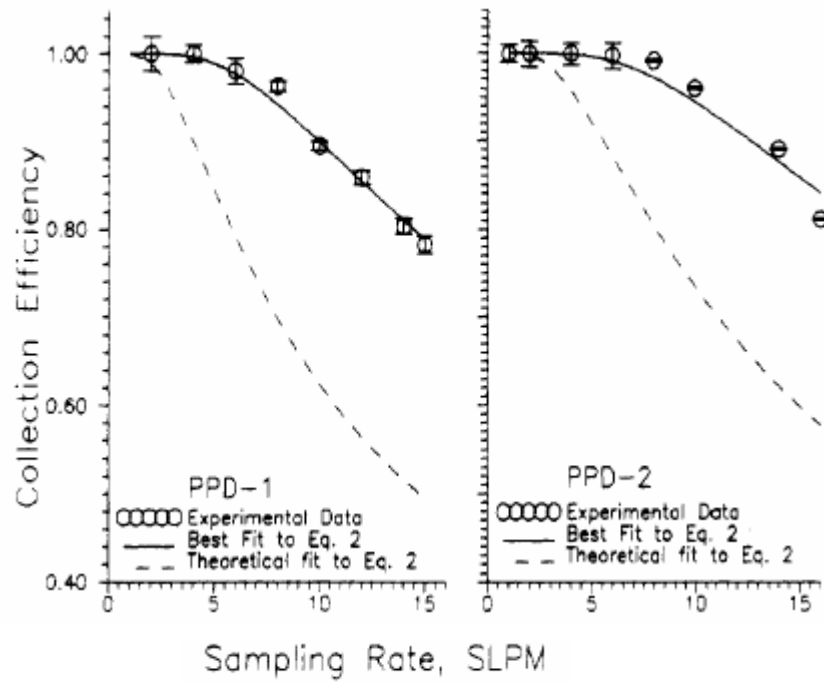
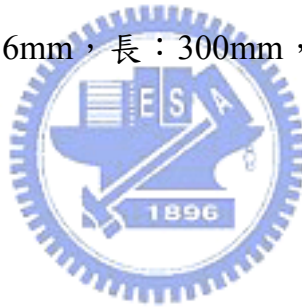


圖 2.6 平板式濕式固氣分離器在不同氣體流量下之氣體吸收效率測試氣體為 SO_2 ，PPD1:吸收表面寬：36mm，長：300mm，PPD2:吸收表面寬：50mm，長：300mm。



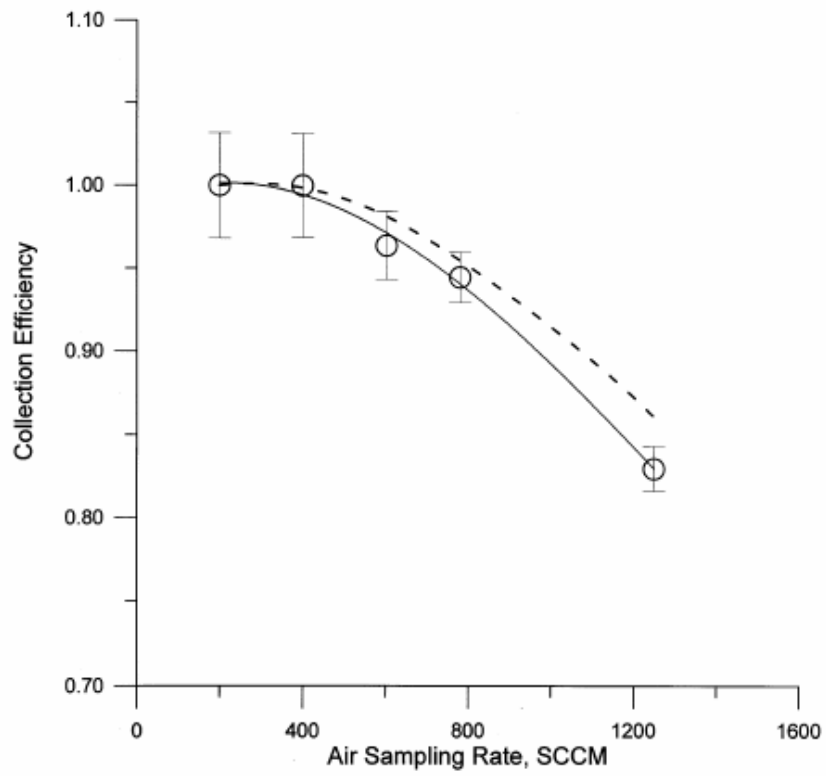


圖 2.7 平板濕式固氣分離器在不同氣體流量下之氣體吸收效率，測試氣體為 SO_2 ，虛線為理論計算值，實線為實驗數值(Dasgupta et al., 1999)。

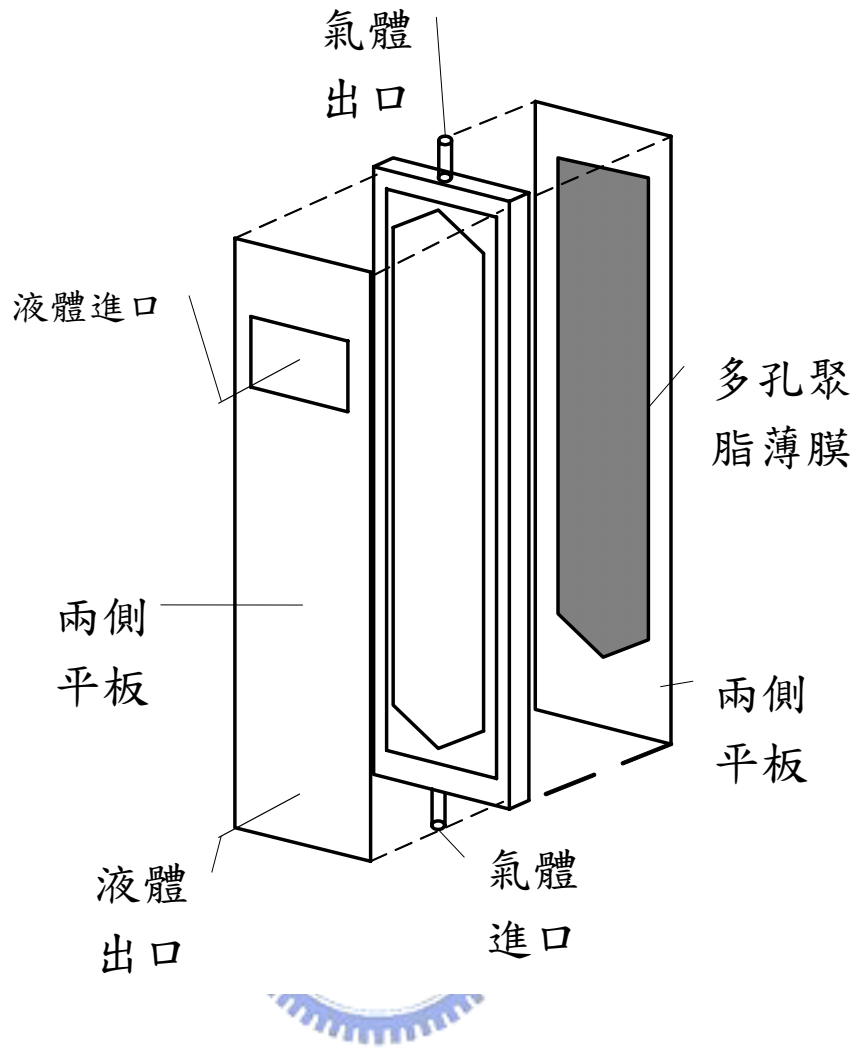


圖 2.8 平板式濕式固氣分離器示意圖，以親水性聚脂薄膜(hydrophilic polyester screen)作為吸收表面來取代二氧化矽之塗敷(Rosman et al., 2001)。

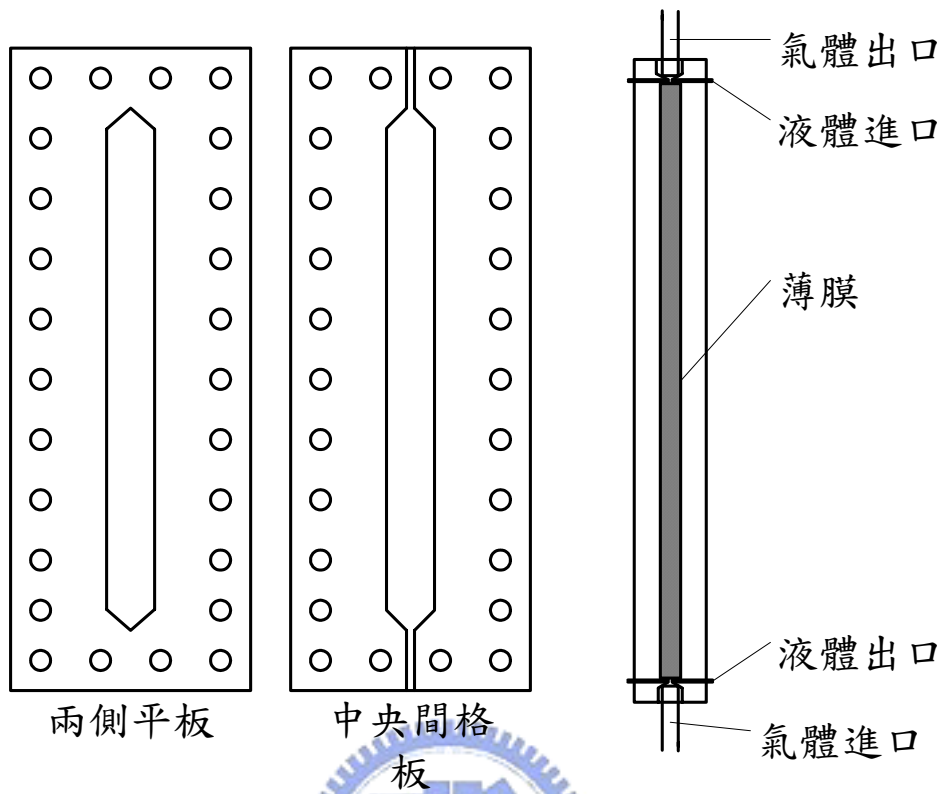


圖 2.9 薄膜式濕式平板固氣分離器示意圖(Dasgupta et al., 2004)

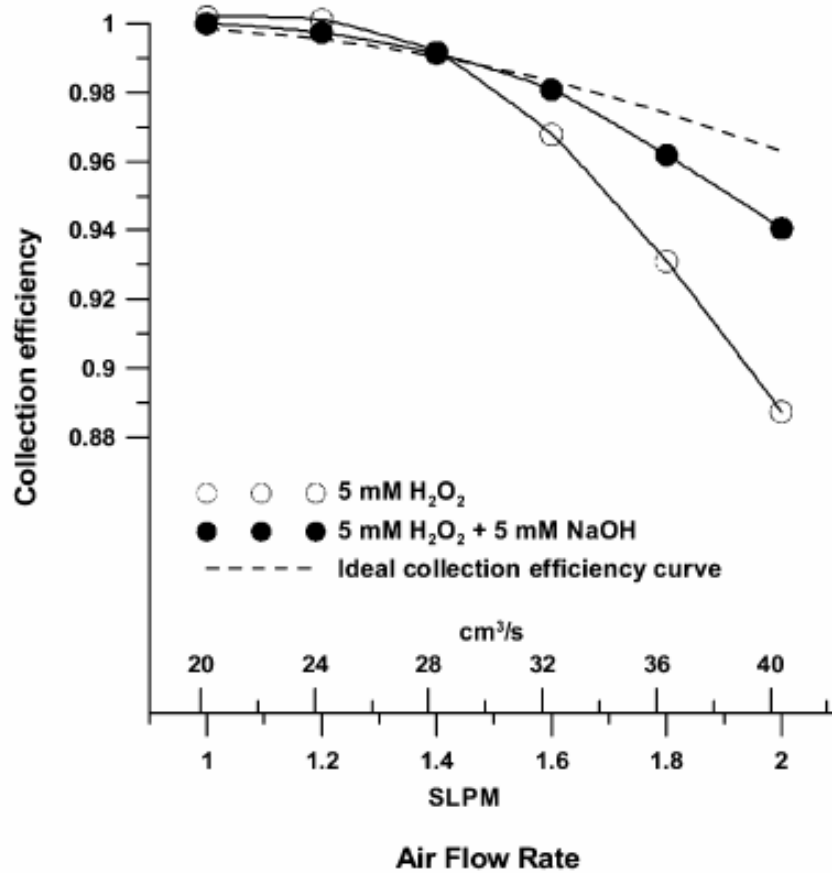


圖 2.10 薄膜式濕式平板固氣分離器在不同氣體流量下之氣體吸收效率，測試氣體為SO₂。○：吸收液為5mM H₂O₂之實驗值，●：吸收液為5mM H₂O₂ +5mM NaOH之實驗值，----：理論計算值(Dasgupta et al., 2004)。

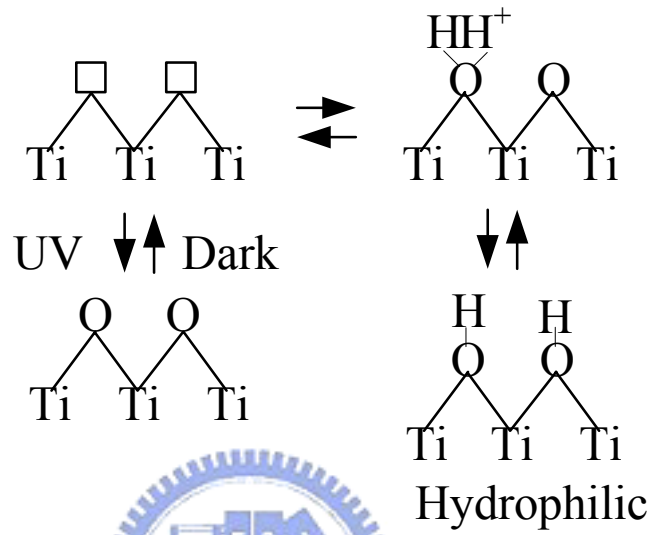
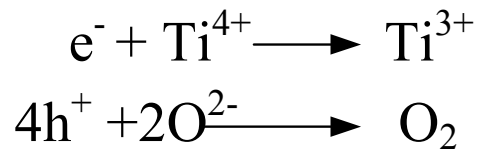


圖 2.11 紫外光催化TiO₂表面超親水性之機制(Fujishima *et al.*, 2000)

第三章 研究方法

3.1 平板式濕式固氣分離器之設計

3.1.1 質傳理論

本平板式濕式固氣分離器乃根據 Gormley and Kennedy (1949) 之氣體穿透理論進行設計，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固氣分離器之穿透率為：

$$P = 1 - 2.96\mu^{2/3} + 0.4\mu \quad \text{for } \mu < 0.005 \quad (3.1)$$

$$P = 0.91\exp(-7.54\mu) + 0.0531\exp(-85.7\mu) \quad \text{for } \mu \geq 0.005 \quad (3.2)$$

其中：

$$\mu = \frac{D \ln' W}{Qh} \quad (3.3)$$

D 為氣體擴散係數，L 為平板長， n' 為平板數，W 為平板寬度，Q 為體積流量，h 為平板間距。



式中之氣體擴散係數可由下列兩種公式求得：

1. Fuller's equ. (Bennett and Myers, 1982):

$$D_{AB} = \frac{1 \times 10^{-3} T^{1.75} [(1/M_A) + (1/M_B)]^{1/2}}{P \left[\left(\sum_A v_i \right)^{1/3} + \left(\sum_B v_i \right)^{1/3} \right]^2} \quad (3.4)$$

式中之 T 為溫度，P 為壓力， M_A 、 M_B 為 A、B 之分子量， v_i 為氣相中之原子擴散體積。

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

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D_{AB}}} \quad (3.5)$$

式中 T 為溫度， P 為壓力， M_A 、 M_B 為 A 、 B 之分子量， σ_{AB} 為分子的碰撞直徑， Ω_{DAB} 為 kT/ε_{AB} 之函數， $\varepsilon_{AB}=(\varepsilon_A \times \varepsilon_B)^{1/2}$ ， ε/k 與 σ 為分子間位能的特性質。

本實驗之設計參數如下：

$$D(\text{HF}) = 0.2072 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$L = 15 \text{ cm}$$

$$n' = 1$$

$$W = 7.5 \text{ cm}$$

$$Q = 5 \text{ L/min} \sim 10 \text{ L/min}$$

$$h = 0.4 \text{ cm}$$

將上述之參數帶入式(3.2)所得之理論吸收效率結果如圖 3.1 所示，當氣體流量為 5L/min、7 L/min、10 L/min 時，其理論吸收效率為 99.5%、97.89%、93.48%，其計算結果與式(2.1)、(2.2)皆相同。



3.1.2 平板式濕式固氣分離器之構造

平板式濕式固氣分離器的設計係參考Rosman et al. (2001)所提出之分離器，如圖 3.2 所示，實體如圖 3.3 所示。兩片平板由壓克力材質製成，厚度為 2.5 cm，平板間隙為 4 mm。兩平板利用不鏽鋼螺絲接合，並塗上silicone以防止漏氣。吸收表面為平滑型玻璃板或多孔玻璃板製成，面積為 112.5 cm²。兩種玻璃平板塗上一層TiO₂薄膜並照射UV光增加表面潤濕性。TiO₂塗敷過程如下：

1. 取 0.5g TiO₂粉末 (P25, Degussa) 置於燒杯中，再加入 50ml超純水，以磁石攪拌 10 分鐘。
2. 將TiO₂倒入玻璃板表面，靜置 30 分鐘。
3. 將玻璃板放入高溫爐中，以 300°C 鍛燒 2 小時，再靜置於室溫冷卻。

根據上述步驟可得一潤濕性佳之玻璃板，且TiO₂粉末可良好的附著於玻璃表面，不易脫落。將處理完成的玻璃板以Silicone固定於壓克力板上，並在分離器上

方液體入口處設計一小水槽，當液體連續注入水槽後會形成溢流，確保液體均勻擴散於整個玻璃表面，之後再藉由表面的超親水性處理達到吸收表面的水膜均勻度。

3.2 QA/QC

3.2.1 檢量線

在分析樣品前，需配置檢量線以做為樣品濃度的定量。樣品之濃度需落於檢量線之濃度範圍間，不可超過檢量線之最大濃度或小於最小濃度。檢量線之迴歸係數需大於 0.995，且需配置檢量線上任一濃度進行檢量線準確度的確認。

本實驗之 IC 離子層析儀(ion chromatography)是使用 Dionex 公司的 Model 120 進行樣品分析，使用的陰離子管柱為 Ion Pac AS12A 。

3.2.2 方法偵測極限

本實驗之方法偵測極限係參考環檢所之標準方法(NIEA-PA107)，並採用曾經測得之MDL值作為預估之MDL值。利用標準溶液配製七個待測樣品，分析完成後取七次測定值之 3 倍標準偏差(S)即為MDL值。為了進一步確認MDL值，可重複進行上述之步驟，並計算出另一S值。將兩次 S^2 值較大的做分子(S_A^2)，較小的做分母(S_B^2)，可計算出F值，若F值 < 3.05 ，則可利用下述公式計算出共同標準偏差(Pooled standard deviation, S_{pooled}):

$$S_{pooled} = \left[\frac{6S_A^2 + 6S_B^2}{12} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

計算出 S_{pooled} 值後，可得MDL值：

$$MDL = 2.681 \times S_{pooled} \quad (3.7)$$

3.2.3 空白樣品分析

空白樣品分析為在進行正式採樣前，必須將採樣器之背景值降到低於偵測下限。多孔金屬片需清洗 4~5 次後，利用 15cc 之去離子水萃取 25 分鐘，最後再利用 IC 分析水樣，其值需為 ND 值才可開始進行塗敷。平板式濕式固氣分離器需利用去離子水連續流洗，每 15 分鐘取水樣以 IC 分析之，約需流洗 30~60 分鐘。

3.3 多孔金屬片固氣分離器之採樣方法

多孔金屬片固氣分離器如圖 3.3 所示，採樣方法為行政院環保署環檢所之標準方法(NIEA A452.70B)，採樣方法簡述如下：

1. 多孔金屬片與採樣器之清洗：

將多孔金屬片放入低壓血清瓶中，利用去離子水在 0.2 大氣壓的狀況下進行超音波震盪清洗 15 分鐘，重複此過程 4~5 次。清洗完成後再取 15cc 之去離子水進行空白金屬片萃取，並利用 IC 離子層析儀分析萃取液，空白值必須為 N.D.。採樣器的清洗是利用去離子水超音波震盪清洗 30min，重複兩次，並利用烘箱烘乾。

2. 多孔金屬片的塗敷

以 3%之 Na_2CO_3 溶液塗敷多孔金屬片作為酸性氣體採樣用，以 2%之檸檬酸溶液塗敷多孔金屬片採集氨氣。將塗敷液倒入低壓血清瓶中且確實覆蓋多孔金屬片，在 0.2atm 狀態下進行超音波震盪 30min，塗敷完成後利用氮氣吹乾 10 分鐘，並立即置入採樣器中以封口膜封存。

3. 將多孔金屬片固氣分離器組裝完成後即可開始進行採樣。

4. 採樣完成後，取出多孔金屬片至入低壓血清瓶中，加入 30ml 去離子水在 0.2atm 狀態下進行超音波震盪 30min，震盪完畢後利用 3cc 之針筒吸取萃取液，並利用 IC 進行濃度分析。

3.4 平板式濕式固氣分離器之測試

3.4.1 滲透管於不同溫度下之滲透速率校正

本實驗利用滲透管 (VICI Metronics, Inc.)所滲透出之 HF 作為標準氣體。滲透管規格如下：

HF Wafer device, Type 30T3

P/N:144-533-0040-C30

Cert @ 30deg C \pm 5% accuracy

Permeation rate:109 ng/min \pm 25%

Length: 4.6cm, Dia:1.6cm

將上述之滲透管置於加溫爐內，並以溫控設備調整出所需的溫度，當溫度達穩定值時，標準氣體會以一固定速率擴散出。為了確認理論值與實際量測值之間的誤差，本研究利用多孔金屬片固氣分離器 (Tsai et al., 2001)進行濃度確認，並與氣體吸收效率實驗同時進行，實驗流程如圖 3.4 所示。

3.4.2. 氣體吸收效率實驗

氣體吸收效率實驗係利用平板式濕式固氣分離器在不同氣體流量、以及不同氣體種類之條件下，進行酸性氣體採樣，實驗流程如圖 3.4 所示。

1. 氣體：

本實驗利用高純度氮氣作為零給空氣，氣體管線由鐵氟龍材質製成，圖二實驗部分為氣體流向。首先氮氣(Nitrogen gas)流出後由三通閥(V1)將其分為兩道氣流，一道氣流作為攜帶氣體(Q_c)，經由質量流量控制器(Mass flow controller, MKS)調整出所需的流量後進入高溫爐與滲透管(Permeation tube and Oven)並產生標準氣體，另一道氣流作為稀釋氣體(Q_d)，利用質量流量控制器控制其所需的流量，並將標準氣體稀釋成所需的濃度。此時已知濃度之標準氣體進入三通閥(V3)，再分為兩道氣流，一道氣流進入平板式濕式固氣分離器做為氣體吸收效率實驗測

試，另一道進入多孔金屬片固氣分離器做為進口濃度測試及標準氣體於不同溫度下之濃度校正實驗。平板式濕式固氣分離器後方再放置一多孔金屬片固氣分離器，以確定其質量平衡。

2. 液體：

圖二虛線部分代表吸收液體流向。本實驗利用超純水作為吸收液，PH=7.0。將吸收液存放於高壓瓶中 (scrubber solution container) 並利用氮氣將液體壓出。吸收液進口流量為 1cc/min，由針閥調整流量後(V4)流入平板式濕式固氣分離器。吸收液進入分離器後平順均勻的流至分離器下方，再利用蠕動泵將液體吸出，並由 IC 分析液體濃度。

3.4.3 樣品之分析

本實驗利用Dionex公司之Model 120 進行酸性氣體分析，陰離子層析管柱為 IonPac AS12A，流洗液為 2.7mMNa₂CO₃+0.3mM NaHCO₃，在進行各離子分析前，需配置檢量線做為樣品濃度的定量，其迴歸係數R需大於 0.995。

3.4.4 實驗結果之計算

本實驗之氣體吸收濃度計算分為兩個部分：多孔金屬片固氣分離器(PMD)之氣體吸收濃度及平行平板濕式固氣分離器之氣體吸收濃度，計算方法如下：

1. 多孔金屬片固氣分離器氣體吸收濃度理論值之計算

利用質量守恆的原理計算多孔金屬片吸收之酸性氣體濃度理論值：

(1) 將VICI公司滲透管之氣體滲透速率 m_i (ng/min)帶入式(3.8)，可換算為氣體在空氣中濃度 C_g ($\mu\text{g}/\text{m}^3$):

$$C_g = \frac{m_i \times 10^{-3}}{Q_i \times 10^{-3}}$$

(3.8)

式中：

C_g ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) : 標準氣體在空氣中濃度

m_i (ng/min) : 滲透管之擴滲透速率

Q_c (l/min) : 攜帶氣體量

Q_d (l/min) : 稀釋氣體量

Q_t (l/min) ($Q_c + Q_d$) : 總氣體流量

- (2) 將計算出之標準氣體在空氣中濃度帶入式(3.9)，可算出利用多孔金屬片採樣所得之樣品濃度：

$$C_{l,PMD} = \frac{C_g \times Q_{s,PMD} \times t}{V} \times 10^{-3}$$

(3.9)

式中：

$C_{l,PMD}$ ($\mu\text{g}/\text{l}$) : 利用多孔金屬片採樣所得之液體樣品濃度理論值

C_g ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) : 標準氣體在空氣中濃度

$Q_{s,PMD}$ (l/min) : 採樣之氣體流量

t (min) : 採樣時間

V (l) : 萃取液體積

2. 平板式濕式固氣分離器氣體吸收濃度理論值計算：

- (1) 將VICI公司滲透管之氣體滲透速率 m_i (ng/min)帶入式(3.8)，可換算為氣體在空氣中濃度 C_g ($\mu\text{g}/\text{m}^3$):

$$C_g = \frac{m_i \times 10^{-3}}{Q_t \times 10^{-3}} \quad (3.8)$$

式中：

C_g ($\mu\text{g}/\text{m}^3$): 標準氣體在空氣中濃度

m_i (ng/min): 滲透管之滲透速率

Q_c (l/min): 攜帶氣體量

Q_d (l/min): 稀釋氣體量

Q_t (l/min) ($Q_c + Q_d$): 總氣體流量

- (2) 將標準氣體在空氣中濃度帶入式(3.10)可得到利用平板式濕式固氣分離器採樣所得到之樣品濃度：

$$C_{l,PPWD} = \frac{C_g \times Q_{g,PPWD}}{Q_{l,PPWD}} \quad (3.10)$$

式中：

$C_{l,PPWD}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$): 利用平板式濕式固氣分離器採樣所得之液體樣品濃度理論值

C_g ($\mu\text{g}/\text{m}^3$): 標準氣體在空氣中濃度

$Q_{g,PPWD}$ (l/min): 氣體採樣流量

$Q_{l,PPWD}$ (l/min): 實際吸收液流量

3. 平板式濕式固氣分離器氣體吸收效率計算

- (1) $C_{g,PPWD}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 為利用平板式濕式固氣分離器採樣所得之氣體空氣中濃度， $C_{g,PMD}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 為利用多孔金屬片固氣分離器採樣所得之氣體空氣中濃度。兩者的比值即為平板式濕式固氣分離器氣體吸收效率，如式(3.11)

$$\frac{C_{g,PPWD}}{C_{g,PMD}} \times 100\% \quad (3.11)$$

$C_{g,PPWD}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 可由式(3.12)計算出：

$$C_{g,PPWD} = \frac{C_{l,PPWD} \times Q_{l,PPWD}}{Q_{g,PPWD}} \quad (3.12)$$

式中：

$C_{g,PPWD}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)：利用平板式濕式固氣分離器採樣所得之氣體空氣中濃度

$C_{l,PPWD}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)：利用平板式濕式固氣分離器採樣所得之液體樣品濃度

$Q_{g,PPWD}$ (l/min)：氣體採樣流量

$Q_{l,PPWD}$ (l/min)：實際吸收液流量

$C_{g,PMD}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)可由式(3.13)計算出：

$$C_{g,PMD} = \frac{C_{l,PM} \times V}{Q_{s,PM} \times t} \times 10^3 \quad (3.13)$$

式中：

$C_{l,PM}$ ($\mu\text{g}/\text{l}$)：利用多孔金屬片固氣分離器採樣所得之液體樣品濃度

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

$Q_{s,PM}$ (l/min)：採樣之氣體流量

t (min)：採樣時間

V (l)：萃取液體積



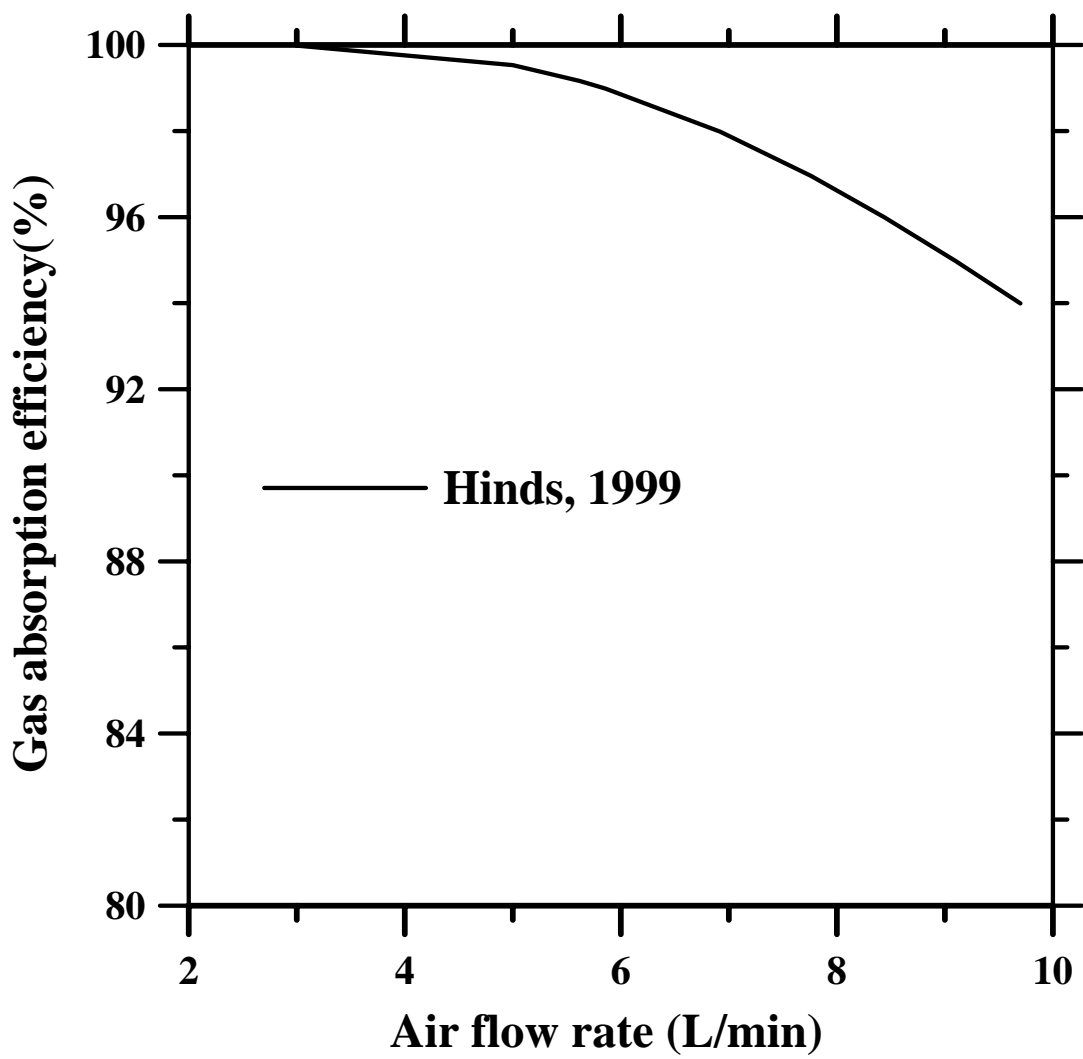


圖 3.1 氣體吸收效率理論值(Hinds, 1999)

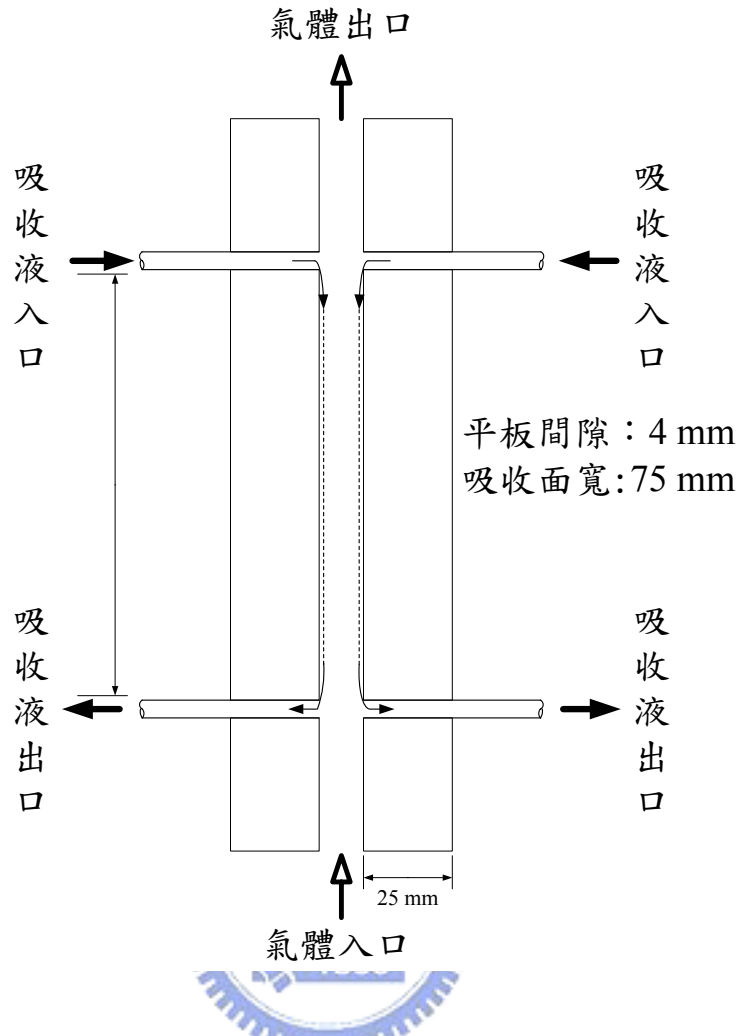


圖 3.2 平板式濕式固氣分離器示意圖

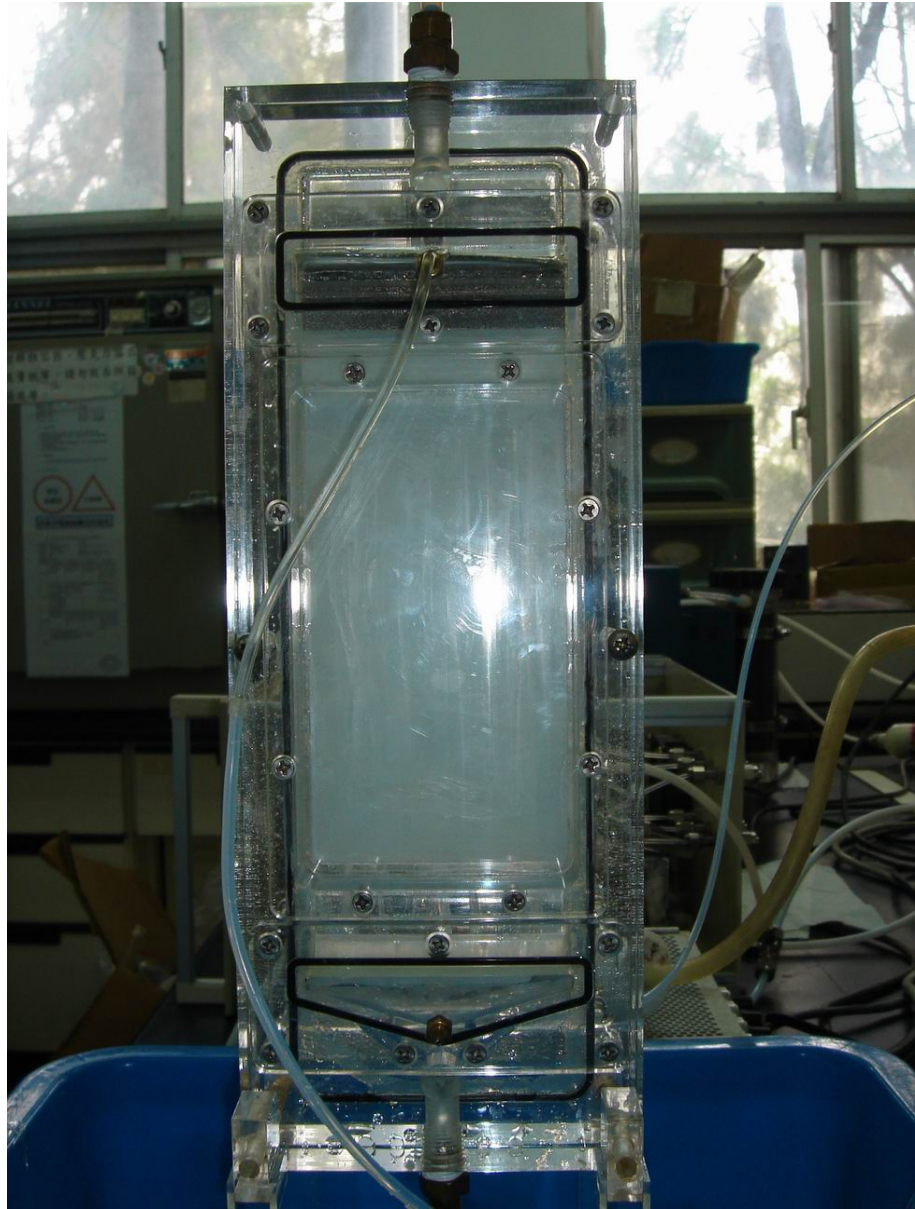


圖 3.3 平板式濕式固氣分離器



圖 3.4 多孔金屬片固氣分離器



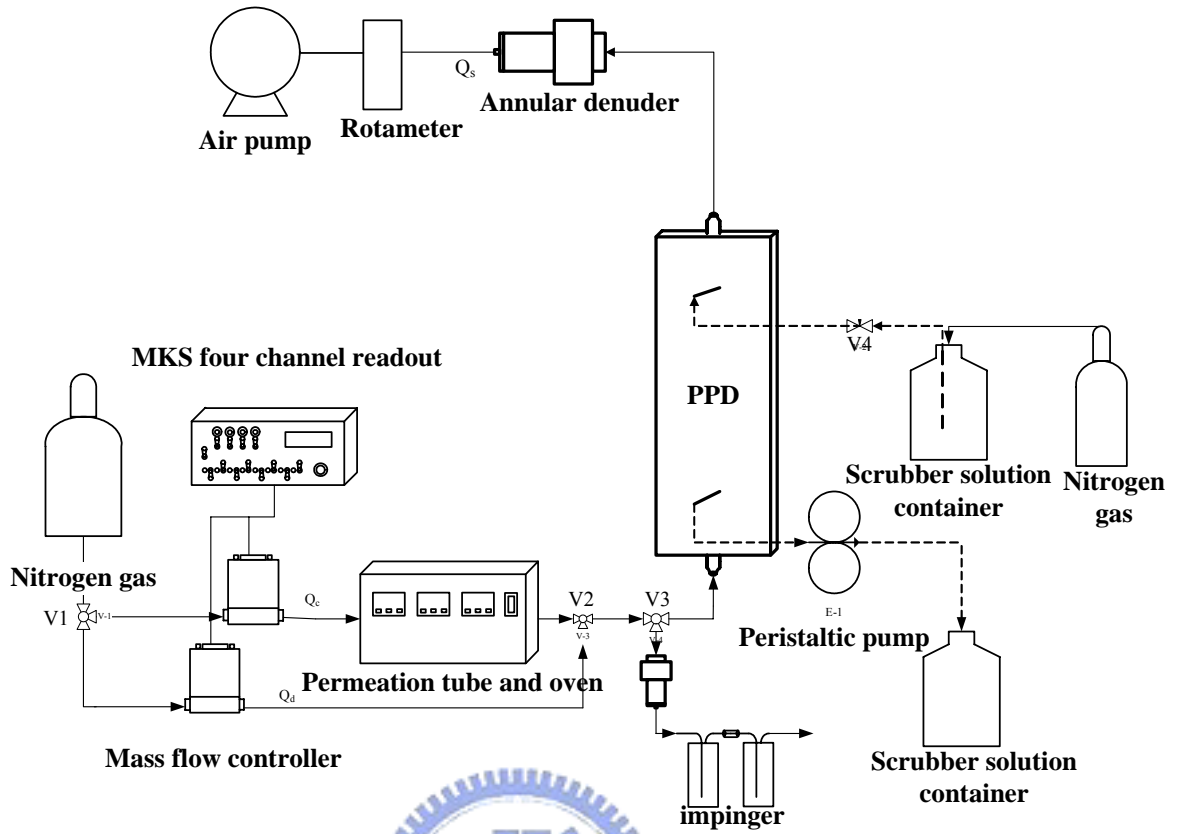


圖 3.5 氣體吸收效率實驗流程圖



第四章 結果與討論

4.1 QA/QC 之建立

4.1.1 檢量線之建立與確認

本實驗所使用之標準品為默克公司(Merk Taiwan, Ltd.)之陰離子標準溶液，F⁻濃度為 999±2 mg/L。利用標準溶液配置五個已知濃度的標準品，且標準品濃度涵蓋所有欲分析之樣品濃度，利用IC分析之並將分析結果繪製成檢量線。分析圖譜如圖 4.1 所示，分析結果如表 4.1、圖 4.2 所示。之後在每次實驗前配製一檢量線之中間濃度進行檢量線之確認，確認結果如表 4.2 所示。

4.1.2 方法偵測極限之建立與確認

本實驗配製方法偵測極限之標準溶液為默克公司(Merk Taiwan, Ltd.)之陰離子標準溶液，F⁻濃度為 999±2 mg/L。配製濃度為 5μg/L，方法偵測極限之確認配製濃度同樣為 5μg/L，所得之方法偵測極限為 1.67μg/L。實驗結果如表 4.3 所示。

4.2 吸收液蒸散實驗與水膜厚度的量測

本平板式濕式固氣分離器主要是利用吸收液在多孔玻璃板上形成由上而下流動之均勻水膜對由下而上流動之氣體進行吸收，若吸收液在氣體通入固氣分離器後產生蒸散的現象，則會產生採樣效率高估的情況。因此本實驗主要是測試平板式濕式固氣分離器之吸收液在不同氣體流量下的蒸散情況，實驗流程如圖 4.3 所示。首先在未通入氣體的情況下，利用秤重的方式測量 15 min 過後所收集到吸收液的重量，所得之值為 W_0 ；之後通入不同流量的氣體並在 15 min 後測量吸收液的重量，所得之值為 W_1 ，將 $W_0 - W_1$ 即可得到吸收液的蒸散量。吸收液流量為 1 L/min，測試氣體為高純度氮氣，其流量為 5 L/min~10 L/min，不同氣體流量各進行兩次測試，最後取其平均值。實驗結果如表 4.4，當氣體流量為 5 L/min、7 L/min、8 L/min、10 L/min 時，其液體蒸散量分別為 0.53 cm³、0.635 cm³、0.53 cm³、0.655 cm³，顯示吸收液的蒸散量在不同氣體流量下並無明顯的不同，且蒸散量占

總吸收液量僅約 1%，對於氣體吸收效率的實驗結果影響並不大。

液膜的厚度(H)可利用液體在多孔玻璃板上的停留時間(t)、液體流量(Q)以及玻璃板面積來計算出。實驗方法為首先將吸收液通入平板式濕式固氣分離器，確定吸收液流量穩定且在多孔玻璃板表面形成均勻水膜後，利用紙巾將玻璃板表面上的水膜吸乾，由於吸收液為一連續且均勻向下流動之流體，因此將紙巾移開玻璃表面後立刻測量吸收液由玻璃板上端流至玻璃板下端所需的時間，即為吸收液在玻璃板上的停留時間(t)。吸收液流量為 1 cc/min、玻璃板面積為 7.5cm×15cm，則液膜厚度可利用式 4.1 計算出：

$$H = \frac{1(\text{cc}/\text{min}) \times t(\text{s}) \times \left(\frac{1}{60}\right)}{7.5(\text{cm}) \times 15(\text{cm})} \quad (4.1)$$

停留時間之量測結果如表 4.5 所示，其平均停留時間為 26.97±2.4 (秒)。因此利用式(4.1)可得平均液膜厚度為 39.96±3.56 μm。

4.3 標準氣體於不同溫度下之擴散速率校正

本實驗使用 VICI 公司之滲透管產生氫氟酸標準氣體，在 30°C 下滲透速率為 109 ng/min ±25%。因滲透管需在一個穩定的溫度下才可產生一定濃度的標準氣體，但是此溫度(30°C)與室溫相差不大，夏天時室溫甚至超過 30°C，因此需要一條不同溫度之擴散速率校正曲線來針對擴散速率進行校正，再以此曲線換算出不同溫度下之進口濃度，來計算平板式濕式固氣分離器之採樣效率，較為正確。

標準氣體之濃度校正是利用多孔金屬片固氣分離器於擴散管及加溫爐出口端進行濃度測試，進而校正在不同溫度下擴散管之擴散速率。實驗結果如表 4.5 所示，校正曲線如圖 4.4 所示。本研究將高溫爐溫度分別調整在 30.1±0.2°C、32.1±0.2°C、33.1±0.2°C，各個溫度進行兩次標準氣體進口濃度採樣，之後再取其平均，所得之擴散速率分別為 114.08 ng/min、120.78 ng/min、123.76 ng/min，與理論擴散值誤差為 4.66%、10.81%、13.54%，實驗結果顯示擴散速率與溫度成線性關係，當溫度越高擴散速率與理論擴散速率之誤差值越大，且為正偏差。

4.4 氣體吸收效率實驗

本實驗之氣體吸收效率實驗主要是測試平板式濕式固氣分離器針對酸性氣體的採樣效率，並瞭解吸收表面之水膜均勻度對於吸收效率的影響，以及不同氣體流量下氣體的穿透率。吸收表面為玻璃材質，測試時分為兩種不同之玻璃平板，分別為平滑型玻璃表面塗上TiO₂配合紫外光照射兩小時以及多孔性玻璃表面塗上TiO₂並配合紫外光照射兩小時，以下分為兩種方法進行討論。

平滑型玻璃平板：

利用平滑型玻璃平板之固氣分離器經測試結果發現，在經過一小時的採樣後，水膜均勻度不佳，如圖 4.5、4.6 所示，且採樣效率亦不佳，當氣體流量為 5l/min 時，效率僅約 25%，如圖 4.7 所示。造成效率偏低的主因，可能是因為表面水膜不均勻，使的反應表面產生一整條乾燥區塊，造成槽道現象(channeling effect)而使氣體穿透率上升。



多孔性玻璃平板：

利用多孔性玻璃平板之固氣分離器經實驗結果發現，表面粗糙度的增加有利於反應表面之潤濕性，水膜均勻度佳，且無乾燥區塊的產生。無通入吸收液之情況如圖 4.8，可與通入吸收液後之水膜均勻狀況作比較(圖 4.9)。針對氣體吸收效率之測試結果發現，當氣體流量為 5l/min、7l/min、10l/min 時，氣體吸收效率分別為 105.36%±9.06%、96.76%±1.57%、90.33%±4.63%，顯示氣體吸收效率在流量為 5l/min 時已達到 100%，符合平板式濕式固氣分離器之設計理論值，實驗結果如圖 4.10 所示。黑色實線為根據 Hinds (1999)理論公式所計算出在不同氣體流量下之氣體吸收效率，由圖 4.10 可看出實驗數據與理論數據非常相符，誤差皆在許可範圍之內。

表 4.1 F⁻之檢量線及相關係數

物種	F ⁻ , μg/L				
標準液濃度	0	10	30	60	80
相關係數	0.9957				
檢量線	y=893.03+6931.7				

表 4.2 檢量線之確認

離子：F ⁻	配製濃度 (μg/L)	分析濃度 (μg/L)	相對偏差 (%)
	24	22.47	6.38%
重複分析 1	24	22.55	6.04%
重複分析 2	24	23.00	4.35%
	30	29.48	1.72%
重複分析 1	30	30.08	0.27%

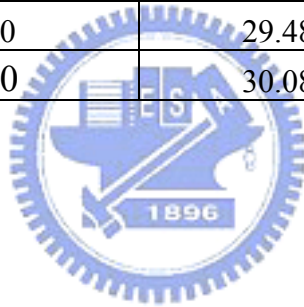


表 4.3 方法偵測極限

	F ⁻	確認	F ⁻
次數	配製濃度	次數	配製濃度
	5 µg/L		5 µg/L
1	6.16	1	8.13
2	6.26	2	6.22
3	5.31	3	6.31
4	7.49	4	7.43
5	6.96	5	6.93
6	4.47	6	7.80
7	5.67	7	6.12
SD	0.73	SD	0.49
MDL	2.19	MDL	2.44
F	1.23		
S _{Pooled}	0.77		
MDL	2.08		

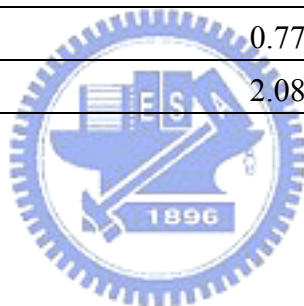


表 4.4 在不同氣體流量下吸收液之蒸散量

氣體流量 (L/min)	第一次 測得重量(g)	第二次 測得重量(g)	平均重量(g)	液體蒸 散量(g)
0	31.0	31.7	31.4	
5	30.4	31.2	30.8	0.6
7	30.7	30.7	30.7	0.7
8	30.6	31.0	30.8	0.6
10	30.1	30.2	30.2	1.2



表 4.5 吸收液在多孔玻璃平板表面之停留時間量測結果

吸收液在多孔玻璃平板表面之停留時間 (s)			
26.21	26.06	26.45	25.08
26.12	24.51	30.16	31.27
25.45	27.84	30.35	22.70
27.27	26.99	27.16	28.94
27.23	30.30	22.39	26.97
平均停留時間 (s)		26.97	
標準偏差		2.4	



表 4.6 標準氣體於不同溫度下之擴散速率校正

HF=109ng/min					
30.1~30.5°C	peak area	ppb _w	µg/m ³	ng/min	difference(%)
流量 5l/min	32443	28.53836	11.415346	114.1535	4.51
	32408	28.49921	11.399685	113.9968	4.38
average				114.08	4.66
32.1~32.5°C	34125	30.42	12.168	121.68	10.42
流量 5l/min	33723	29.97	11.988	119.88	9.08
average				120.78	10.81
33.1~33.5°C	34582	30.93	12.372	123.72	11.90
流量 5l/min	34600	30.95	12.38	123.8	11.95
average				123.76	13.54



F- standard sample overlab plot

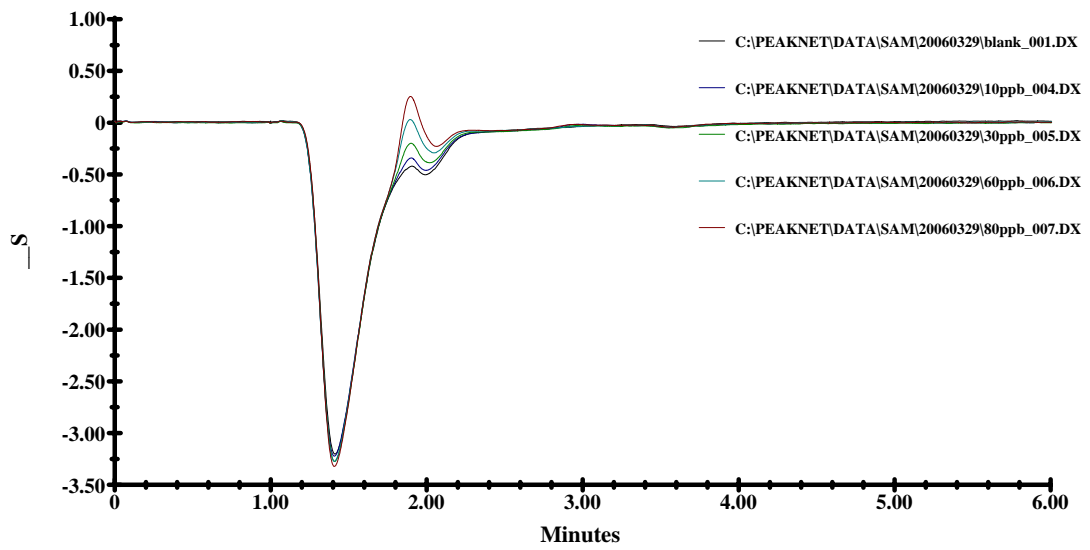


圖 4.1 F 標準溶液分析圖譜。標準液濃度分別為 0、10、30、60、80ppb。



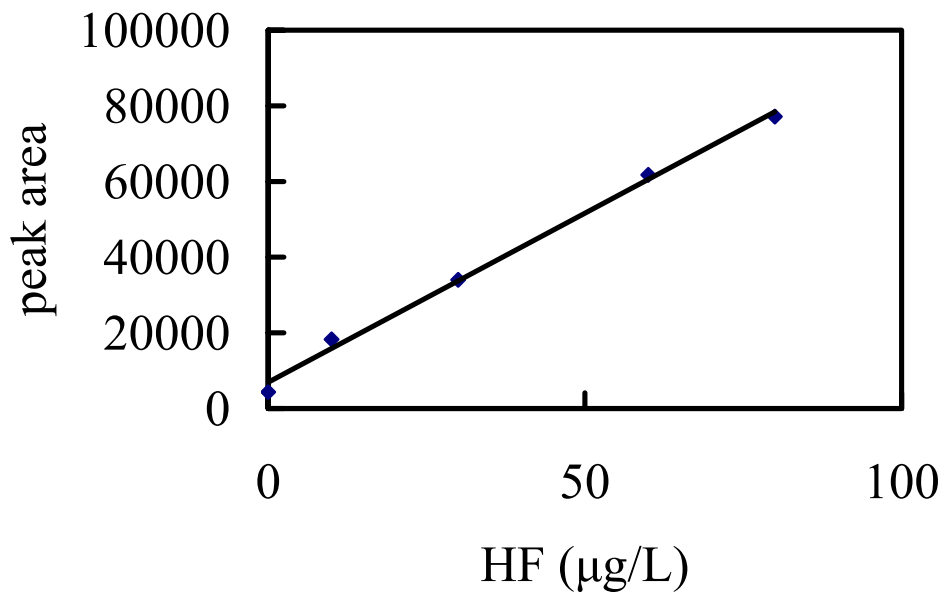


圖 4.2 F⁻之檢量線， $y=893.93+6931.7x$ ， $R^2=0.9957$



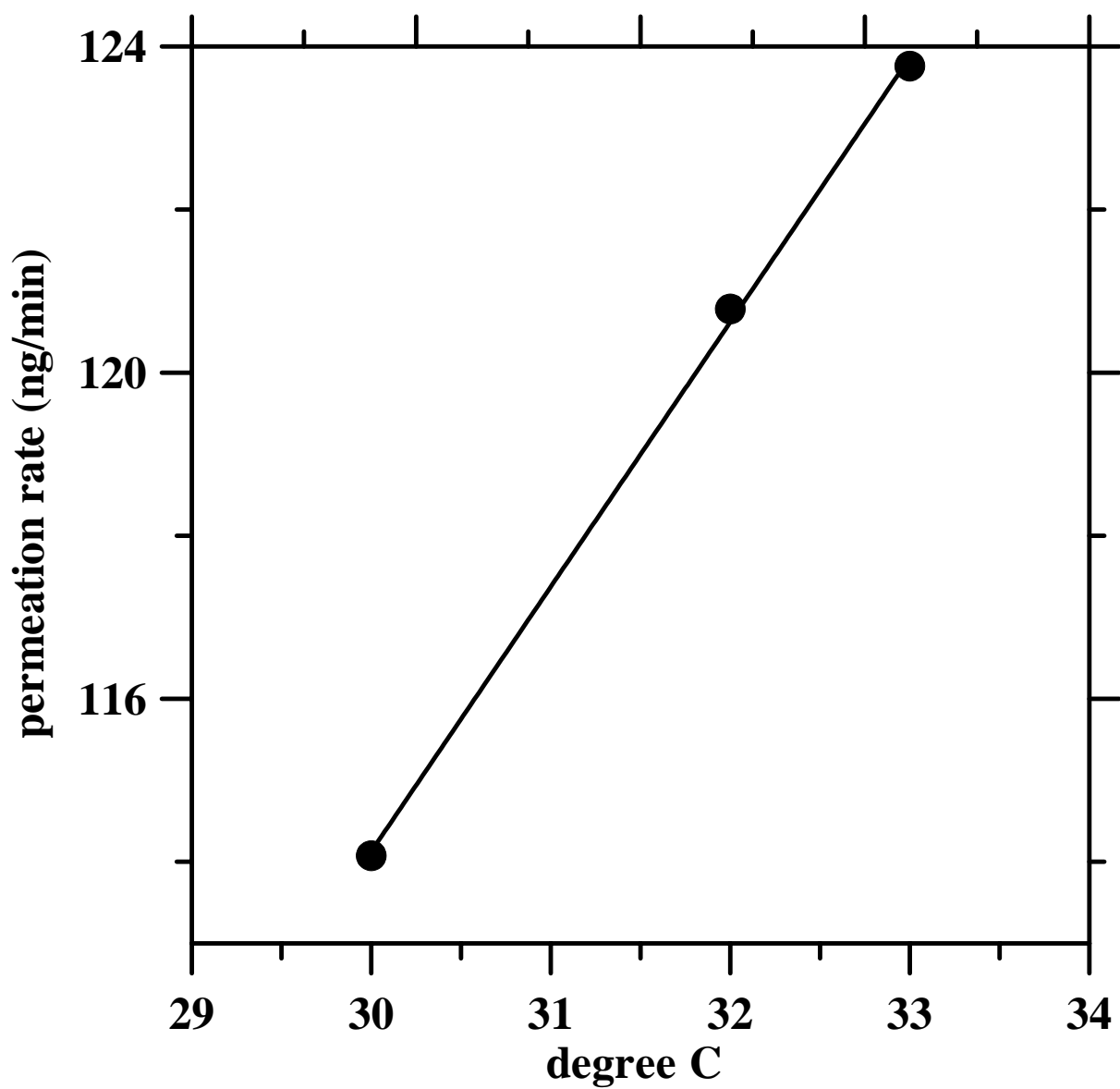


圖 4.3 標準氣體於不同溫度下之擴散速率校正曲線

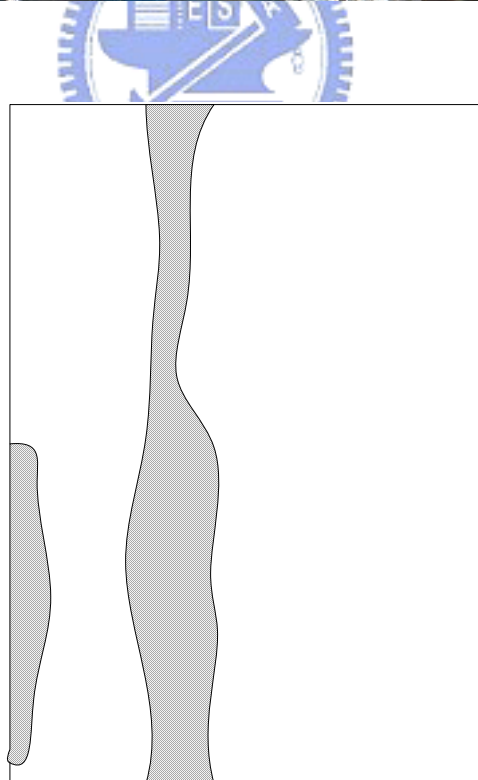
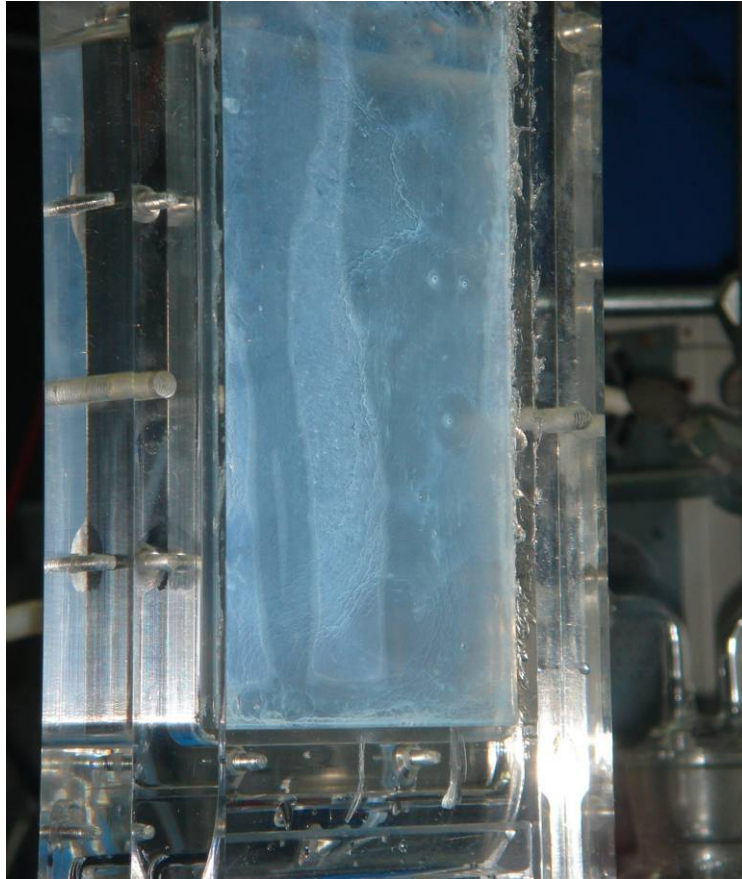


圖 4.4 光滑玻璃板吸收表面塗敷TiO₂並照射UV光 2 小時，經採樣一小時後之表面水膜乾燥狀況（左側吸收板）斜線部分為乾燥區塊。

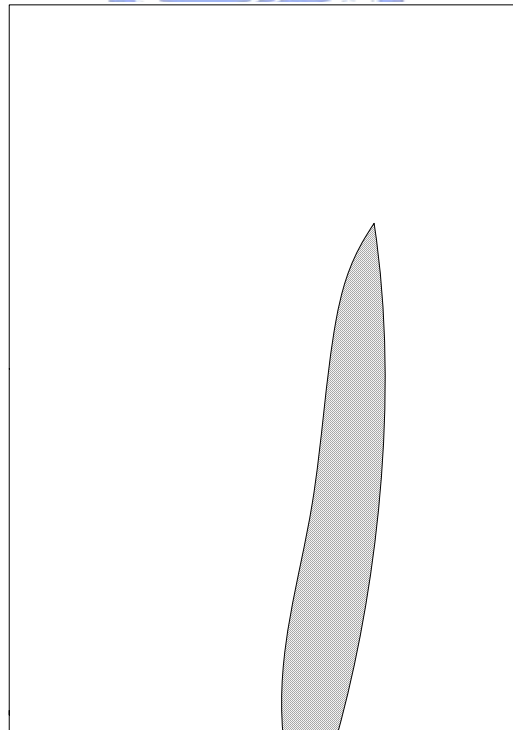
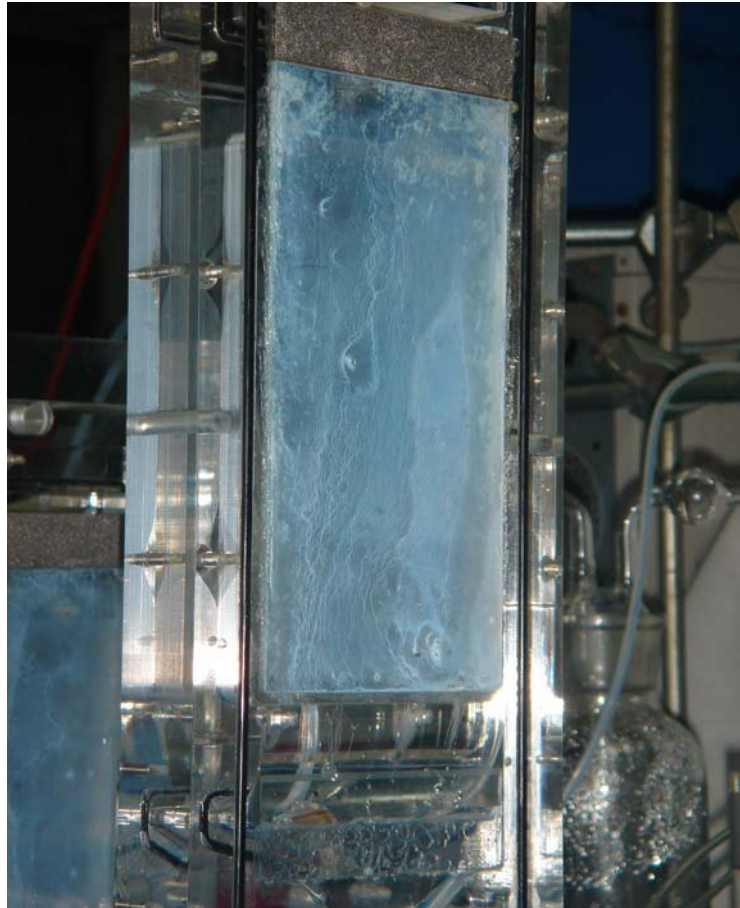


圖 4.5 光滑玻璃板吸收表面塗敷TiO₂並照射UV光 2 小時，經採樣一小時後之表面水膜乾燥狀況（右側吸收板）斜線部分為乾燥區塊。

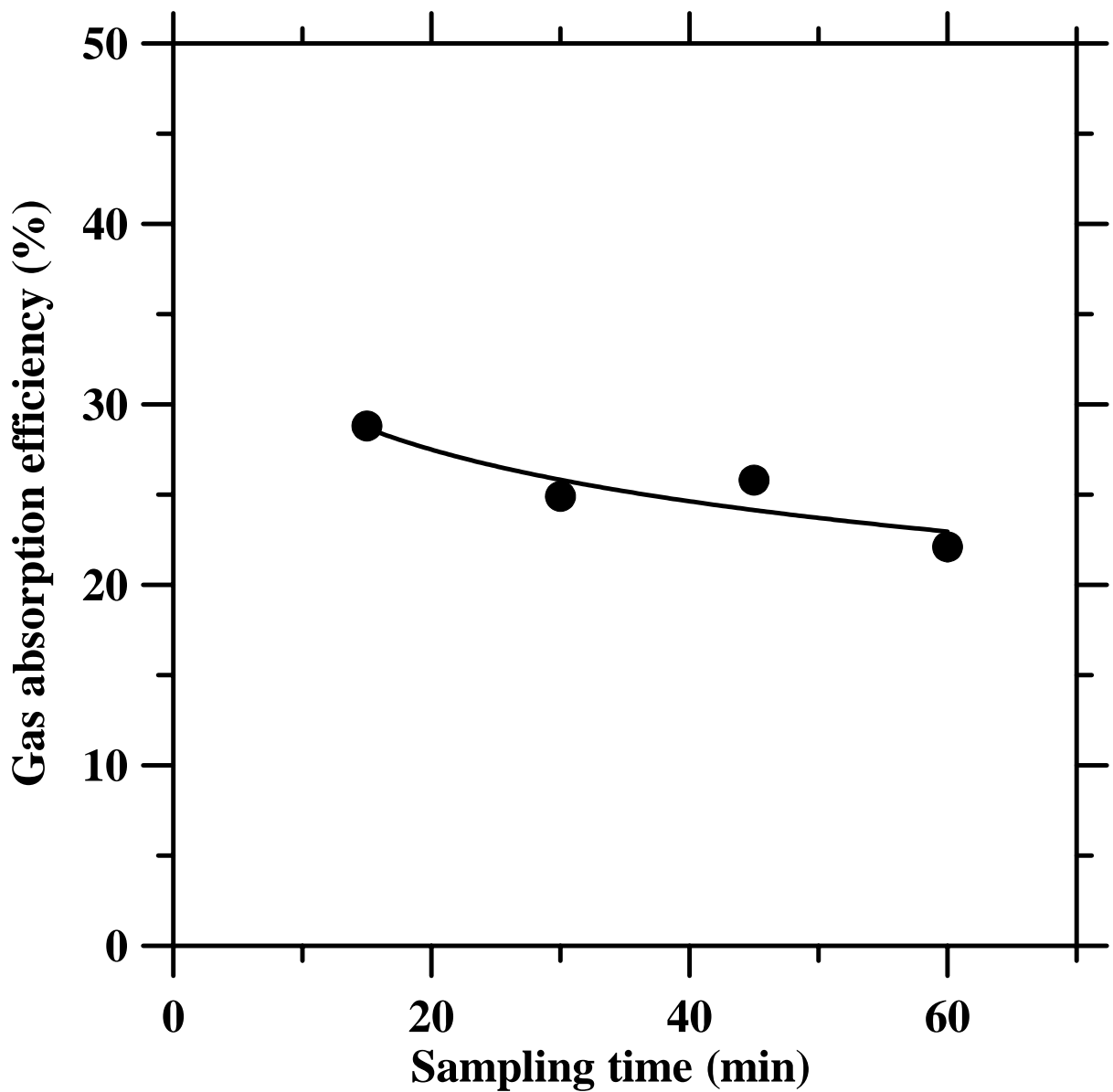


圖 4.6 氣體吸收效率實驗，測試氣體為HF，氣體流量為 5l/min，吸收液流量為 1cc/min，吸收表面為光滑型玻璃平板塗敷TiO₂並照射UV光 2 小時。

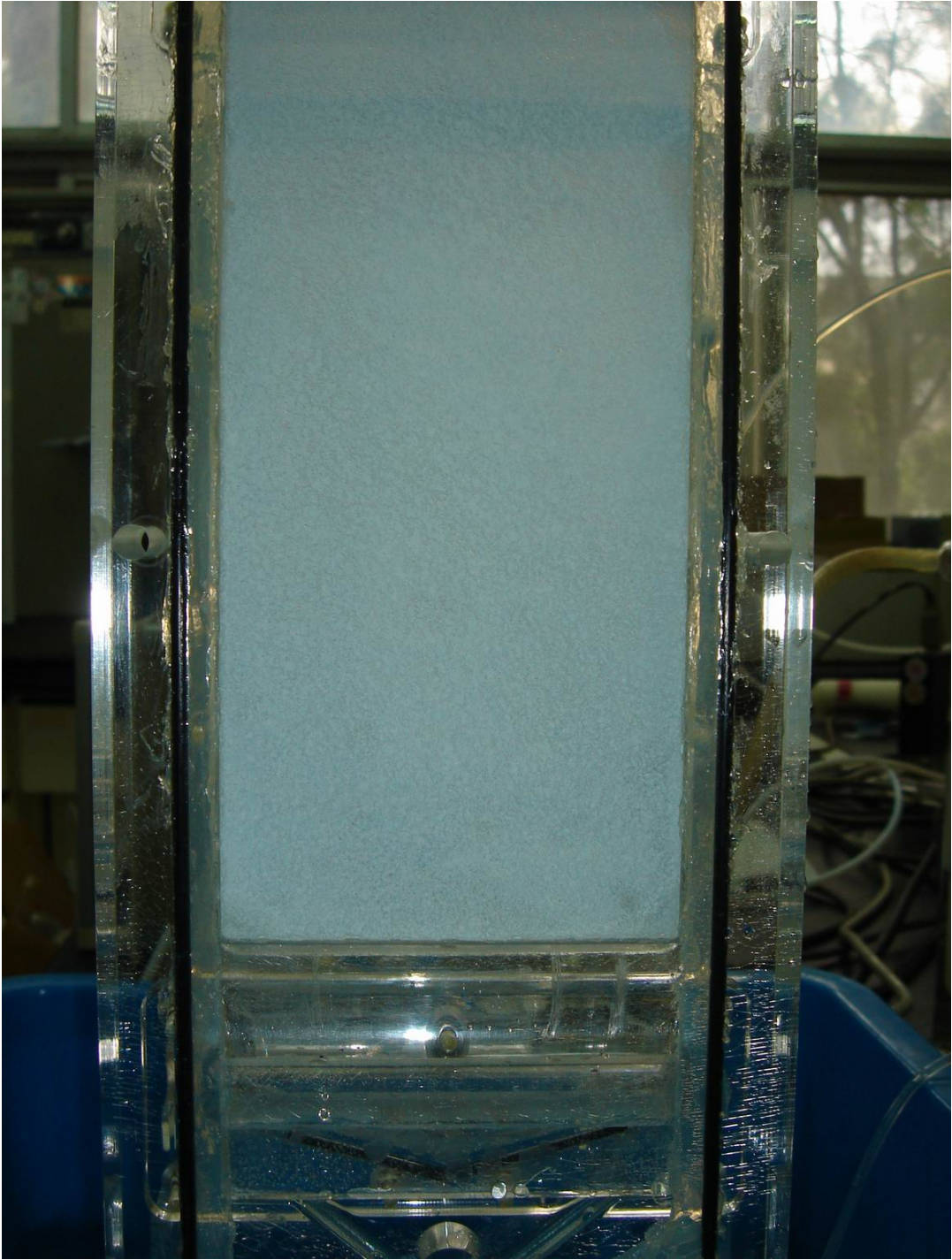


圖 4.7 多孔型玻璃平板塗敷TiO₂，在經UV光照射 2 小時，未通入吸收液之表面。

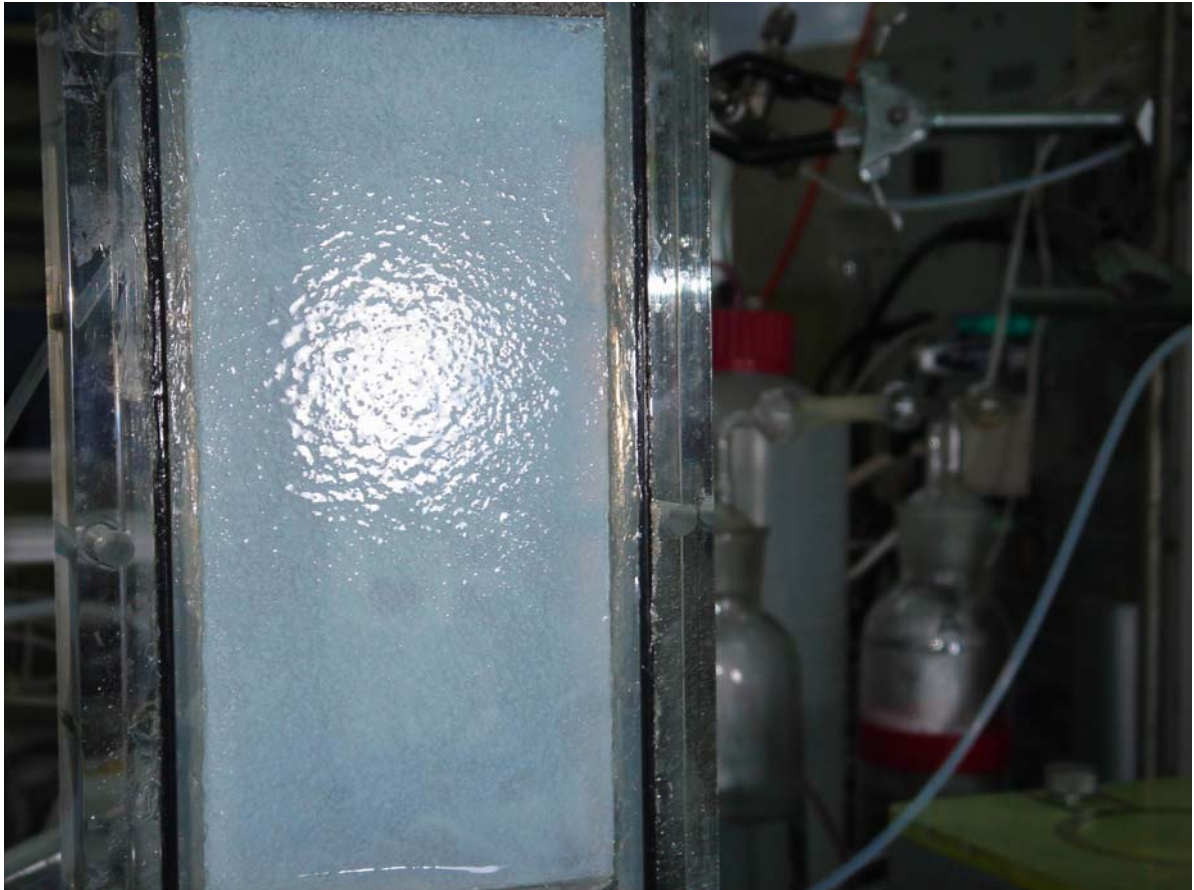


圖 4.8 多孔型玻璃平板塗敷 TiO_2 ，在經UV光照射 2 小時，採樣一小時後之表面水膜均勻狀況。由光照射面可看出水膜均勻流於整個吸收表面。

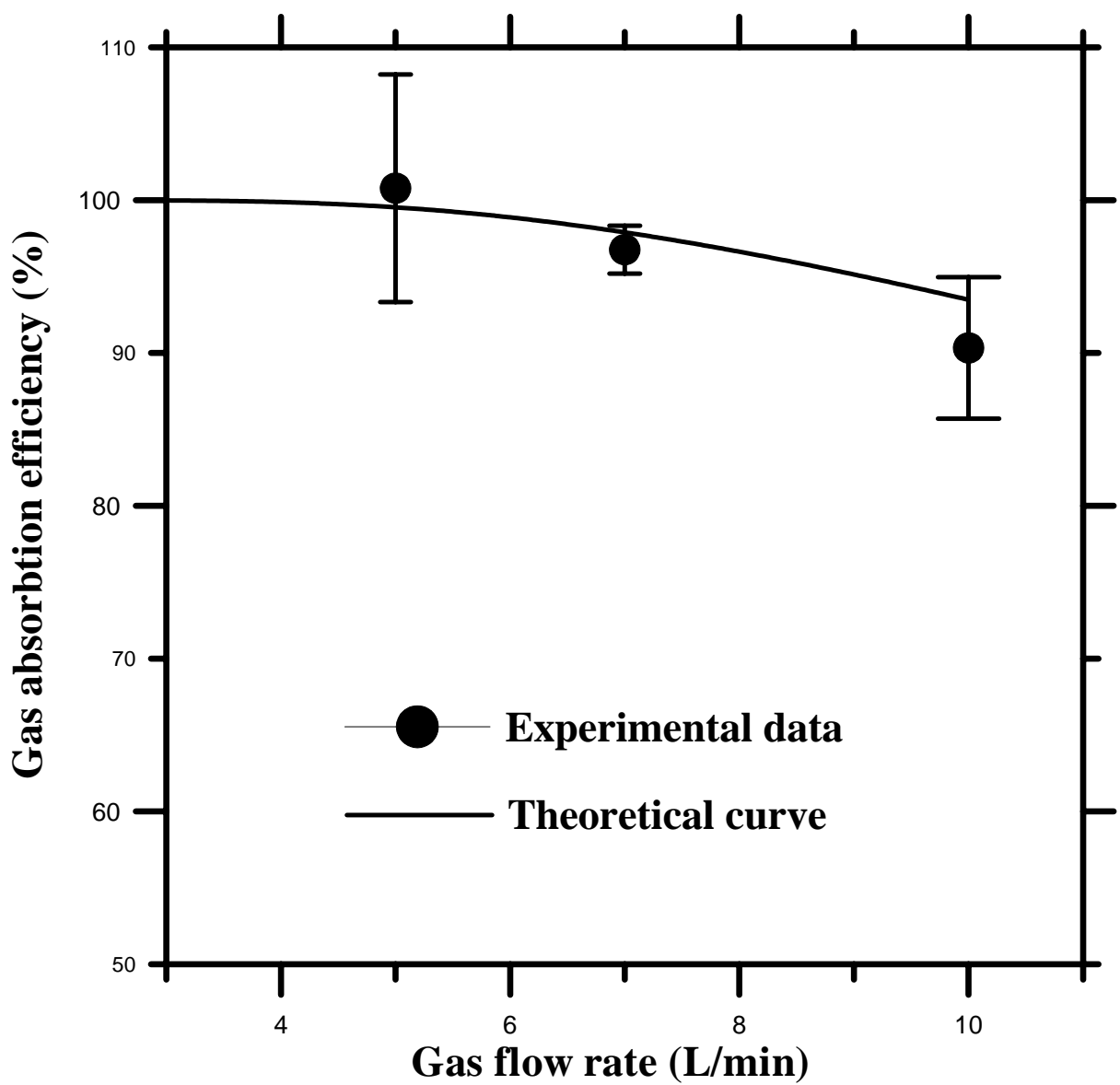


圖 4.9 氣體吸收效率實驗，測試氣體為HF，氣體流量為 5l/min、7l/min、10l/min，吸收表面為多孔型玻璃平板塗敷TiO₂並照射UV光 2 小時。

第五章 結論

本研究目的在於開發出國內之半連續式平板式濕式固氣分離器，其主要用於無機酸鹼氣體之採樣，以改善目前國內現行之酸鹼氣體採樣器之缺點。本實驗目前已完成HF氣體之測試，未來將繼續針對HCl、HNO₃、NH₃進行測試。

1. 在吸收表面潤濕性之研究過程中發現，當平滑型玻璃表面塗敷TiO₂並照射UV光後，所得之表面潤濕性不佳，且會產生整條之乾燥區塊，造成氣體吸收效率降低。而將多孔型玻璃平板進行TiO₂之塗敷在照射UV光，所得之表面潤濕性佳，且不會產生乾燥區塊。
2. 利用VICI公司之HF擴散管產生標準氣體，當溫度為30°C時，擴散速率為109ng/min±25%。利用多孔金屬片固氣分離器進行不同溫度之擴散速率校正實驗中發現，當溫度為30.1±0.2°C、32.1±0.2°C、33.1±0.2°C時，所得之擴散速率分別為114.08 ng/min、120.78 ng/min、123.76 ng/min，與理論擴散值誤差分別為4.66%、10.81%、13.54%。利用上述三點數據可做出一校正曲線，以確認在不同溫度時之標準氣體進口濃度。
3. 平滑型玻璃平板吸收表面利用TiO₂塗敷再照射UV光，進行氣體吸收效率實驗後發現，當氣體流量為5L/min、吸收液流量為1cc/min、測試氣體為HF時，平板式濕式固氣分離器對HF氣體的吸收效率約為25%。
4. 多孔型玻璃平板塗敷TiO₂再照射UV光，進行氣體吸收效率實驗後發現，當氣體流量為5l/min、7l/min、10l/min時，吸收液流量為1cc/min，氣體吸收效率分別為105.36%±9.06%、96.76%±1.57%、90.33%±4.63%，顯示氣體吸收效率在流量為5l/min時已達到100%。

參考文獻

- Dasgupta, P. K., Ni, L., Simon, P. K., Hindes, D. C., 1997, A multiple parallel plate wetted screen diffusion denuder for high-flow air sampling application. *Anal. Chem.*, 69, 5018-5023.
- Dasgupta P. K., Boring C. B., Simon P. K., 1999, Wet effluent parallel plate diffusion denuder coupled capillary ion chromatograph for the determination of atmospheric trace gases, *Talanta*, 48, 675-684
- Dasgupta, P. K., Masaki Takeuchi, Jianzhong Li, Kavin J. Morris, 2004, Membrane-based parallel plate denuder for the collection and removal of soluble atmospheric gases. *Anal. Chem.*, 76, 1204-1210.
- Guan, K. S., Lu, B. J., Yin, Y. S., 2003, Enhanced effect and mechanism of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ films, *Surface and Coatings Technol.*, 173, 219-223.
- Hinds, W.C., *Aerosol Technology*, 2nd ed., Wiley:New York, 1999, Chapter 7, PP165-168.
- Machida, M., Norimoto, K., Watanabe, T., 1999, The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst, *J. Mater. Sci.*, 34, 2569-2574.
- Rosman, K., Shimmo, M, Karlsson, A., Hansson, H. C., Keronen, P., Allen, A., Hoenninger, G., 2001, Laboratory and field investigations of a new simple design for the parallel plate denuder, *Atmos. Environ.*, 35, 5301-5310.
- Fujishima, A., Tata, N. R., Donald, A. T., 2000, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Reviews*, 1, 1-21
- Schwarz, S.E., 1989, Acid deposition: unraveling a regional phenomenon. *Nature* 243,753-763.
- Simon, P. K., Dasgupta, p. k., Vecera, Z., 1991, Wet effluent denuder coupled liquid/ion chromatography systems, *Anal. Chem.*, 63, 1237-1242.
- Simon, P. K., Dasgupta, P. K., 1993, Wet effluent denuder coupled liquid/ion

- chromatography system: Annular and Parallel plate denuders, *Anal. Chem.*, 65, 1134-1139.
- Simon, P. K., Dasgupta, P. K., 1995, Continuous automated measurement of gaseous nitrous and nitric acids and particulate nitrite and nitrate, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1534-1541.
- Tsai, C. J., Huang, C. H., Wang, S. H., 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., Wang, S. H., 2001b, Comparison of collection efficiency and capacity of three acidic aerosol samplers, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2572-2575
- Tsai, C. J., Chang, C. T., Liu T. W., Huang, C. C., Chien, C. L., Chein, H. M., 2003, Emission characteristics and control efficiency of acidic and basic gases and aerosols from packed towers. *Atms. Environ.*, 38, 643-646.
- Tsai, C. J., Chang, C. H., Lin, Y. C., Shih, T. S., Shih, B. H., 2003, Field test of a porous metal denuder sampler, *Aerosol Sci. Technol.*, 27, 967-974.
- US EPA(2003). National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Semiconductor Manufacturing. 40 CFR Part 63, RIN 2060-AG93, Federal Register, Vol.68, NO.99, PP.27913-27931
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kijima, E., Kitumra, A., Shimonigoshi, M., Watanabe, T., 1997, Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, 388, 431-432.
- Wark, M., Tschirch, J., Bartels, O., Bahnemann, D., Rathouský, J., 2005, Photocatalytic activity of hydrophobized mesoporous thin films of TiO₂, *Microporous Mesoporous Mater.*, 84, 247-253.
- Willeke K., Baron P. A., *Aerosol Measurement*, Van Nostrand Reinhold: New York, 2001, Chapter 19, pp435-440.
- 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 月 7 日修正發布。

行政院環境保護署，「固定污染源空氣污染物排放標準」，民國 90 年 12 月 19 日修正發布。

行政院環境保護署環境檢驗所，排放管道中氟化物檢測方法-鑷茜錯合劑比色法，NIEA A409.71A，2005。

行政院環境保護署環境檢驗所，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，2004。

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

行政院環保署，北區毒災諮詢應變中心，物質安全資料表，<http://www.eric.org.tw/>。

