2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030030

參展科別 化學

作品名稱 微小化氣相層析儀介電質空氣電漿偵測器

得獎獎項

就讀學校 國立臺灣師範大學附屬高級中學

指導教師 呂家榮、陳昭錦

作者姓名 游嘉祐

關鍵詞 常壓電漿(Atmospheric Plasma)、 放射光譜(Emission Spectrum、

氣相層析(Gas Chromatography)

作者簡介



很高興能參與此次國際科展,大家好,我是師大附中高三科學班游嘉祐。在準備學測的同時還要抽空做實驗著實不容易,但很慶幸我所選的專題是我所喜愛的, 也一直保持著對做專研的熱忱,因此做實驗反倒能成為讀書之餘的一種休閒!而 在師長的提攜下,我也順利完成了這份研究,並有幸能入選科展,更加精進自己的 實驗。

摘要

研究以自行研發之微小化電漿裝置,使用空氣作為主要背景氣體。電漿裝置內外電極的選用分別為不鏽鋼毛細管與銅線,並利用玻璃管作為裝置之介電質絕緣層,再以高壓產生器施加電壓至 9.92 kV 時,可於常壓環境產生穩定電漿。而後續探討電漿之 UV 光譜圖,與有機氣體通過時產生之變化,並利用 FID 與電漿裝置之層析圖比對,進而得出各樣品的滯留時間。本研究測試了空氣與氦氣兩種背景氣體,實驗裝置可達到 1.5ng 之偵測下限。研究進一步探究光觸媒與氣體之反應,發現可增強光強度訊號。電漿裝置具備微小化、價格低廉等特性,且可使用空氣作為載流氣體。

Abstract

In this study, we develop a micro plasma sensor using air as the main background gas. The inner and outer electrodes of the plasma sensor are made of stainless-steel capillary tube and copper wire respectively, and the dielectric glass tube is used as the sensor's insulating layer. While the voltage is applied to 9.92kV with high voltage generator, plasma can be generated in normal pressure circumstances stably. The afterward study discusses about the UV spectrum of the plasma and the variation occurred when the organic gas passes through. In comparison of FID and plasma sensor via the chromatograph, we can know the retention time of each sample. We tested two kinds of background gas, air and nitrogen, in this study. Plasma sensor can achieve the estimated limit of detection for 1.5ng. The study further investigates the reaction between photocatalyst and the sample gas, and discover that the sensor can strengthen the emission spectrum intensity signal. Plasma sensor not only includes the characteristic such as miniature and inexpensive value, but also can use the air as a carrier gas.

壹、前言

一、研究動機

隨著時代的進步,科技發展日新月異,但也帶來了許多環境汙染。工廠區的廢氣、燃燒垃圾產生的有毒氣體、交通運輸工具及日常生活產生的氣體等,造成了許多空氣汙染,因此解決汙染問題是一件刻不容緩的事情。解決空汙之前,必須得檢測當前的空氣品質、知悉含有何種氣體,而能作為揮發性有機氣體之檢測儀器十分多元,但能於現場即時偵測之裝置卻是相當稀少,電漿檢測器因偵測極限較低,在多種檢測器中更具有潛力。

電漿有別於物質中三態,為陰、陽離子及中性粒子等所組成之電中性物質,英國科學家William Crookes於1879年在其所研製之克魯克斯管中發現電漿,而在1928年由美國科學家Irving Langmuir提出電漿(plasma)一詞。迄今,電漿技術廣泛運用在學術研究、工業及日常生活等範疇,如霓虹燈、電漿顯示器、半導體製程材料。

此研究期已利用電漿游離揮發性氣體時所產生之光譜變化,作為氣體偵測之依據。於研究起始製作微小化的電漿裝置,在樣品通過電漿時,以分析光譜儀接收全光譜隨時間之變化情形,並以此定性、定量分析混合有機氣體,並探究其在通過電漿時所發生之反應機構。希望發展具微小化、便宜、可攜式且高穩定性,實際裝配於微小化氣相層析儀,並能實際使用於研究機構、環境生活及工業場所等,即時做對揮發性氣體之偵測。

二、研究目的及研究問題

- (一) 電漿偵測器製作及樣品配置
- (二)有機樣品對空氣電漿背景光譜的影響
- (三) FID 與電漿之層析圖比較

- (四) 塗覆光觸媒對空氣電漿背景光譜的影響
- (五) 氦氣電漿背景光譜

三、文獻回顧

(一) 電漿偵測氣體原理:

1.電漿性質

電漿以氣體壓力大小區分,可分為低壓電漿(Low-pressure plasmas)與常壓電漿(Atmospheric-pressure plasma),而系統於低壓環境(10-10-2 Torr)通以高壓直流電產生電壓,可劃分為六階段:背景放電(Background ionization)、飽和電流區(Saturation regime)、湯遜放電(Townsend regime)、正常輝光放電(Normal glow discharge)、非正常輝光放電(Abnormal glow discharge)、電弧放電(Arc glow discharge)。

西元 1889 年,德國科學家 Paschen 提出有關電極板間產生電漿的崩潰電壓公式,藉此,可繪製出不同氣體崩潰電壓與氣體壓力、電極間距乘積之關係曲線,即為 Paschen curve。各種氣體之物性、化性不盡相同,藉實驗數據可繪製各氣體之 Paschen curve,繼而計算初期最低崩潰電壓值。

2.介電質放電電漿

介電質放電研究最早可追溯至 1857 年 W.Siemens 提出的氣體放電方法, 而其因放電路徑需經作為介電質(Dielectric barrier)的玻璃層而得名。介電質電 漿因為兩電極間有加上一層或以上之介電層(玻璃、石英、陶瓷等),而致使電 流無法直接通過,因此需藉由外部交流電源驅動介電質放電,通常使用正弦波 形(Sinusoidal wave)之交流電壓。

介電質放電形塑之電漿優點在於可於常壓下形成非平衡低溫電漿,能廣泛運用於各領域,如產生臭氧、對物質表面進行處理、電漿化學氣相沉積、激發

二氧化碳雷射等,於分析領域作離子源使用,近年來亦有應用於生技產業與醫學治療(吳韋霆, 2016)。

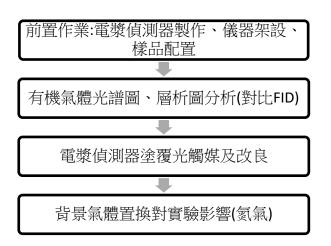
(二)電漿偵測器形式

電漿偵測器可以分為二種主要形式:電流式電漿偵測器、光譜式電漿偵測器、前者為於電極上施加一偏壓,測量其離子撞擊所產生的電流,後者為利用光譜儀測定電漿放光光譜的改變。最早可追溯至1965年 Arthur J. Mccormack研究團隊所開發之裝置,其研究針對各種官能基之化合物作光譜分析,比較各化合物圖譜不同整理出各分子碎片如:CN,C2,NH,OH等主要放射波段。

近年有關電漿偵測器之研究均朝向微小化抑或低成本製作,普遍來說電流 式電漿偵測器之偵測下限會比光譜式電漿偵測器還要低,然而電流式電漿偵測 器因為需要測量微小電流,造成雜訊之干擾較大(洪舜文,2017)。

貳、研究方法或過程

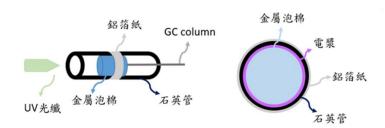
一、研究流程圖



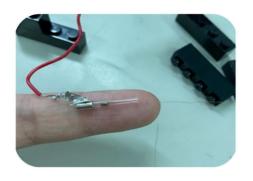
二、研究內容

- (一) 初始電漿偵測器製作
 - 1. 取一長度為 2cm、外徑 2mm 之石英管作為絕緣層

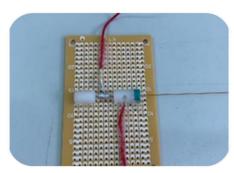
- 2. 取一長度 3cm、內徑 0.53mm、DB-5 之不銹鋼毛細管作為內電極,毛細管上纏鐵氟龍帶,鑲入玻璃管並固定住
- 3. 取兩段銅線,剝除塑膠皮後將其一纏於毛細管上,並以保麗龍膠將緊密黏 合玻璃管、毛細管與銅線
- 4. 取另一銅線作為外電極,並均匀纏繞於玻璃管上
- 5. 將兩銅線另一端接上杜邦接頭
- 6. 取一長 18cm、寬 11cm 之塑膠板作為裝置底板
- 7. 取兩片長 7.5cm、寬 4.5cm 之電木板,電漿裝置對準螺旋柱凹槽架設於其上
- 8. 取五個長 0.5cm 的六角螺旋柱(母),將其一剖半為兩部分作為裝置主體的載台黏附於電木板上
- 9. 将電漿裝置黏於載臺上,並將銅線黏附於電木板上
- 10. 取八根長 0.5cm 的六角螺旋柱(公),電木板周圍四個洞各裝入一根,並於螺 紋上再鎖上另一六角螺旋柱,以保麗龍膠將其固定



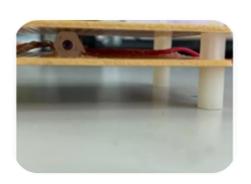
圖一:裝置主體示意圖



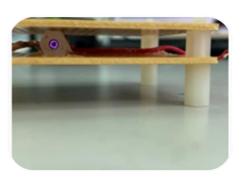
圖二:石英管與不銹鋼管組裝



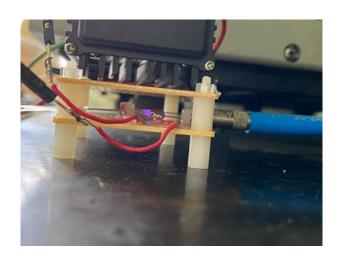
圖三:電漿裝置主體



圖四:製作完成之電漿偵測 器(無形成電漿)



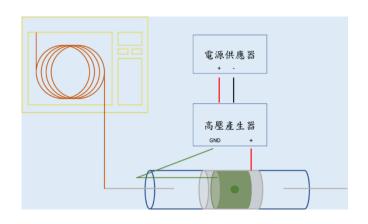
圖五:製作完成之電漿偵測 器(有形成電漿)



圖六:初始電漿偵測器

(二) 儀器架設(參數設定值)

- 1. 電漿裝置使用 non-polar、I.D.為 0.25mm 之金屬管柱
- 2. 促使電漿放光之高壓電源為高壓產生器產生,電源供應器設定值為 18.5V, 示波器量測高壓產生器之電壓為 9.92kV
- 3. 氣相層析儀使用 DB-5、I.D.為 0.32mm 之管柱,徑向厚度為 1μm 的毛細管,使用氦氣作為載流氣體,流速為 3.2mL/min,烘箱初溫為 30°C,溫度梯度 10°C/min,末溫為 80°C 持續直至實驗結束
- 4. 光譜儀每 20msec 記錄一次光譜,光譜儀積分時間訂為 50msec
- 5. 混合氣體使用 3L 氣體採樣袋配置樣品,採樣時間為 0.1min, injection: 7min
- 6. 連接器袋之管口開啟經由軟管轉接至六向閥,以 LabVIEW 程式控制六向 閥及馬達的取樣



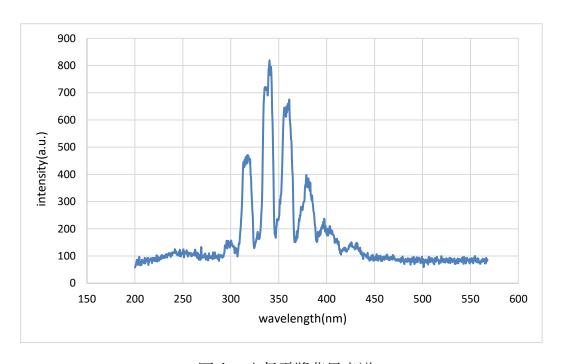
圖七:裝置架設示意圖

參、 研究結果與討論

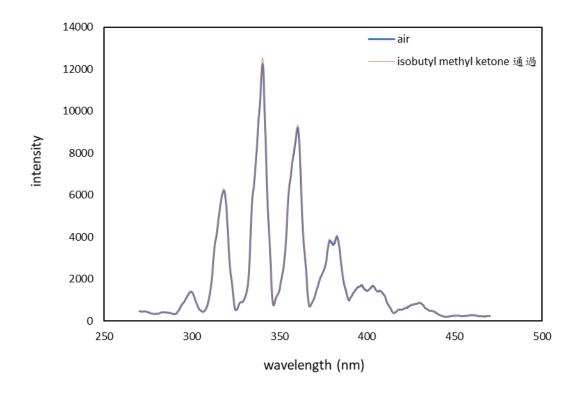
一、 電漿產生的光譜圖

選定空氣作為背景氣體,探討電漿所產生之光譜圖與有機氣體(isobutyl methyl ketone)通過時,電漿產生的光強度變化。

調整增高光譜儀積分時間,能量測出更明顯之訊號變化,而每秒所能記錄之數據會相對減少。實驗設定光譜儀積分時間為 50msec, 選用 isobutyl methyl ketone 作為六向閥進樣之有機氣體。



圖八:空氣電漿背景光譜



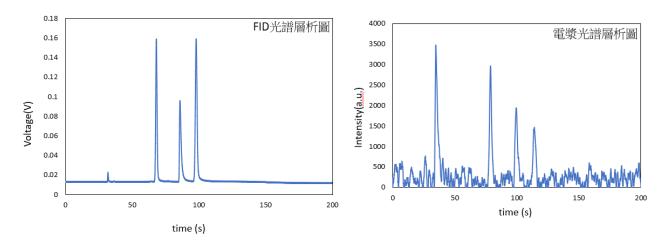
圖九:有機氣體(isobutyl methyl ketone)通過空氣電漿背景光譜

由圖八空氣電漿背景光譜可看出有七個峰,而當有機氣體從六向閥進樣通過光譜儀時(如圖九),可看出光譜在300-400nm的波段,有向上增加的光強度變化(圖九中黃色線)。而仔細觀察能發現位340nm附近有一最高峰值,即位於此處含有最明顯之光譜變化,選取其附近共四個峰之光譜變化,316-384(nm)之範圍作光譜層析圖的研究探討。

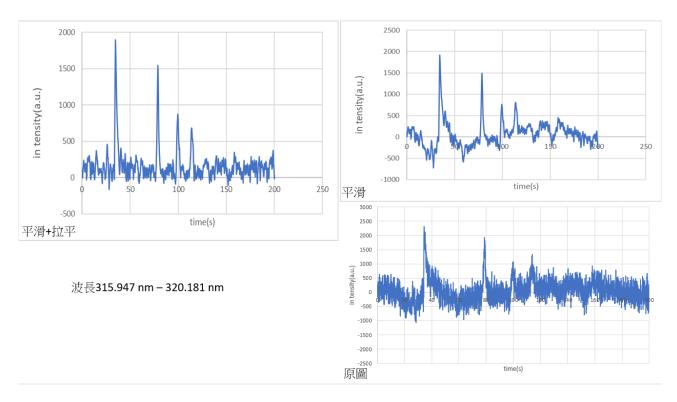
二、 層析圖與 Labview 程式

使用內徑 0.53~mm 管柱 5~mL/min,先以 FID 得知各成分氣體樣品會於何時流出(如表一:FID 測得之樣品流出時間);後續以 DB-5~、內徑 0.32~mm、柱長 15~mm 之管柱,設定流速為 3.5~mL / min,電源供應器為 17~V 示波器量測高壓

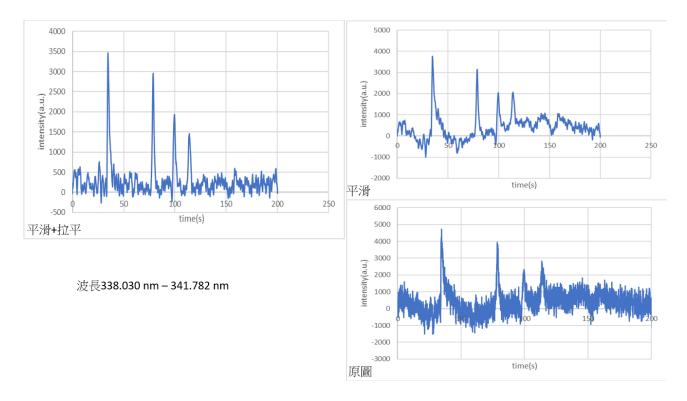
產生器為 $9.46~\rm kV$ 。兩者烘箱溫度之初始值均為 $40^{\circ}\rm C$ 持續 $1 \rm min$,溫度梯度為 $10^{\circ}\rm C$ /min,末溫定為 $80^{\circ}\rm C$ 持續 $2 \rm min$ 。



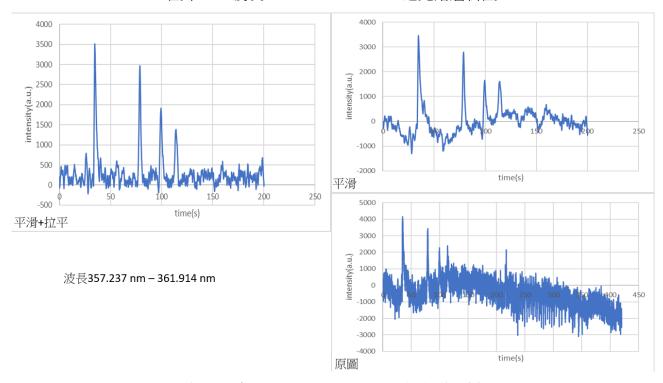
圖十:FID 與電漿偵測器之光譜層析圖



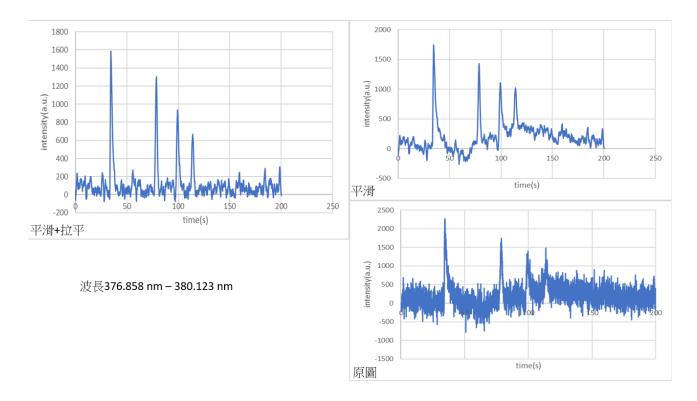
圖十一:波長 315.947-320.181nm 之光譜層析圖



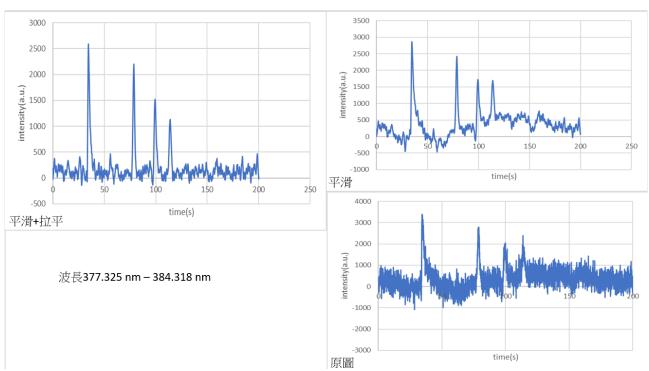
圖十二:波長 338.030-341.782nm 之光譜層析圖



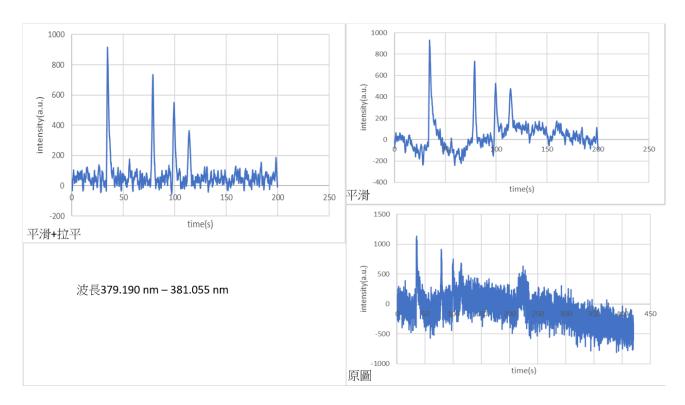
圖十三:波長 357.237-361.914nm 之光譜層析圖



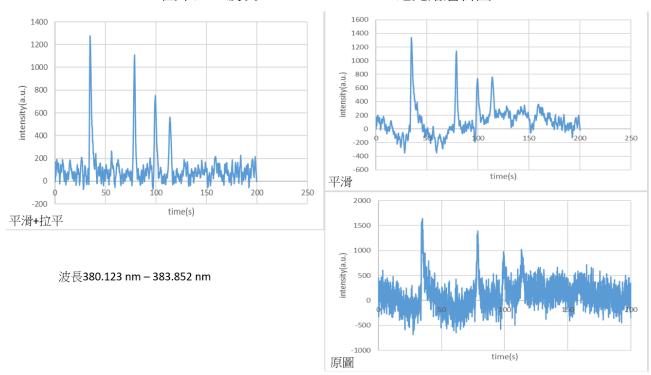
圖十四:波長 376.858-380.123nm 之光譜層析圖



圖十五:波長 377.325-384.318nm 之光譜層析圖



圖十六:波長 379.190-381.055nm 之光譜層析圖



圖十七:波長 380.123-383.852nm 之光譜層析圖

表一: FID 測得之樣品流出時間

Sample	Retention time(s)
Heptane	68.1
Methyl isobutyl ketone	85.9
Tolune	97.9

表二:電漿裝置測得之樣品流出時間

Sample	Retention time(s)		
H ₂ O	35.2		
Heptane	78.8		
Methyl isobutyl ketone	99.5		
Tolune	114.2		

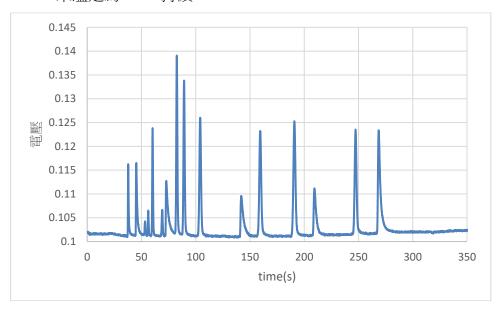
圖十為 FID 與電漿裝置之光譜層析圖,電漿裝置之層析圖(如表二:電漿裝置測得之樣品流出時間)所示產生了四個峰值,對照 FID(如表一:FID 測得之樣品流出時間)分別在 35.2 秒流出水、78.8 秒流出 heptane,99.5 秒流出 methyl isobutyl ketone,114.2 秒流出 toluene,而能發現位於 35.2 秒的水在電漿的層析圖中含有相較 FID 明顯高出之訊號。

圖十一至圖十七分別為不同光波長範圍之層析圖,右下方的層析圖為最初儀器所偵測出之原圖,而經由 LabVIEW 程式的平滑(右上方)與拉平(左方),替除了一些訊號凸跳及雜訊,而得到一較清晰的圖譜,並可計算訊號的積分面積,加速數據的處理效率。

三、 電漿偵測器與火焰離子偵測器之層析圖比較

混合之氣體樣品在通過 FID 與電漿偵測器時會產生相似之層析圖,因此可進一步藉由 FID 來得知不同有機樣品的反應時間快慢(如表二:FID 測得之樣品

流出時間)。使用之有機溶劑: isopropanol, hexane, isobutanol, benzene, fluorobenzene, heptane, methyl isobutyl ketone, toluene, octane, butyl acetate, octane, m-xylene, 2-heptane, 烘箱溫度之初始值均為 30°C 持續 1min, 溫度梯度為 10°C/min, 末溫定為 80°C 持續 2min。



圖十八:FID 測得混合氣體之光譜層析圖

使用 FID 偵測混合揮發性造成藥品的氧化或變質,而在實驗過程中分解成不同物質而有不同訊號,改善方式為購買選用較新的藥品,或於實驗前製做藥品的定性、定量分析。有機氣體,所得出之層析圖如圖十八,樣品的產出時間如表三所示。層析圖中的不同峰值代表不同有機溶劑通過時所產生之訊號,層析圖上除了樣品通過之訊號也有一些雜訊,可能是因為研究使用之藥品老舊,或未能妥善儲存而導致。

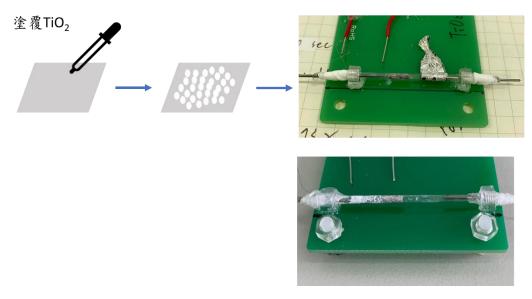
如前節實驗所述,電漿偵測器與 FID 之層析圖結果極為相似,期所代表的意義 為電漿裝置能有效偵測出上列有機樣品的通過,而兩者最大的差別在於電漿層析圖 最前方含有一明顯訊號,推測其因為水分子所形成之訊號。而電漿層析圖相對於 FID 含有較多雜訊,因電漿偵測器為自行製作,難免造成一些人為誤差,而在後續實驗 也將納入考量,並加以改善之。

表三:FID 測得之樣品流出時間

	Sample	Retention time (s)
1	Isopropanol	40.86
2	Hexane	54.78
3	Isobutanol	64.96
4	Benzene	74.68
5	Fluorobenzene	79.76
6	Methyl isobutyl ketone	118.18
7	Toluene	132.02
8	Octane	158.54
9	Butyl acetate	174.76
10	m - Xylene	213.38
11	2 - Heptanone	235.74

四、 偵測器塗覆光觸媒

光觸媒(photocatalyst)為一暴露在太陽或熒光燈的光線下時,表面會產生很強的氧化力,可將與之接觸的有機化合物和細菌等有害物質去除的觸媒,而藉此原理,可有效應用於環境問題的處理。在未來擬運用光觸媒的特性,塗覆於電漿裝置上,使其與氣體樣品反應,增強化合物通過之訊號,而使能檢測之樣品更為多元。



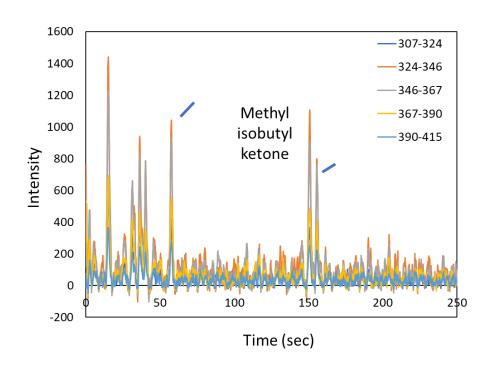
圖十九:光觸媒塗覆示意圖

將 TiO₂ 塗覆在電漿偵測器中,實驗嘗試兩種塗覆方式,其一為塗覆在金屬泡棉中(上側圖片:左側示意二氧化鈦塗覆於金屬中,再將其置入於石英管中),其二為塗覆在金屬泡棉前(下側圖片)。

實驗氣體: H₂O、Isopropanol、Heptane、Toluene,選用 DB-5、0.32 mm*15 m column, 設定流速 3 mL/min、電源供應器 18.5V 加壓至 9.92 kV, 烘箱溫度初始值為 35°C 持續 2min,溫度梯度為 10°C/min,末溫定為 75°C。

圖二十為將 TiO₂ 包覆在金屬泡棉內,圖二十一為將 TiO₂ 塗覆在金屬泡棉前,可看到將 TiO₂ 包覆在金屬泡棉內有機物的 retention time 不在該有的位置上,推測光

觸媒可能在與待測樣品反應前便先與電漿裝置進行反應,而造成物質變性並導致實 驗測量結果不如預期,可見將光觸媒塗覆於金屬泡棉前為較佳之選擇

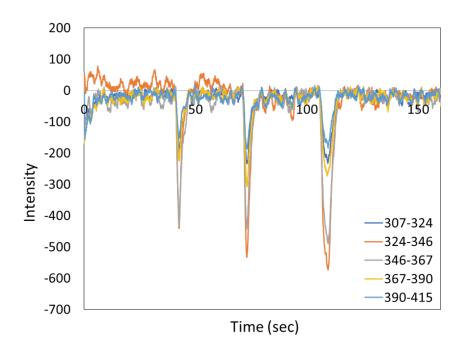


圖二十: TiO2 包覆在金屬泡棉內之電漿裝置層析圖

表四: TiO2 包覆在金屬泡棉內之電漿裝置不同波段訊噪比

	200- 300	307- 324	324- 346	346- 367	367-390	390- 415
S/N	17	29.1	28.6	27.9	16.1	14.6

real injection (ng) 110-140 ng



圖二十一: TiO2 塗覆在金屬泡棉前之電漿裝置層析圖

表五: TiO2 塗覆在金屬泡棉前之電漿裝置不同波段訊噪比

Wavelength (nm)	S/N ratio
200 – 300 (NO)	379.2
307 – 324 (OH)	72.2
324 – 346 (NH)	84.3
346 – 367 (CN)	80.7
367 – 390 (CH 、 CN 、 N ₂ +)	51.9
390 – 415 (N+ \ C+)	31.4

real injection (ng) 220-280 ng

表六: TiO2 塗覆在金屬泡棉前之樣品滯留時間與測量質量

Campla	Retention time	Injection
Sample	(sec)	(ng)
H_2O	-	-
isopropanol	43.5	262
Heptane	73.8	226.5
Toluene	110.5	290

五、 電漿偵測器改良

為減少實驗可能產生之誤差及增強實驗訊噪比,而對於偵測器作了以下改良

(一)金屬泡棉中央挖洞(圖二十四)

配合(二)之光纖接收位置改變以使電漿放光能有效接收

(二)改變UV光纖接收訊號位置(圖二十二)

原偵測器由側邊接收,造成石英管一端無法完全封閉住,而外界非待偵測氣體灌入會影響實驗之精密度。

(三)添加黑色外殼(圖二十三)

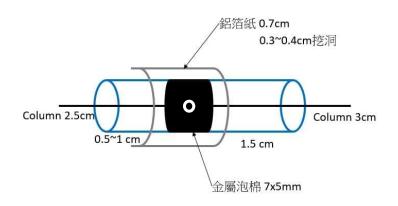
降低實驗室日光燈對光纖收光之影響



圖二十二:電漿偵測器放光圖



圖二十三:電漿裝置架設圖



圖二十四:電漿裝置示意圖

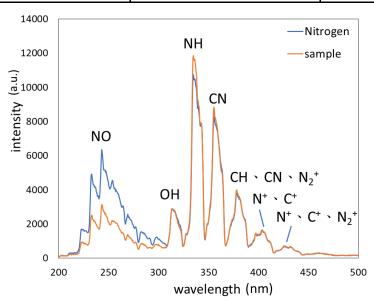
六、 氮氣電漿背景光譜

選用 DB-5、0.32 mm*15 m column,設定流速 3 mL/min、電源供應器 18.5V 加壓至 9.92 kV,烘箱溫度初始值為 35°C 持續 2min,溫度梯度為 10°C/min,末溫 定為 75°C。

表七列出不同波段範圍的 S/N ratio, 200-300 nm 有機氣體通過時訊號向下, 其他波段範圍有機氣體通過時訊號向下,透過計算方式將一瞬時時間之所有正訊 號波段相加減掉所有負訊號波段可提高 S/N ratio(如圖二十六、二十七)。

表七:以氦氣作背景氣體電漿裝置測出之各樣品滯留時間

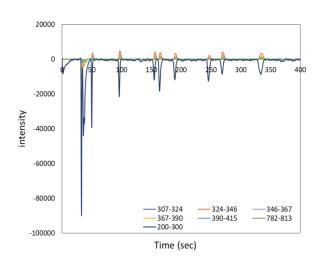
Sample	Retention time(sec)	real injection (ng)
$ m H_2O$	32.9	
Isopropanol	50.2	131
Heptane	96.5	113.25
Methyl isobutyl ketone	155.2	133.67
Toluene	164.2	145
Octane	189.8	117.16
Butyl acetate	246.3	147.08
m-Xylene	269.1	143.33
2-Heptanone	334.1	133.33



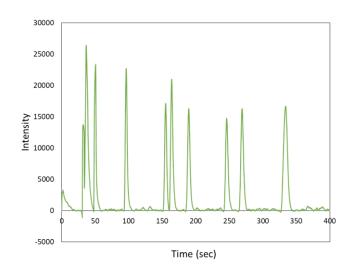
圖二十五:以氦氣作背景氣體之電漿裝置光譜圖

表八:電漿裝置不同波段範圍光強度變化與 S/N ratio

Wavelength(nm)	200-	307-	324-	346-	367-	390-	782-	正減負
	300	324	346	367	390	415	813	
Intensity variation	↓	↑	1	↑	1	↑	↑	
S/N ratio	242.332	59.067	161.895	76.757	119.578	50.119	112.141	575.139



圖二十六:氦氣電漿原始光譜圖



圖二十七:經處理後之氦氣電漿光譜圖

七、 偵測下限預估

(一)偵測質量測定

透過下列氣體轉換公式,可算出各樣品之偵測質量如表九所示

$$Vliquid = \frac{VsCgasM}{22.4\rho d}$$

Vliquid-the value of the injected acetone liquid

Vs-volume of the test chamber

Cgas(ppm)-target gas concentration

M-molecular weight

 ρ -purity of the injected liquid

d-density

表九:氣體樣品換算表

Compound	Molar	Density	ppm	μ g/L	uL	M	In	Loop	Real
	mass	(g/cm^3)				(3L 氣	bag(g)	Volume	Injection
	(g/mol)					袋)		(uL)	(μg)
Isopropanol	60.1	0.786	1065.87	2620	10	3	0.00786	10	0.0262
			3544						
Heptane	100.205	0.6795	552.659	2265	10	3	0.06795	10	0.02265
			5479						
Tolune	92.14	0.87	769.535	2900	10	3	0.0087	10	0.029
			4895						

(二)偵測下限

值測下限為雜訊乘上訊號寬的 3 倍,以各氣體樣品之值測質量及訊噪比即可 估算出各樣品之值測下限。

$$\frac{Injection(\mu g)}{\frac{\left(\frac{S}{N}ratio\right)}{3}}$$

表七:Isopropanol 偵測下限

Compound	Injection(ng)	S/N ratio	偵測下限(ng)
Isopropanol	262	575.139	1.3666

肆、結論與應用

這項研究是利用自行研發之微小化電漿裝置,選用 DB-5、0.32 mm*15 m 管柱作為內電極,設定流速 3 mL/min,電源供應器提供 18.5V 直流電源,加壓至 9.92 kV 交流電源並可在常壓環境產生穩定電漿。而探討電漿的 UV 光譜圖,與有機氣體通過時產生的變化,並利用 FID 與電漿裝置之層析圖對比,可得出各樣品的滯留時間。接續探討 TiO2 光觸媒塗覆上電漿裝置,雖光觸媒會與電漿裝置反應,而使實驗結果稍不如預期,但可確定其能增強光強度訊號,會在未來做更詳細的研究。而以氦氣作為背景氣體,電漿偵測器可達到之偵測下限約為 1.5ng。電漿裝置具備微小化、價格低廉等特性,其所花費金額不超過三百元新台幣,遠低於前人曾做過之偵測器。並可使用空氣、氦氣作為載流氣體,期以在未來能實際運用於微小化氣相層析儀。

伍、參考文獻

- 一、 洪德裕(2013)。微小化介電質氮氣電漿放射光譜應用於氣相層析偵測器之研製。 國立台灣師範大學化學系碩士論文。
- 二、 吳韋霆(2016)。介電質空氣電漿----微小化氣相層析偵測器。國立台灣師範大學化學系碩士論文。
- 三、 洪舜文(2017)。微小化氫氣電漿放射光譜應用於氣相層析偵測器之開發。(碩士論文)國立台灣師範大學化學系。
- 四、 FC-3283-chemBK。CAS 數據庫。取自 https://www.chembk.com/en/chem/FC-3283
- 五、 3M™ Fluorinert™ 電子氟化液 FC-3283。3M 台灣。取自 https://www.3m.com.tw/3M/zh_TW/p/d/b00043108/

【評語】030030

本作品是以自行研發之微小化電漿裝置,使用空氣作為背景氣體,偵測有機物質,報告中顯示有具體成果,有以下建議做加強:

- 因為這是延續性的研究,作者應展示與前面不同的新成果。
 同時,應該對該儀器設計的原理做詳細的了解,為何電漿及 光觸媒可加強偵測的靈敏度。
- 與其他相似偵測器做比較,要提出各儀器的差異性及偵測效果的比較,顯示此作品的優勢。
- 3. 當樣品通過電漿裝置時,只錄得背景氣體光譜訊號增強,卻 未有說明其增加之原理為何,及樣品為何不產生額外的光譜 訊號,在原理說明方面有待加強。