

97 年度「環保署/國科會空污防制科研合作計畫」

成果完整報告

(以真空紫外光吸收譜術分析鑑定空氣中有毒物質)

計畫類別：個人型計畫

計畫編號：NSC 97-EPA-M-213-001

執行期間： 97 年 2 月 1 日 至 97 年 12 月 31 日

計畫主持人：鄭炳銘 博士

計畫參與人員：林孟曄、徐聖權

執行單位：國家同步輻射研究中心

中 華 民 國 98 年 1 月 20 日

中文摘要

真空紫外吸收光譜術既可精準地鑑定氣體分子，分析的靈敏度又可達 ppb 級，因此應用這個技術作為空污物的分析工具，其潛在能力應該是相當高的。本於此，本計畫提出以同步輻射為真空紫外光源，發展真空紫外光吸收光譜術，用來微量分析空污有毒物質。建立這個分析法，首要的工作，就是完成空污物的真空紫外光吸收截面積的測量及其圖譜的建檔。若是，吾人先規劃測量一些重要的空污物如苯、丙酮、甲醇、乙烷、乙烯、氯化氫、氨、乙醚、丙烯醛、乙二醛、crotonaldehyde 及 cyclopentanone 等的真空紫外光吸收截面積，以期能應用於空污物的鑑定與分析上。經研究結果得知，各空污物之真空紫外吸收光譜皆有特徵且精確的峰值可提供比對。實際測量空氣的真空紫外光吸收光譜，受空氣中氧氣之吸收光譜嚴重干擾，去除空氣中之氧氣後，殘餘氣體的真空紫外光吸收光譜具有特徵吸收峰，推論可能是空污氣體 NO。

Abstract

Vacuum ultraviolet (VUV) absorption spectroscopy provides an accurate identification for gaseous molecules; its analytical sensitivity for gaseous molecules can reach to the level of ppb. Thus, the technique is a potential tool for analysis of air toxics. We issue a program of analysis of air toxics by the VUV absorption spectroscopy using synchrotron as the VUV light source. The first priority to setup this analytical method is to measure the VUV absorption cross sections of the air toxics. In this project, we measured VUV absorption cross sections for some important organic toxics like benzene, acetone, methanol, ethene, ethane, ether, acrolein, glyoxal, crotonaldehyde, methacrolein, and cyclopentanone. The sensitivities for benzene, acetone, methanol, and ethane are 6, 30, 150, and 30 ppb, respectively. Also, we have done the VUV absorption cross sections for H_2O , NH_3 , and HCl ; the sensitivities for these gases are 70, 40, and 2 ppb, respectively. We applied this method to analyze the toxics in the air and found that the VUV absorption spectrum of air is strongly perturbed by oxygen. After removing the oxygen and water, the residue gas in air could be identified as NO based on its VUV absorption spectrum.

目錄

(一) 研究計畫之緣起	1
(二) 研究計畫之目標	4
(三) 實驗設備及研究方法：	5
I. 實驗設備：	5
II. 研究方法：	7
III. 樣品的純化問題：	10
(四) 實驗結果與討論：	12
I. 有毒氣體紫外光吸收截面積光譜分析	12
II. 以真空紫外吸收光譜術實際分析大氣	21
(五) 政策與建議：	30
(六) 參考文獻：	31
(七) 計畫成果自評:	33

圖目錄

圖一：水在光區 107~196 NM間的吸收光截面積圖譜	1
圖二：NH ₃ 在光區 107~220 NM的吸收光截面積圖譜	2
圖三：雙光氣體吸收管實驗系統裝置示意圖及實景圖。	5
圖四：實際儀器裝置於同步輻射光束線上之實體照片。	6
圖五：實際儀器照片。	6
圖六：CH ₃ OH在 208 NM及 300 K時，吸收度對NL的乘積之關係圖，依此導出斜率而得 出吸收截面積值。	8
圖七：CH ₃ OH在 160-222 NM連續性吸收帶的光吸收截面積圖譜。	9
圖八：純度為 99.999%與純化過後的甲烷光吸收截面積比較圖。	10
圖九：純化甲烷之實驗系統。	11
圖十：我們測得的乾淨甲烷光吸收截面積圖譜和前人相較之圖。	11
圖十一：水的真空紫外光吸收截面積光譜圖	12
圖十二：甲醇的真空紫外光吸收截面積光譜圖	13
圖十三：氯化氫的真空紫外光吸收截面積光譜圖	14
圖十四：氨的真空紫外光吸收截面積光譜圖	15
圖十五：苯的真空紫外光吸收截面積光譜圖	16
圖十六：丙酮的真空紫外光吸收截面積光譜圖	16
圖十七：乙烯的真空紫外光吸收截面積光譜圖	17
圖十八：乙烷的真空紫外光吸收截面積光譜圖	18
圖十九：(1) 乙烯的吸收截面積光譜圖，(2) 樣品乙烷含 542PPM 乙烯的吸收截面積光譜 圖(3) 純乙烷的吸收截面積光譜圖，以真空紫外吸收光譜術分析出乙烯含量少於 30PPB.....	19
圖二十：在PD/CHARCOAL中 195K時排除C ₂ H ₄ 之C ₂ H ₆ 的VUV的吸收截面積光譜圖..	20
圖二十一：氣體取樣瓶照片	21
圖二十二：0.139 TORR大氣於 25°C 時之 105~210 NM真空紫外吸收光譜圖	22
圖二十三：1.842 TORR大氣於 25°C 時 170~210 NM之真空紫外吸收光譜圖	22
圖二十四：0.946 TORR大氣於 25°C 時之 133~173 NM真空紫外吸收光譜圖	23
圖二十五：0.346 TORR大氣於 25°C 時之 105~135 NM真空紫外吸收光譜圖	23
圖二十六：0.346TORR大氣於 25°C 時之真空紫外吸收光譜圖	24
圖二十七：氧於 30°C之真空紫外吸收截面積光譜圖	24
圖二十八：空氣經 77K除去氮氧後之真空紫外吸收光譜圖	25
圖二十九：空氣通過 77K除去氧及氮後與水之真空紫外吸收截面積光譜比較圖	26
圖三十：除去氮及氧之空氣通過-15°C後與水之真空紫外吸收截面積光譜比較圖	26
圖三十一：取樣氣體純化裝置照片	27
圖三十二：空氣除去氮和氧之氣體後，再通過-15°C水玻璃後與水之真空紫外吸收光 譜比較圖	28

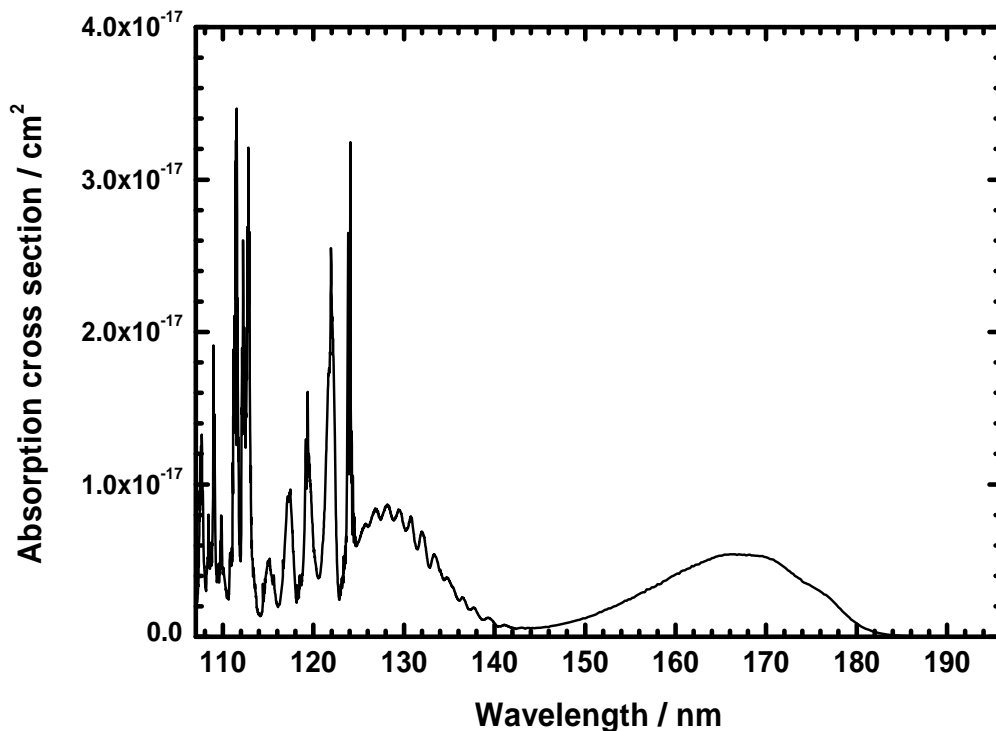
圖三十三：0.043 TORR空氣殘餘氣體真空紫外吸收光譜圖..... 29

圖三十四：上圖：0.043 TORR空氣殘餘氣體真空紫外吸收光譜圖；中圖：氧之真空紫外吸收截面積光譜圖；下圖：4.0TORR空氣真空紫外吸收光譜圖。 29

(一) 研究計畫之緣起

從一般的分析觀點言，好的鑑定毒性物質的分析方法，要求的不外乎分析方法的準確度與靈敏度要高。對空污有毒物質的鑑定與分析，要求也是如此。因此若能建立一些能同時兼顧此兩項優點的分析方法，將有助於空污有毒物質的鑑定與分析。著眼於此，有別於一般慣用的方法，吾人提出以真空紫外吸收光譜術來靈敏地偵測空污有毒物質之規劃。希望能致力於量測一些空污有毒物質的真空紫外光吸收截面積後，評估以真空紫外吸收光譜術，來分析鑑定空污有毒物質之可行性；並著重於建立此分析法，以期能靈敏地分析鑑定出空污有毒物質來，而對國內的環保相關議題作些貢獻。

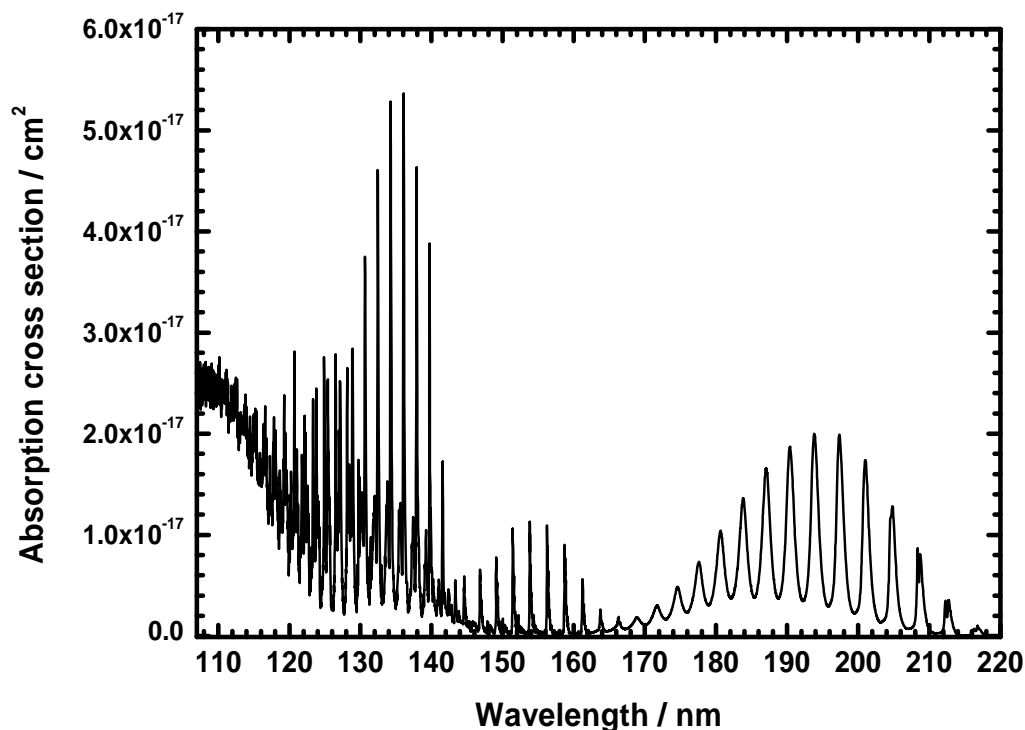
據吾人所知，目前並無人用真空紫外吸收光譜術來分析空污物，因此本計畫是個創新的規劃。真空紫外吸收光譜術對空污物分析鑑定的潛在可行性，可從本實驗室過去所測得的水之圖譜⁽¹⁻³⁾來加以評估。如圖一所示，為水在 107~196 nm 間的真空紫



圖一：水在光區 107~196 nm 間的吸收光截面積圖譜

外吸收截面積圖譜。水的 A 激發態在 145~190 nm 間，顯示的吸收光譜為一連續性的寬吸收帶；B 激發態在 125~145 nm 之間，其吸收光譜呈現出十幾個寬吸收峰；而在 107~125 nm 之間，包含了 C 能態以上的高激發態，卻有極強的尖銳吸收峰。這些特徵吸收峰，正可用來作為靈敏地分析鑑定水的依據。例如，水在 112.82 nm 有極強的特徵吸收峰，其吸收截面積為 $3.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。假使真空紫外光源的穩定度為 0.1%，吾人用光程為 10 cm 的氣體吸收管測量一大氣壓下大氣的含水量，若以 112.82 nm 的特徵吸收峰為依據，則最高偵測靈敏度可達到 70 ppb。若改用光程為 100 cm 的氣體吸收管來量測大氣的含水量，則偵測靈敏度將會再提高一個數量級，最高將可達 7 ppb。如此，這種真空紫外吸收光譜術的光譜鑑定既精準，分析的靈敏度又可達 ppb 級，其潛在的分析應用能力不言可喻。

當然水並非是空污物，因此以水的例子來評估以真空紫外光吸收光譜術來靈敏地分析鑑定大氣中有毒物質之可行性，或非恰當。在這次空污防制科研計畫中之主題四：空氣中異味（氨氣）污染源之監測與減量對策中，一個重點方向即為空氣中氨氣污染源之監測/檢測技術開發。在此，我們就以 NH_3 為例，再加以說明真空紫外吸收光譜術之分析鑑定空污有毒物質之能力。圖二為本實驗室過去所測得的 NH_3 在光區



圖二： NH_3 在光區 107~220 nm 的吸收光截面積圖譜

107~220 nm 的吸收光截面積圖譜⁽⁴⁻⁶⁾。在這段真空紫外光區，包含了 NH₃ 的 A 能態 (165~220 nm)，B 能態 (142~165 nm)，及複雜的雷得堡能態 (115~142 nm)。NH₃ 在這段光區，吸收既強，更存在有獨特的吸收峰群。這些特徵吸收峰群有如 NH₃ 的指紋般，極適合作為檢測 NH₃ 之依據。我們進一步估算檢測 NH₃ 之靈敏度，依照上面水的監測靈敏度之論述，NH₃ 在這段光區最強的吸收截面積值為 $5.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ，則以真空紫外光譜術，在不作特別處理的前提下，監測 NH₃ 的靈敏度可達 4 ppb。同樣的，這是監測 NH₃ 非常靈敏的分析方法。因此，我們可確認以真空紫外吸收光譜術來分析鑑定大氣中有毒物質是非常可行的。

從上面的例子及論述中，我們知道真空紫外光吸收譜術，可用來微量分析空污有毒物質⁽⁷⁾。然目前若要以此方法來分析空污有毒物質，仍有一些基本的困難要克服。首要待完成的工作，就是空污物的真空紫外光吸收截面積的測量及圖譜的建檔。要定性無誤地鑑定出空污物為何種毒性物質，當然要有足夠的空污物之真空紫外光吸收圖譜及數據，以供參考和指認。另外要定量分析出這些空污物的濃度，則空污物基本的真空紫外光吸收截面積數據是不可或缺的。這些空污物的真空紫外光吸收截面積之數據及圖譜，本就不完備，國內更幾乎闕如，因此亟待吾人之測量與建立。所以，本於建立一套以真空紫外光吸收譜術來靈敏偵測空污物之初衷，在本計畫中吾人先規劃測量一些重要的有機空污物如苯、甲醇、乙醚、丙酮等等的真空紫外光吸收截面積，以期能應用於空污物的鑑定與分析上。

本實驗室隸屬國家同步輻射研究中心研究組內的分子科學小組，目前研究團隊共有五人。除了計畫主持人外，目前成員包括有一博士級的國防役，一碩士級的國科會專任研究助理，及兩名博士班學生。本研究團隊的專長為真空紫外光譜術及其應用，在真空紫外光譜學的研究領域中已有超過 15 年以上的研究經驗。在過去的研究工作中，陸續開創了以同步輻射真空紫外光譜術在大氣科學⁽¹⁰⁻¹²⁾、太空科學⁽¹³⁻¹⁴⁾、光電材料、與工業應用的嶄新產業研究，完成並發表在知名的國際期刊論文也超過五十篇以上。總結，本研究團隊在真空紫外光區的光譜術極其嫻熟，又對大氣科學方面的研究著力甚深。因此本著過去的學識與經驗，提出以真空紫外光吸收譜術來分析鑑定空氣中有毒物質之開創計畫，自信絕對有能力能照規劃完成，並有具體成果。

(二) 研究計畫之目標

據吾人所知，目前並無人用真空紫外吸收光譜術來分析空污物。因此，建立這個分析法，首要的工作就是完成空污物的真空紫外光吸收截面積的測量及其圖譜的建檔。若是，吾人先規劃測量一些重要的空污物如苯、丙酮、甲醇、乙烷、乙烯、氯化氫、氨、乙醚、丙烯醛、乙二醛、crotonaldehyde 及 cyclopentanone 等的真空紫外光吸收截面積，以期能應用於空污物的鑑定與分析上。

以真空紫外吸收光譜術來分析空污物在學理上應該絕對可行，但是否適用於氣體混合物的分析呢？為釐清疑慮，在測量一些空污物的真空紫外光吸收截面積後，我們將探討一個氣體混合物的鑑定與分析。由此來判斷以真空紫外吸收光譜術，來分析氣體混合物之可行性。

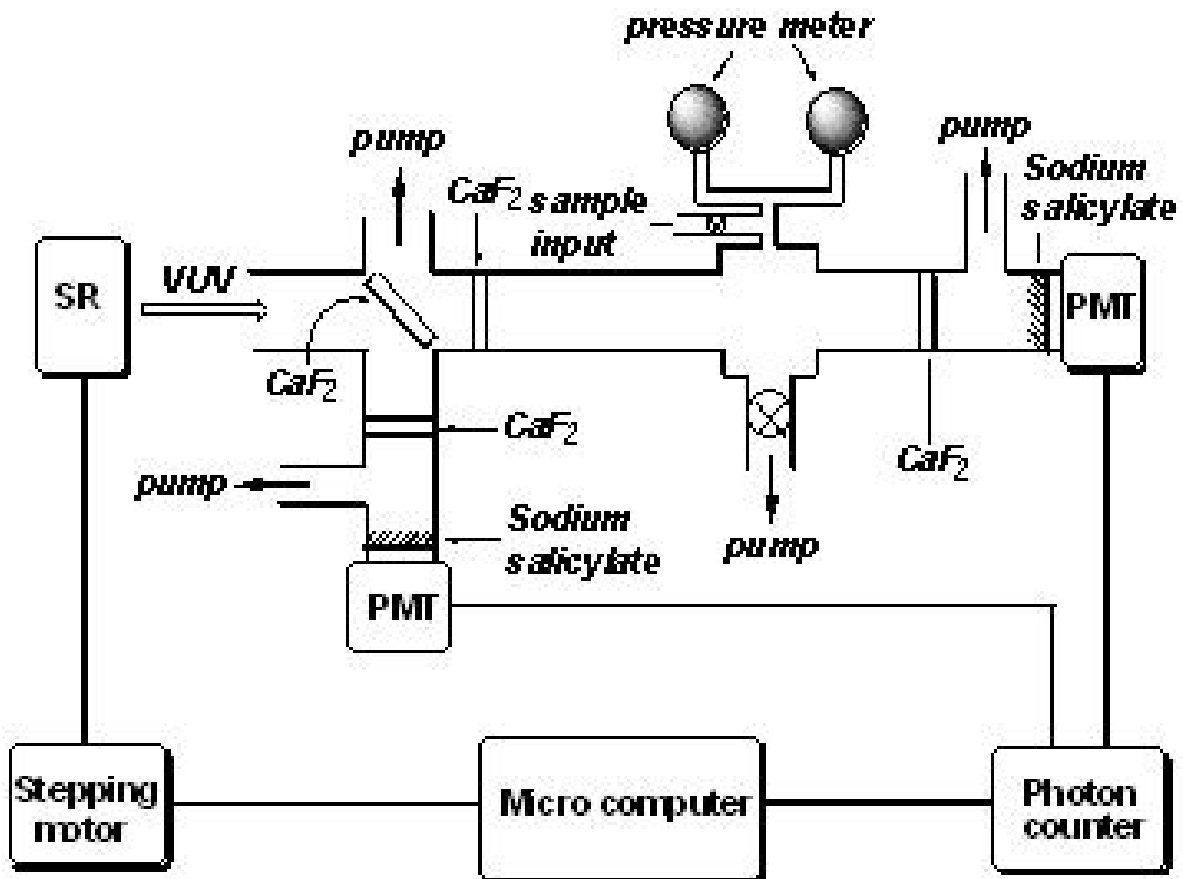
建立真空紫外吸收光譜術分析空污物之後，最終是希望能實際應用到大氣空污物的鑑定與分析上。因此，本計畫後期將以實測大氣為主，探討以真空紫外吸收光譜術分析大氣空污物之可行性。若此，我們將特別製作一個活動式的氣體取樣瓶，既可以活動地到外野實際取樣大氣，取樣後再攜回量測大氣之真空紫外吸收光譜，而實際以真空紫外吸收光譜術來分析大氣之空污物。

另外，本計畫所使用的真空紫外光來自同步輻射光源，同步輻射光為連續光源，所發出的光從紅外延伸至 X 光區。紫外光、可見光及紅外光區的研究為雷射及傳統光源擅長之區，然於真空紫外光區上述兩類光源卻有其侷限之處。相較於雷射及傳統光源，同步輻射在真空紫外光區，使用上就來得方便多了。不僅光源的波長容易調變，光通量也強得多；因此同步輻射是真空紫外光區極適用之光源。目前國家同步輻射研究中心在此光區有三條光束線在運轉，涵蓋的波長範圍皆在 35 nm ~ 250 nm 之間。因此，在國內真空紫外光區的光譜研究及應用研發，有極適合的真空紫外光源光束線可使用。而國家同步輻射研究中心也一直以推廣國內同步輻射光源應用研究為工作重點，希望能開發出有別於國內其他研究單位的研究領域，或開創出其他研究單位無法觸及的應用領域，而讓同步輻射光源的研究及應用更有其獨特性。因此本研究團隊基於再開發和推廣國內同步輻射光源的應用研究，本於在真空紫外光區的專長，意欲開發真空紫外吸收光譜術來分析鑑定大氣中有毒物質，而能有助於空污有毒物質的鑑定與分析，以期對國內的環保相關議題貢獻己力。

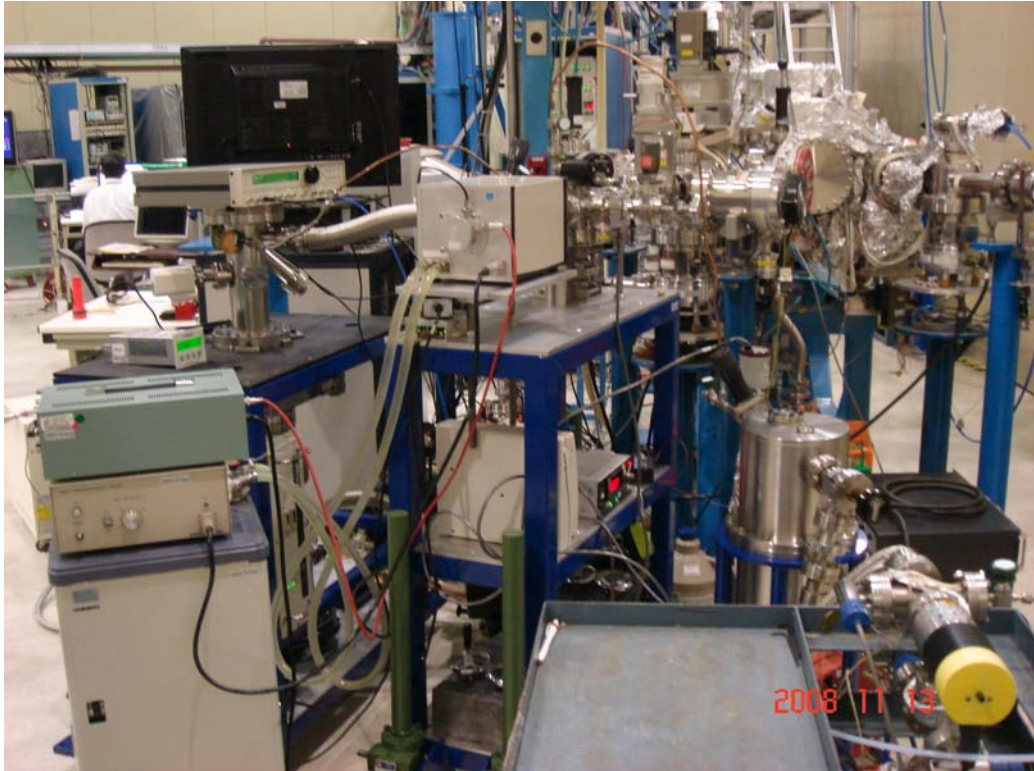
(三) 實驗設備及研究方法：

I. 實驗設備：

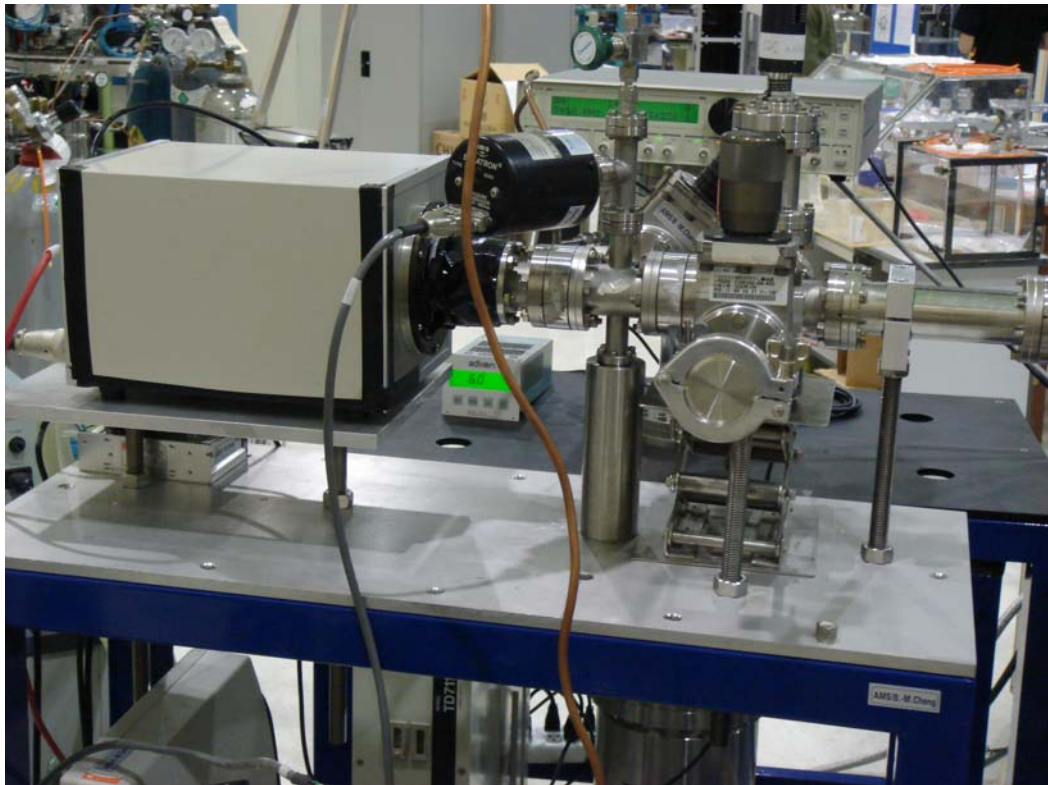
本研究一開始先依設計製作組裝完成好一套雙光氣體吸收管，並加裝於同步輻射光源的光束線上，以進行空污物的真空紫外光吸收截面積的測量。同步輻射光源(SR)色散的真空紫外光(VUV) 導入雙光氣體吸收管系統，穿過前後兩片同材質光窗 CaF_2 的光吸收管，最後照射在塗佈水楊酸鈉的玻璃窗上。發射的螢光訊號為光電倍增管及光子計數器所偵測，實驗裝置示意圖與實景圖如圖三及四所示，另外裝置於同步輻射光束線上之實體景圖五如所示。



圖三：雙光氣體吸收管實驗系統裝置示意圖及實景圖。



圖四：實際儀器裝置於同步輻射光束線上之實體照片。



圖五：實際儀器照片。

II. 研究方法：

入射的同步輻射光源照在分光片 CaF_2 或 LiF 後，少部分的光源被反射而穿過光窗 CaF_2 或 LiF ，其後照射在塗佈有螢光物質水楊酸鈉(sodium salicylate)的玻璃窗上。經真空紫外光激發的水楊酸鈉發射出的螢光為可見光，此光由光電倍增管偵測，再以光子計數器紀錄其光強的變化。此訊號的大小正比於光源的強弱，可用來作光源強度的歸一(normalization)。至於大部分的光源經過分光片後，穿過前後兩片同材質光窗 CaF_2 或 LiF 的光吸收管，最後也照射在塗佈水楊酸鈉的玻璃窗上。發射的螢光訊號同前一樣，為光電倍增管及光子計數器所偵測。光窗及分光片的材質為 CaF_2 或 LiF ，在此的另一功能為作濾光片，以除去光源的高階之光。

進行步驟：

依據 Beer's Law：

$$I = I_0 e^{-\sigma n l}$$

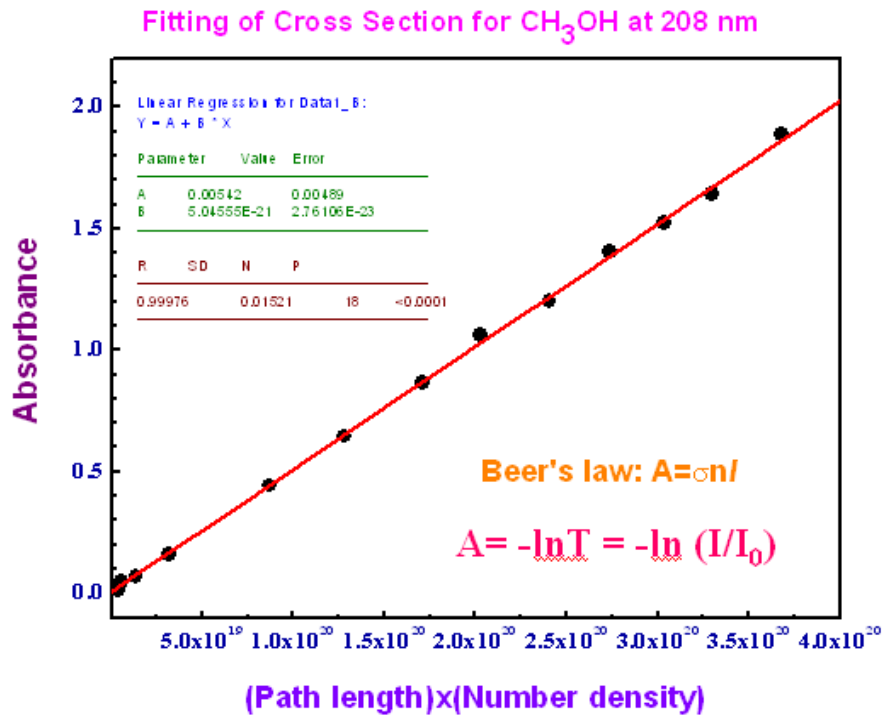
其中 I_0 及 I 為入射光與穿透光的強度， l 為光徑， n 為單位體積之分子數， σ 則為分子吸收截面積。而吸收度 absorbance (A) 則為：

$$A = -\ln(I/I_0) = \sigma n l$$

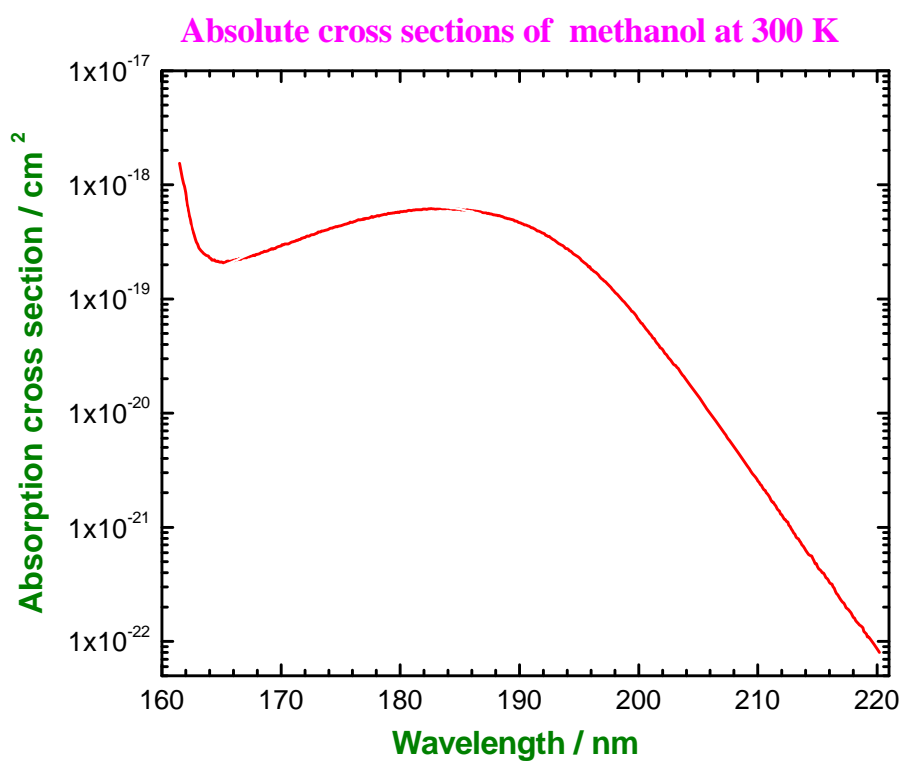
因此在固定波長下，只要測量氣體吸收管內沒有氣體時的 I_0 ，及在定溫時保持特定壓氣體(可推知 n) 時的 I ，即可算出特定 n 時的 A 。改變氣體壓力(即改變 n)，可得不同的光吸收度 A 。接著將 A 對 n 作圖，在光徑 l 可精確度量下，從其斜率即可算出分子在此波長下的吸收截面積。實驗上我們測量 8~15 個不同氣體壓力時的吸收度來作圖，以調和出較精確的吸收截面積值。我們以圖八 CH_3OH 在波長 208 nm 之光吸收截面積的測量為例，加以說明。在 300 K 時，測量 13 個不同壓力下光的強度而得到 13 個吸收度，再將 13 個吸收度對 $n l$ 的乘積作圖，以 linear regression fitting 的方法而導出斜率，其值即為吸收截面積。

圖六 fitting 出來之值，只構成如圖七光譜上的一個點而已。要得到完整的光譜，就必須變換同步輻射光源不同的真空紫外光波長，依上法測量另外一個波長下吸收度和氣體壓力的關係而得出另外一個波長的吸收截面積數值；依此重複測量步驟，得出各個波長下的吸收截面積數值，就可構成氣體整個光區的吸收截面積之圖譜。在此要再次強調這個測量工作，是既耗時又耗人力的實驗工作！像要得到圖九 CH_3OH 在光區 160-220 nm 的吸收截面積圖，我們以波長 0.05 nm 為測量間距，因此要有 1,200 組實驗數據才得以 fitting 出如圖七之 CH_3OH 圖譜。而甲醇在光區而甲醇在光區 105-160 nm 間，顯示繁多的吸收峰，必須以波長間距 0.02 nm 為測量單位才能解析出其吸收峰；如是，在這個光區又要多加 11,000 組實驗數據，才能完成整個測量。從這個描

述，大家不難理解測量工作是如何地繁鉅！另外為免飽和效應發生，還要非常小心 fitting 的線性關係，否則得出來的吸收截面積就不精確了。這種測量工作，非得要慢工出細活才能作好並不出錯。



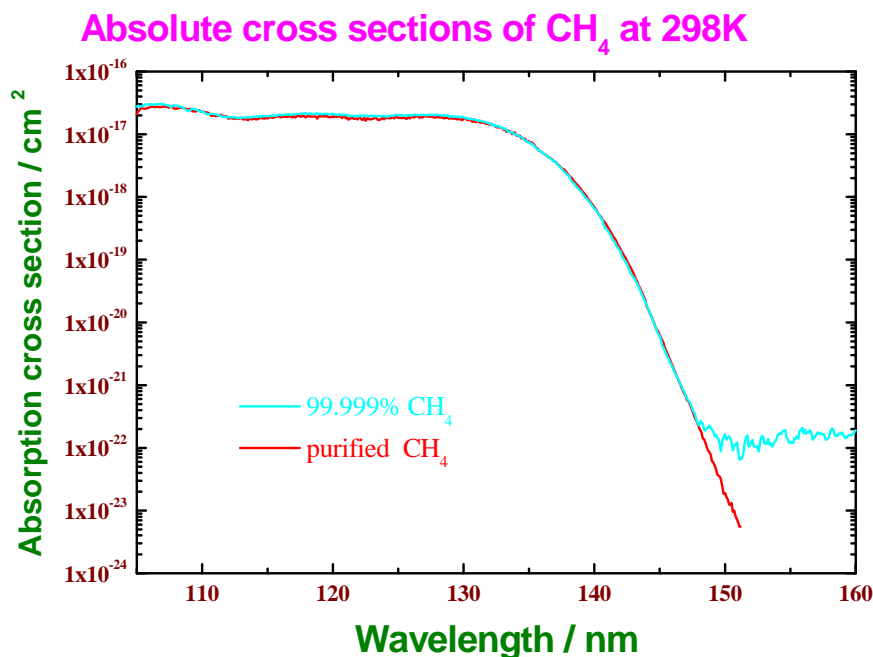
圖六：CH₃OH 在 208 nm 及 300 K 時，吸收度對 nl 的乘積之關係圖，依此導出斜率而得出吸收截面積值。



圖七：CH₃OH 在 160-222 nm 連續性吸收帶的光吸收截面積圖譜。

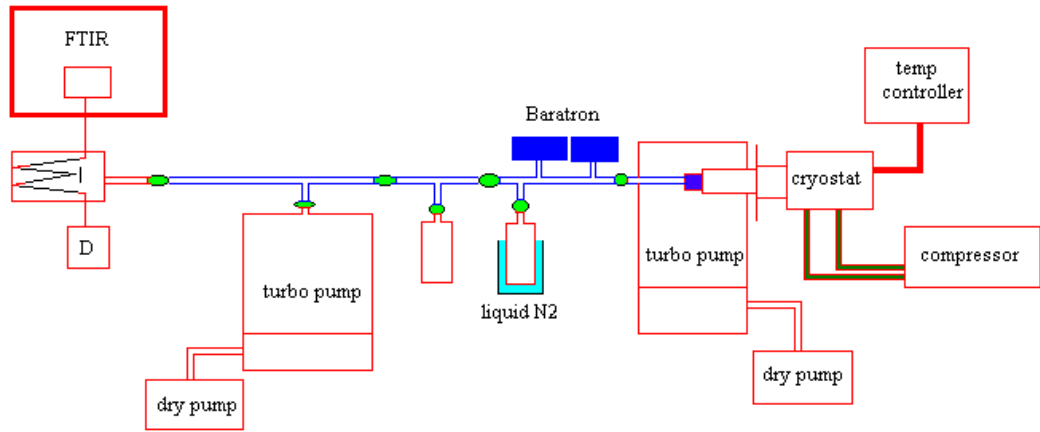
III. 樣品的純化問題：

氣體分子在真空紫外光區的吸收截面積小至 10^{-23} cm^2 大則高於 10^{-17} cm^2 ，大小差異達 6 個數量級以上，因此若要精確地測量其吸收截面積，另一重要因素要考量的就是樣品的純度；往往這也是最難面對的問題。在真空紫外光區，一般的不純物為 N_2 、 O_2 、和 H_2O 。不純物 N_2 的干擾在波長 120 nm 以下才會顯現，對吸收在較長波長的氣體分子影響不大。但不純物 O_2 和 H_2O 的干擾幾乎在整個真空紫外光區，因之要精確地測量氣體分子近吸收臨界處時較弱的吸收截面積，則 O_2 和 H_2O 的含量要小至 1ppm 以下。此外每個氣體樣品都內含特殊的不純物，如何將這些不純物純化至 1ppm 以下，每個案例都是實驗及技術上的挑戰。我們在真空紫外光吸收截面積的測量之所以能有聲譽，就是在這個環結下了極大的努力並屢有創見之致。因為這些努力與創見，讓我們對氣體分子的真空紫外光吸收截面積的測量得以比前人來得精確。在我們發表過的論文中，對這些努力與創見有時只能隻言片語交代，也許無法讓人體會其中關鍵之處，因此再容許我們舉一例說明，以闡釋本團隊在此研究上之出眾處。以甲烷為例，市售甲烷最好的純度為 99.999%。就純度而言此樣品已經是相當純了，測得的截面積如圖八所示。純度 99.999% 的甲烷光吸收截面積圖譜，在波長大於 147 nm 的近吸收臨界處有 long tail 的弱吸收干擾圖譜的正確。此 long tail 弱吸收是由少於 10 ppm 的微少不純物造成的，但如何從甲烷移除微量不純物的干擾，實在是非常不容易的工作。在屢次嘗試後，我們設立了一套如圖九的實驗系統以純化甲烷。



圖八：純度為 99.999% 與純化過後的甲烷光吸收截面積比較圖。

Purification System

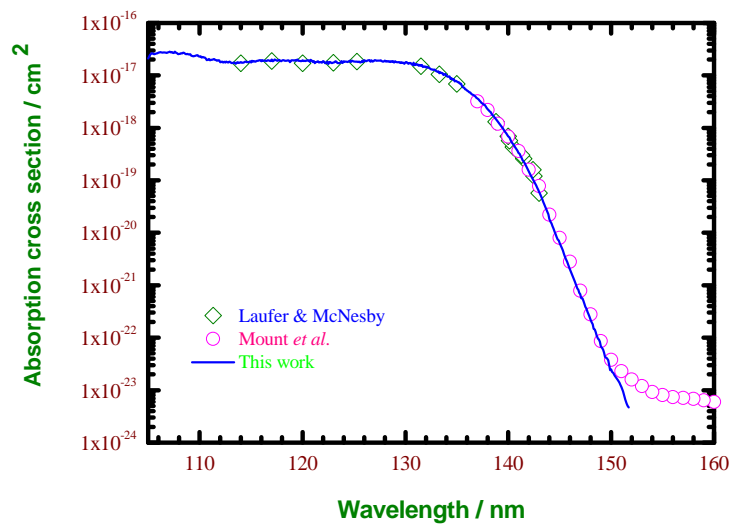


圖九：純化甲烷之實驗系統。

利用此純化系統我們花了近三個星期的純化時間(細節省略)，最後才得到乾淨的甲烷光吸收截面積圖譜。圖十所示為我們測得的乾淨甲烷圖譜和前人相較之圖，前人的圖譜在近吸收臨界處也有不純物引起的 long tail 干擾圖譜的正確性。

從圖十的比較圖就很清楚地知道，原來前人測量值不正確的原因是由於未將樣品純化好之故。因此在每個測量的案例中，我們都會格外地小心，並努力樣品的純化，務使每個樣品都能純化至極致，以保證得到精確的光吸收截面積。

Comparison of cross sections for CH_4

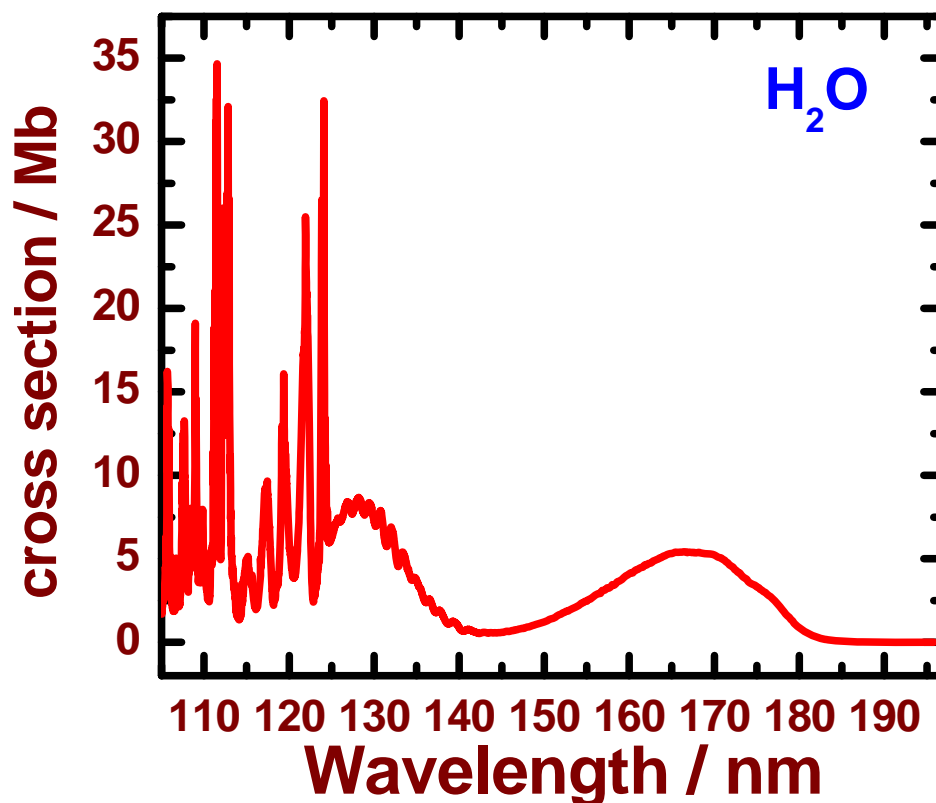


圖十：我們測得的乾淨甲烷光吸收截面積圖譜和前人相較之圖。

(四)實驗結果與討論：

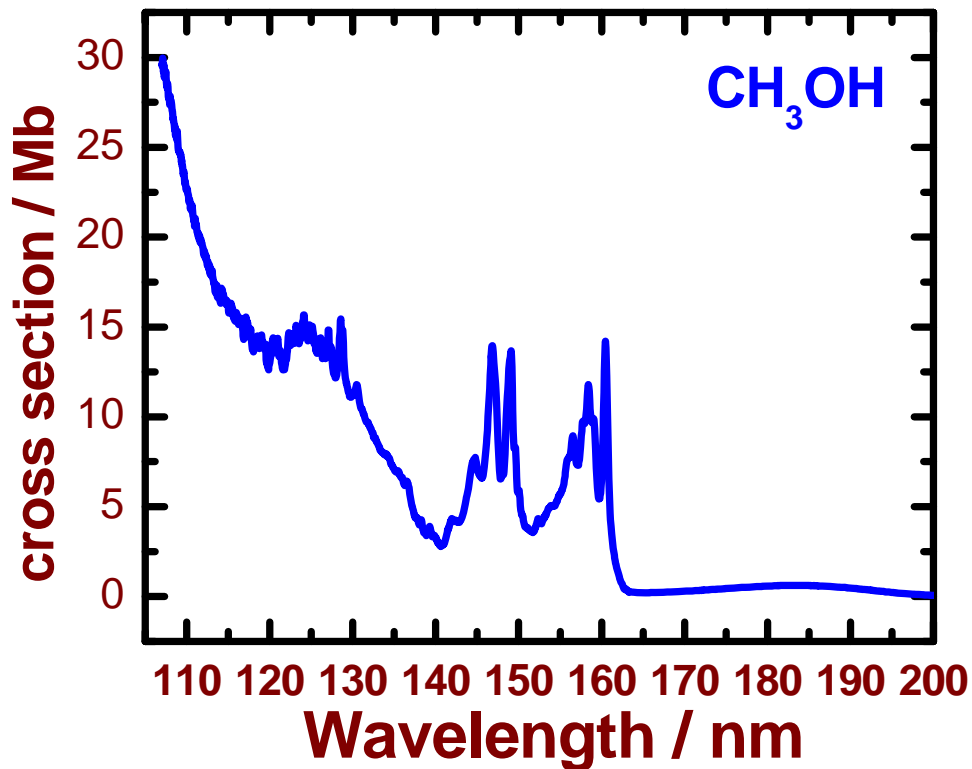
I. 有毒氣體紫外光吸收截面積光譜分析

有機空污物如苯、甲醇、乙醚、丙酮、THF 等等的真空紫外光吸收截面積，或許一年的規劃要完成這麼多的測量工作是不可能的，我們以長期為目標會盡力去作。也就是說，我們希望能長期地致力於空污有毒物質的鑑定與分析上，因此會努力及持續性地去推動空污物真空紫外吸收截面積的測量工作。至目前為止，我們已完成苯、丙酮、及甲醇的真空紫外光吸收截面積的測量工作。水、氯化氫、氨、乙烯、甲烷、苯、丙酮、及甲醇的真空紫外光吸收截面積如圖十一至十九所示。

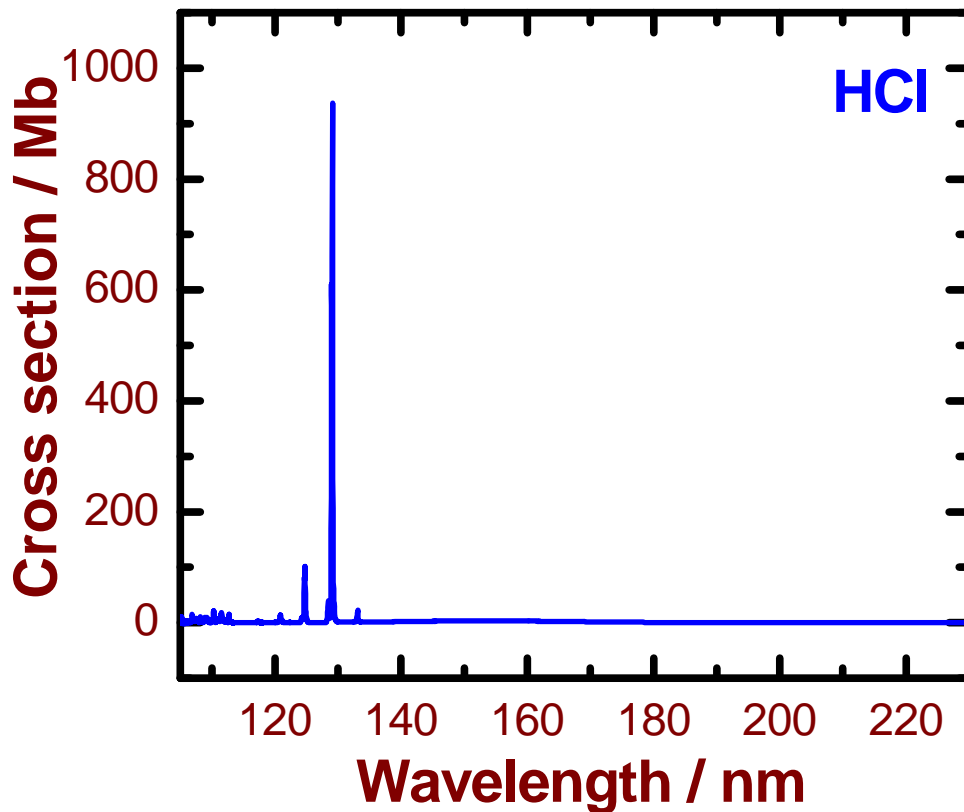


圖十一：水的真空紫外光吸收截面積光譜圖

水的 A 激發態在 145~190 nm 間，顯示的吸收光譜為一連續性的寬吸收帶；B 激發態在 125~145 nm 之間，其吸收光譜呈現出十幾個寬吸收峰；而在 107~125 nm 之間，包含了 C 態以上的高激發態，卻有極強的尖銳吸收峰。這些特徵吸收峰，正可用來作為靈敏地分析鑑定水的依據。例如，水在 112.82 nm 有極強的特徵吸收峰，其吸收截面積為 $3.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。假使真空紫外光源的穩定度為 0.1%，吾人用光程為 10 cm 的氣體吸收管測量一大氣壓下大氣的含水量，若以 112.82 nm 的特徵吸收峰為依據，則最高偵測靈敏度可達到 70 ppb。若改用光程為 100 cm 的氣體吸收管來量測大氣的含水量，則偵測靈敏度將會再提高一個數量級，最高將可達 7 ppb。甲醇的偵測靈敏度較水低些，大概為 150 ppb。

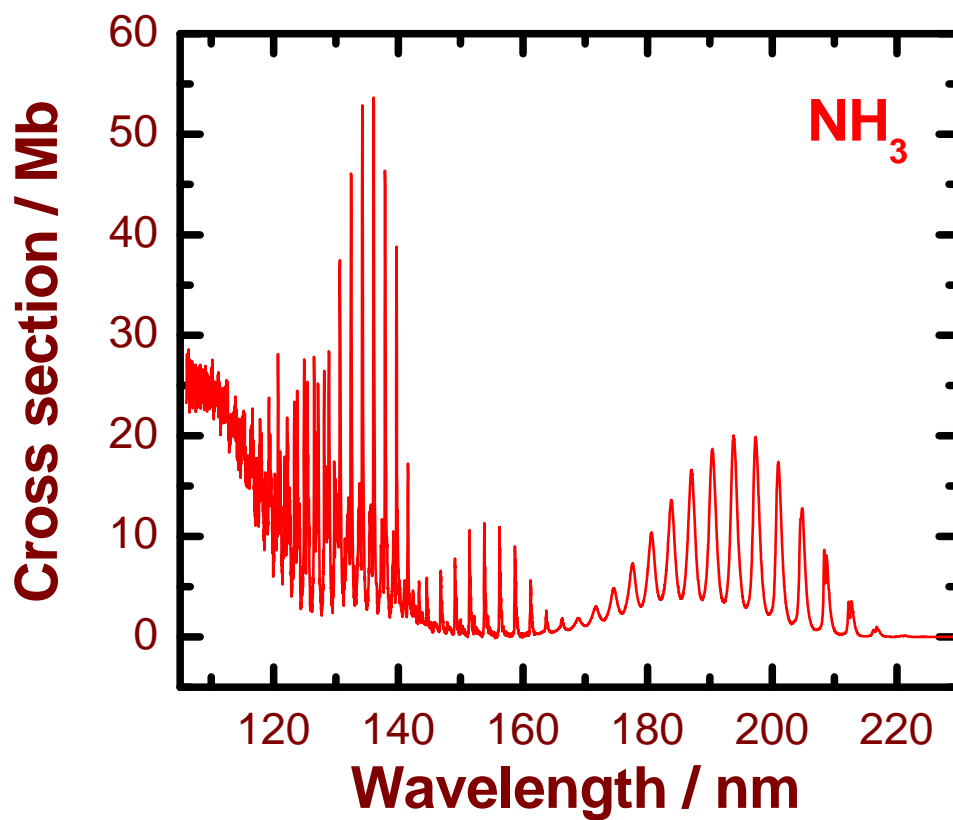


圖十二：甲醇的真空紫外光吸收截面積光譜圖



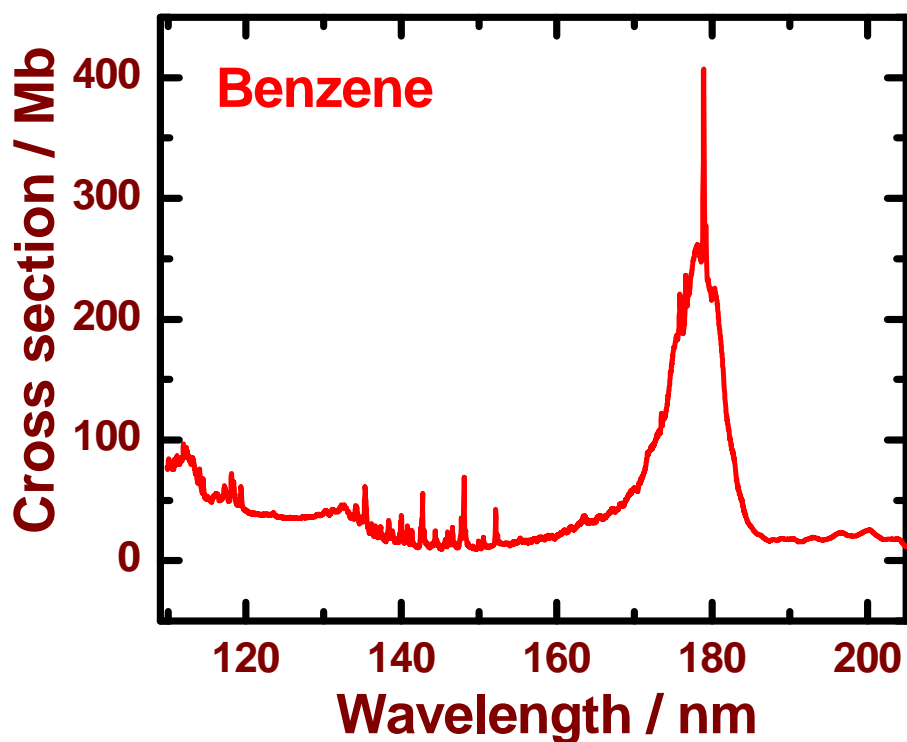
圖十三：氯化氫的真空紫外光吸收截面積光譜圖

空氣中異味（氨氣）污染源之監測與減量對策中，一個重點方向即為空氣中氨氣污染源之監測/檢測技術開發。NH₃ 在光區 107~220 nm 的吸收光截面積圖譜，如圖二所示。在這段真空紫外光區，包含了 NH₃ 的 A 能態(165~220 nm)，B 能態(142~165 nm)，及複雜的雷得堡能態(115~142 nm)。NH₃ 在這段光區，吸收既強，更存在有獨特的吸收峰群。這些特徵吸收峰群有如 NH₃ 的指紋般，極適合作為檢測 NH₃ 之依據。我們估算檢測 NH₃ 之靈敏度，依照上面水的監測靈敏度之論述，NH₃ 在這段光區最強的吸收截面積值為 $5.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ，則以真空紫外光譜術，在不作特別處理的前提下，監測 NH₃ 的靈敏度可達 40 ppb。圖二另有氯化氫的真空紫外光吸收截面積圖譜，氯化氫的吸收截面積相當高，最高值近 1000Mb。因此，氯化氫的偵測靈敏度就非常高，可達 2 ppb。

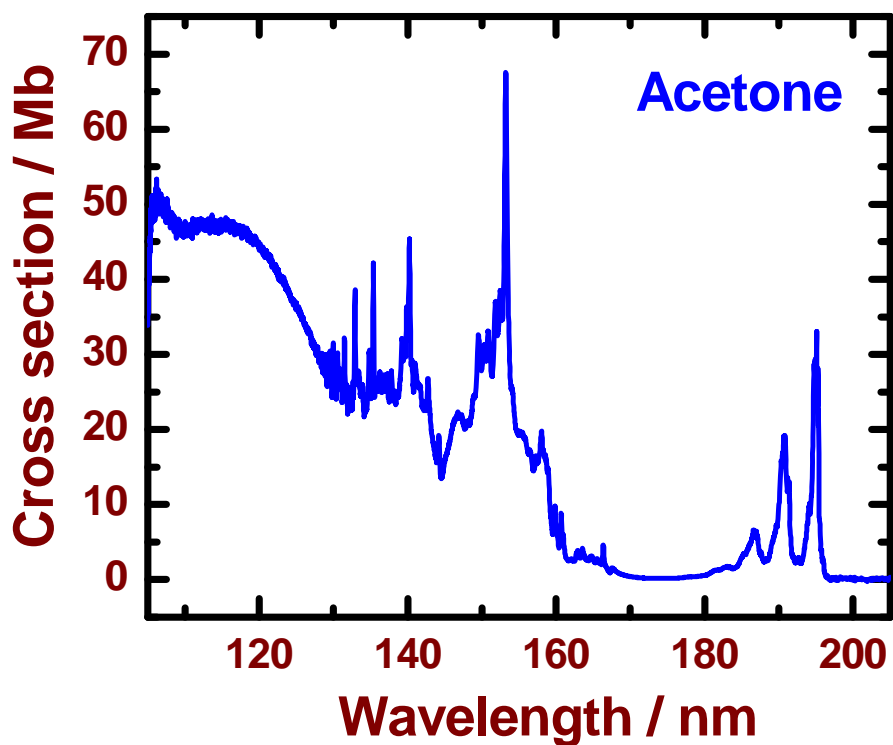


圖十四：氨的真空紫外光吸收截面積光譜圖

至於有機物如苯與丙酮的真空紫外光吸收截面積光譜圖，如圖十五及圖十六所示。苯的吸收截面積也相當高，最高值近 400Mb。因此，苯的偵測靈敏度也非常高，可達 6 ppb。而丙酮的偵測靈敏度則差些，為 30 ppb。

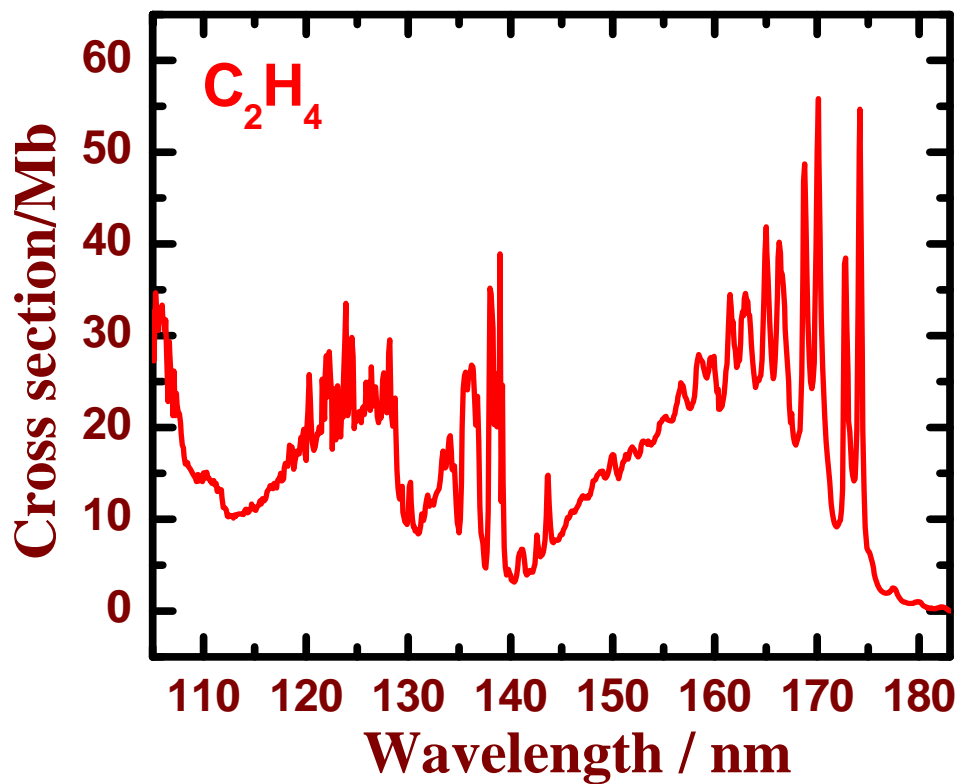


圖十五：苯的真空紫外光吸收截面積光譜圖

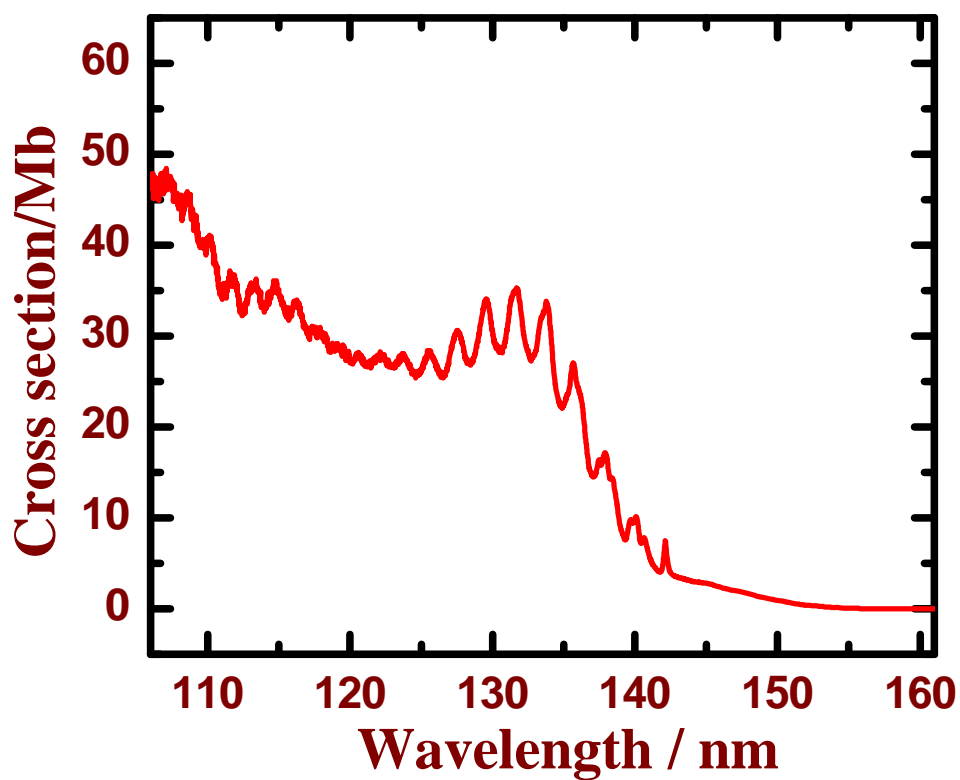


圖十六：丙酮的真空紫外光吸收截面積光譜圖

乙烷及乙烯的真空紫外光吸收截面積光譜圖，如圖十七至十八所示。乙烷在波長大於 160 nm 時沒有吸收，但乙烯在波長 160-176 nm 時吸收截面積卻高達 55 Mb。

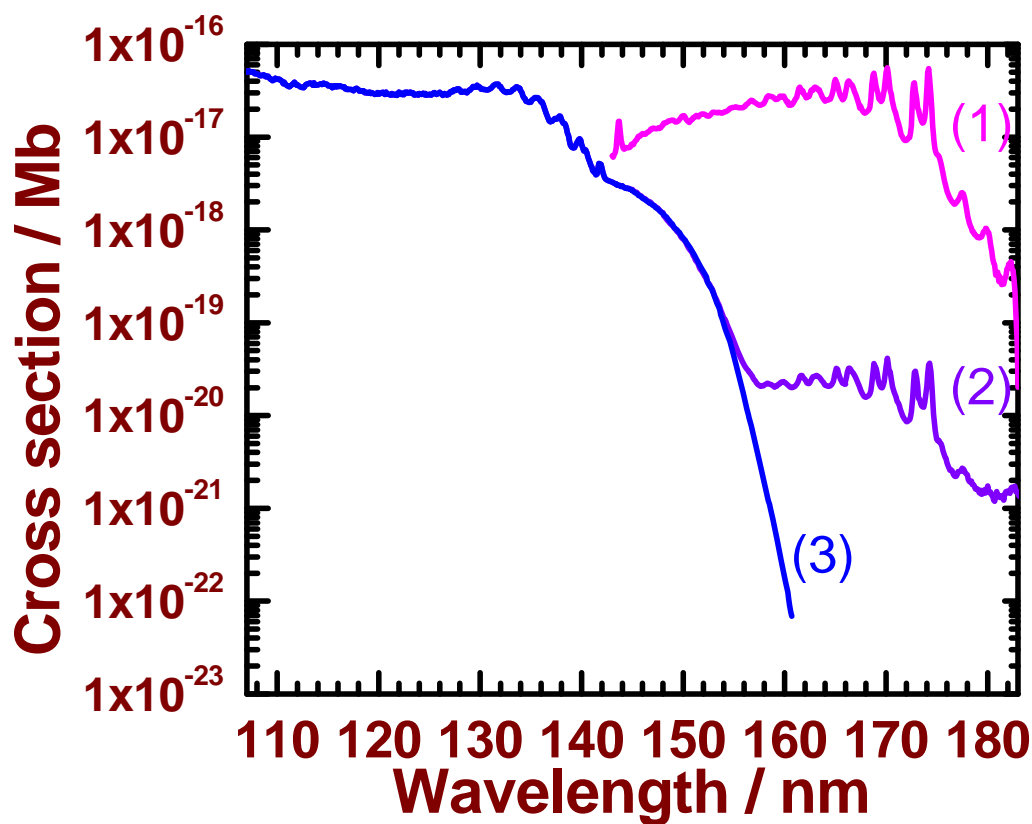


圖十七：乙烯的真空紫外光吸收截面積光譜圖



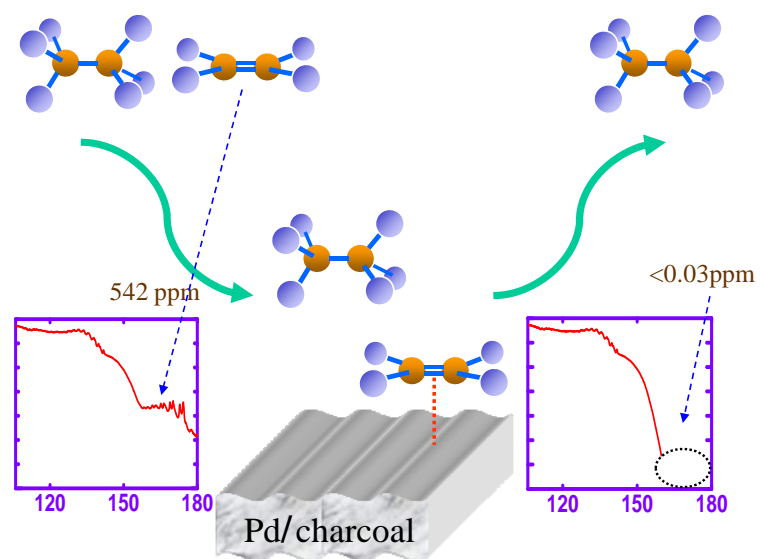
圖十八：乙烷的真空紫外光吸收截面積光譜圖

我們可利用乙烷及乙烯在波長 160-176 nm 時吸收截面積極度差異的特性，來分析乙烷內含乙烯的含量。例如圖十九之(2)，藉由此法分析該乙烷樣品含 542ppm 的乙烯。利用真空紫外光吸收光譜法，分析乙烷含乙烯的偵測靈敏度可達 30 ppb。



圖十九：(1)乙烯的吸收截面積光譜圖，(2)樣品乙烷含 542ppm 乙烯的吸收截面積光譜圖
(3)純乙烷的吸收截面積光譜圖，以真空紫外吸收光譜術分析出乙烯含量少於 30ppb

這裡順便一提，一般乙烷的樣品內含乙烯的含量在 10 ppm 以上。要除去樣品乙烷內含的乙烯並非易事，可參考的示意圖二十，用吸附的機制，在 195 K 下以 Pd/charcoal 吸附乙烯而得純的乙烷，再以真空紫外吸收光譜術分析出乙烯含量少於 30ppb。由此例之討論，我們可知用真空紫外吸收光譜術來分析氣體混合物是相當可行的。



圖二十：在 Pd/charcoal 中 195K 時排除 C_2H_4 之 C_2H_6 的 VUV 的吸收截面積光譜圖

II. 以真空紫外吸收光譜術實際分析大氣

我們實際以大氣為樣品，測試以真空紫外吸收光譜術分析大氣空污物之可行性。為此，我們特別製作一個活動式的氣體取樣瓶，既可以活動地到外野實際取樣大氣，取樣後再攜回而連接到待測實驗氣體槽，量測大氣之真空紫外吸收光譜。大氣樣品取樣瓶為一可開式體積約為 20L 之真空取樣瓶，實際樣品取樣瓶及粹取管路接法如圖二十一所示。上方接裝一絕對壓力計以便偵測氣體壓力用。左方連接真空系統抽氣使用，右方主要接兩粹取管及連接管路至待測實驗氣體槽中。

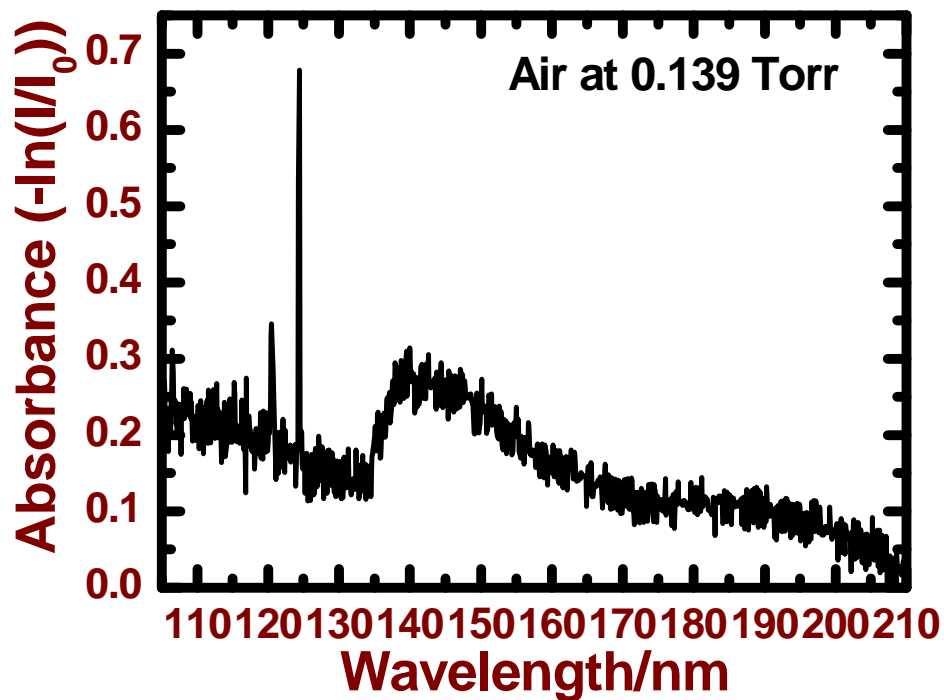
為考量樣品取樣的均勻性，有別於一般鋼瓶，本研究採用上下合閉式設計。主要目的是避免空氣吸入的過程中，有不均勻的現象。取樣方式為至取樣地將上蓋打開直接由上往下合閉後鎖緊，再推至同步輻射光束線真空紫外吸收光譜術量測站進行實驗。



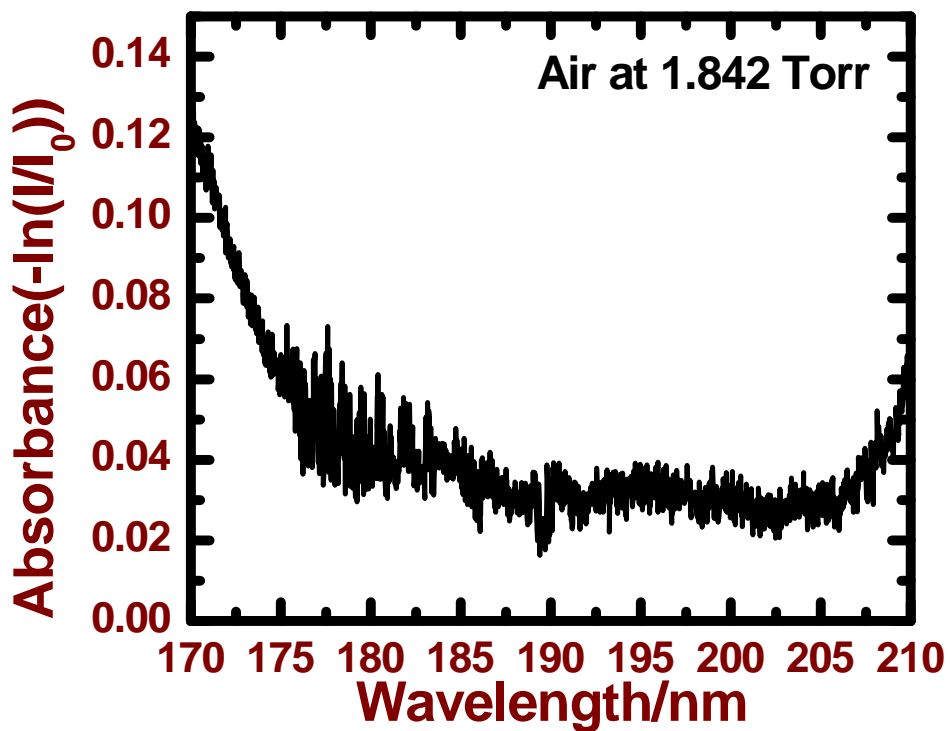
圖二十一：氣體取樣瓶照片

為評估以真空紫外吸收光譜術分析大氣空污物之可行性，初步先針對取樣大氣掃描一大範圍之真空紫外吸收光譜，其光譜圖如圖二十二所示，氣體壓力為 0.139 Torr，得知大氣於 210~170 nm 時有較弱之吸收，於 130~105 nm 有較強之吸收，170~130 nm 次之。為得一解析度高且精確之吸收光譜圖，決定針對此三段吸收光譜進行更進一步長秒數的分析。量測結果如圖二十三至圖二十五所示。經過計算整理得到圖二十六，將圖二十六與圖二十七氧的真空紫外吸收截面積光譜圖做一比較後得知，因大氣含近四分之一的氧，且氧之真空紫外吸收極強，以致於大氣的吸收光譜嚴重地為氧的吸收所干擾，

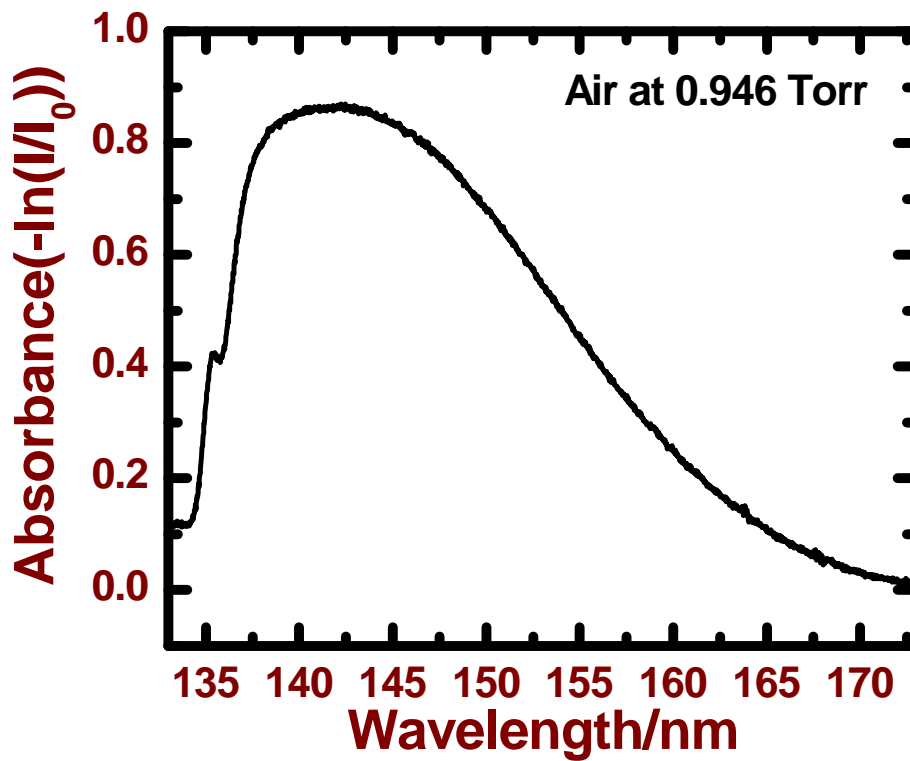
初步判定無法直接經由空氣之真空紫外光吸收光譜圖分析出大氣內涵之空污物。



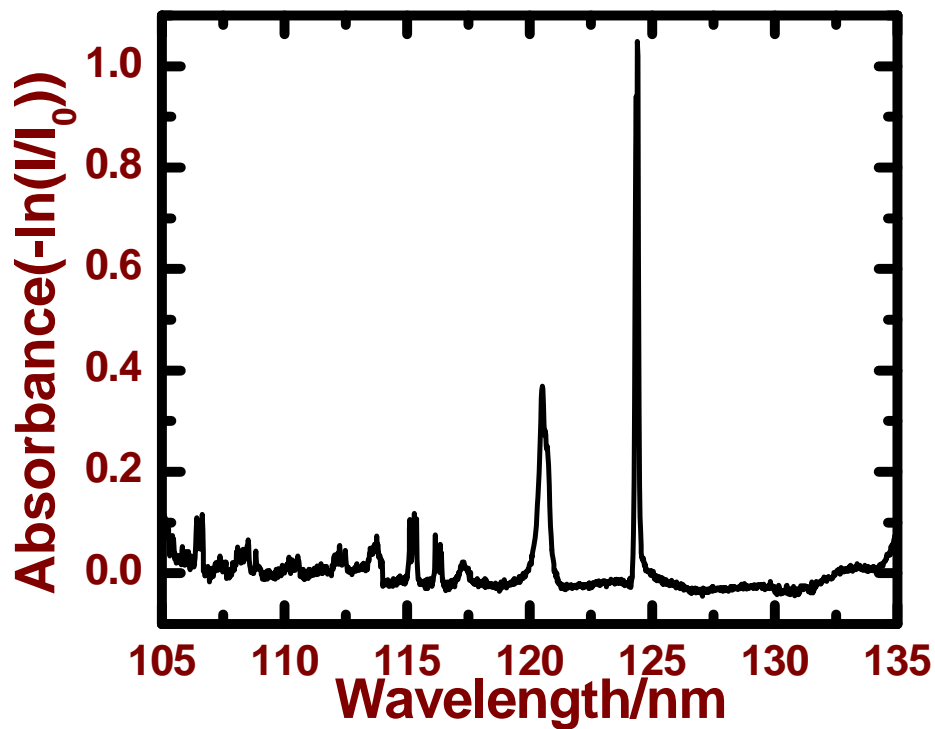
圖二十二：0.139 Torr 大氣於 25°C 時之 105~210 nm 真空紫外吸收光譜圖



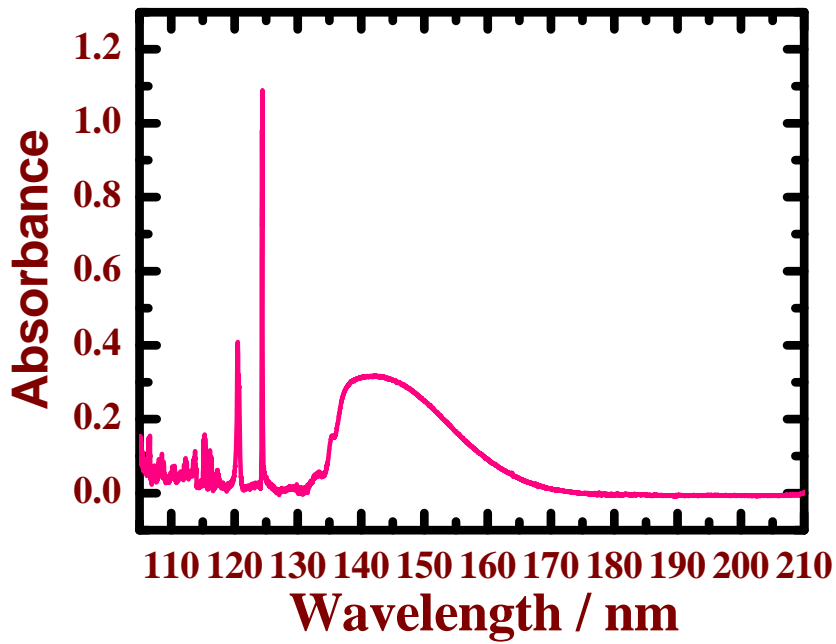
圖二十三：1.842 Torr 大氣於 25°C 時 170~210 nm 之真空紫外吸收光譜圖



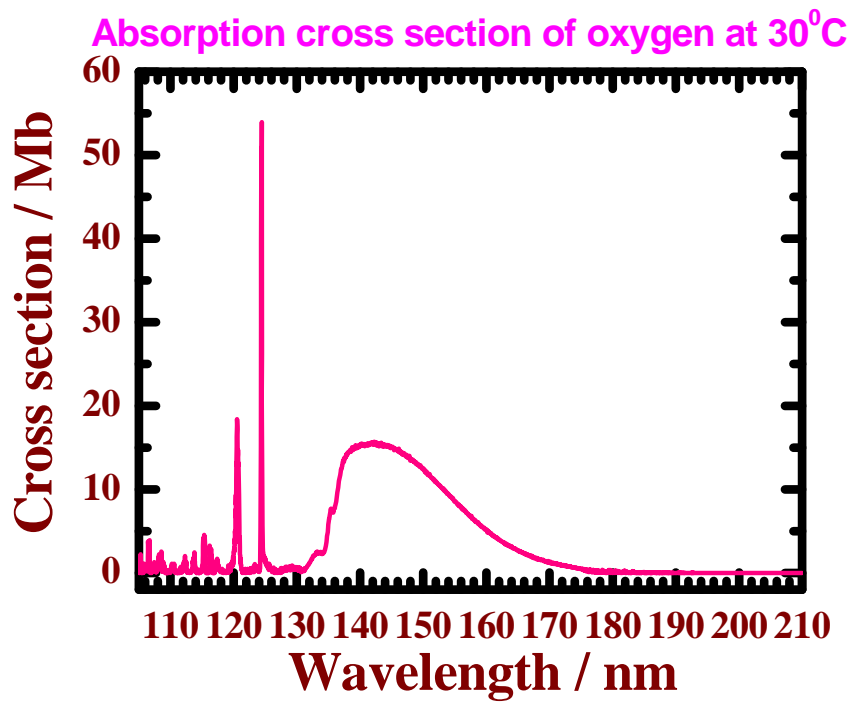
圖二十四：0.946 Torr 大氣於 25°C 時之 133~173 nm 真空紫外吸收光譜圖



圖二十五：0.346 Torr 大氣於 25°C 時之 105~135 nm 真空紫外吸收光譜圖



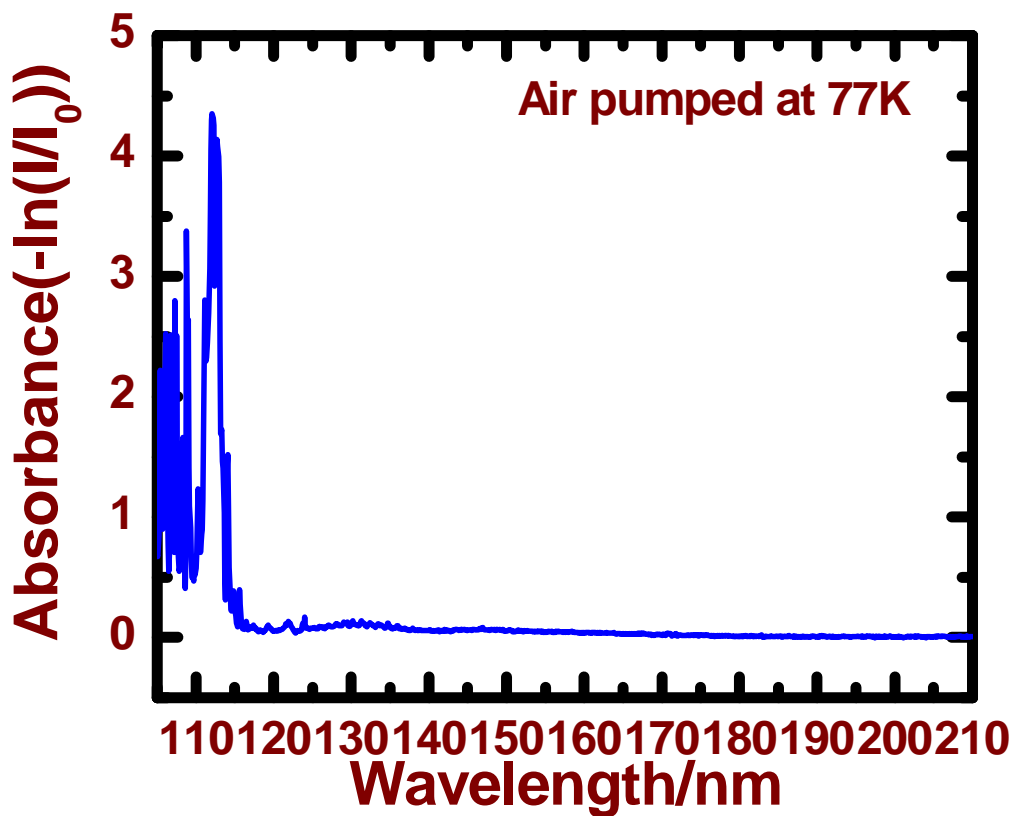
圖二十六：0.346Torr 大氣於 25°C 時之真空紫外吸收光譜圖



圖二十七：氧於 30°C 之真空紫外吸收截面積光譜圖

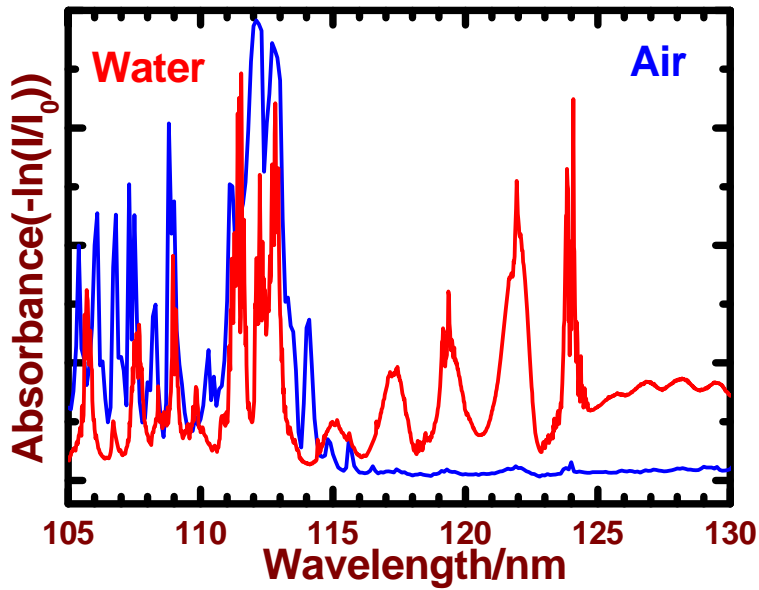
初步而言，因為氧氣的干擾，極不容易從大氣真空紫外吸收光譜直接分析出大氣內涵之空污物。必須考慮先移除大氣內涵之氧氣方可，所以決定利用加裝於取樣瓶右側之玻璃管，以液態氮 trap，使溫度維持在 77 K，約半小時後，將取樣瓶中氧及氮氣進行抽除，再將殘餘氣體通入實驗樣品槽中進行量測。得知

如此測得殘餘氣體真空紫外吸收光譜圖如圖二十八所示，果如預期氧於 130~170 nm 之吸收峰明顯消失。



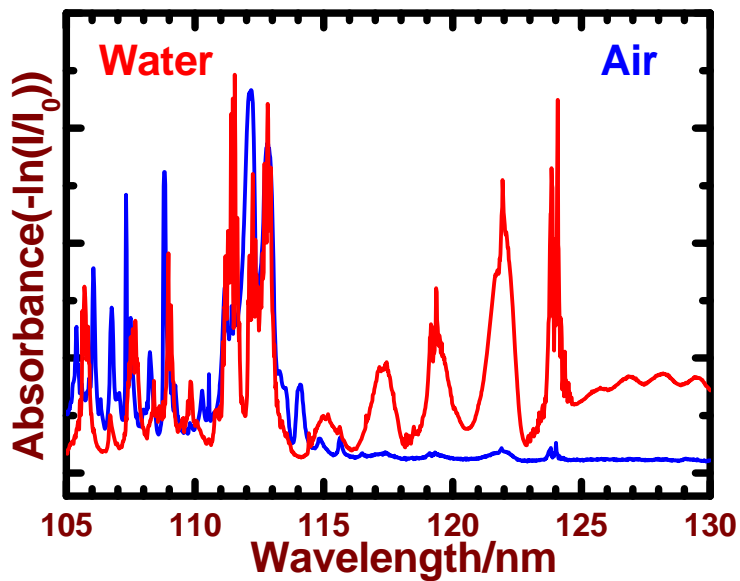
圖二十八：空氣經 77K 除去氮氧後之真空紫外吸收光譜圖

懷疑此殘餘氣體真空紫外吸收光譜可能有水，於是將 105~135 nm 之吸收圖譜放大並與水之吸收光譜圖作一比較，如圖二十九發現空氣殘餘氣體之吸收光譜圖中明顯有水的吸收峰。



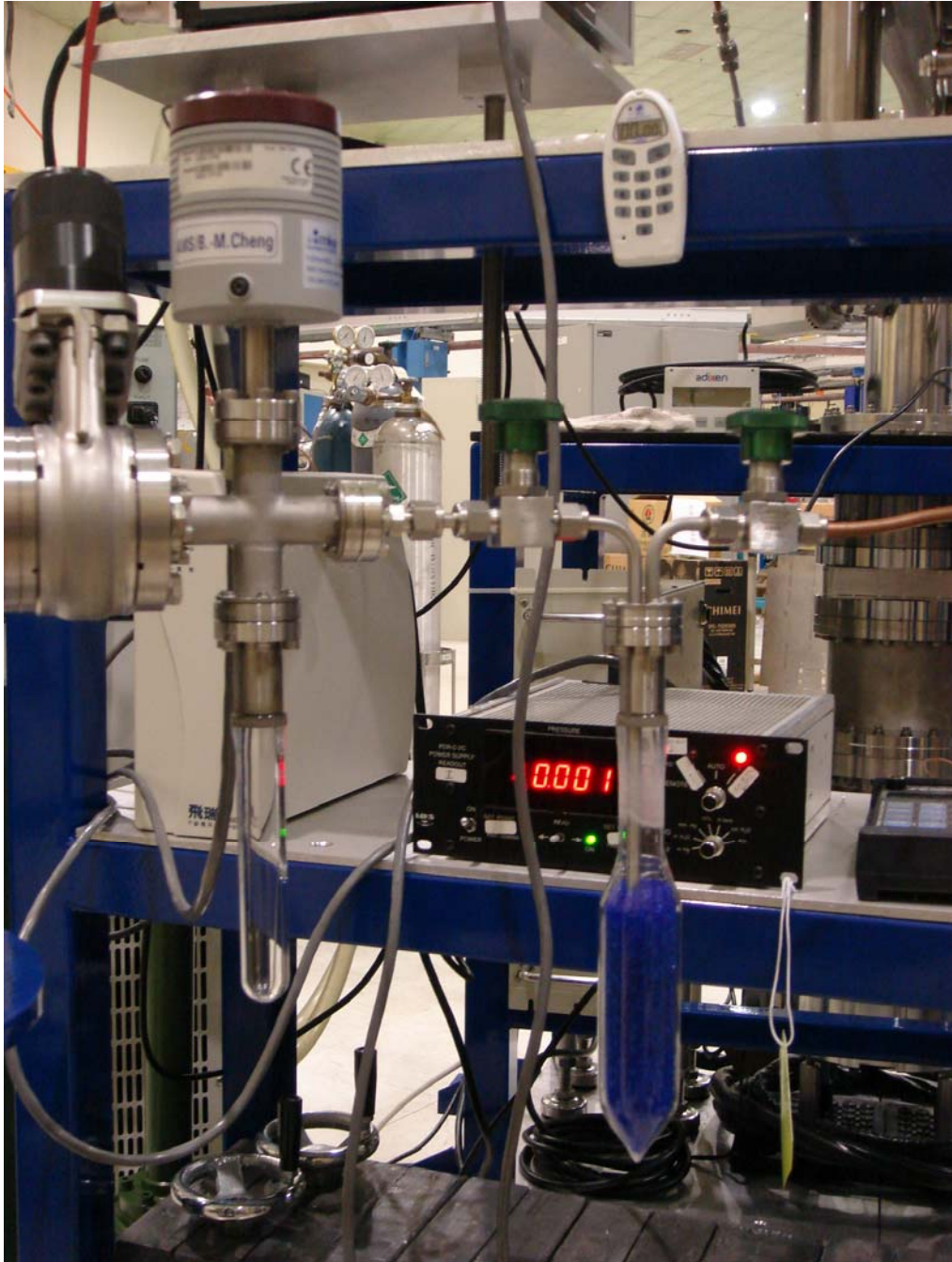
圖二十九：空氣通過 77K 除去氧及氮後與水之真空紫外吸收截面積光譜比較圖

為避免水分干擾，除 77K 除去氮氧外，於通入氣體前，氣體先通過溫度 -15°C 之玻璃管使水氣凝結後，再將氣體通入進行測試，期能將水除去，結果如圖三十所示。與圖二十九比較得知，水的吸收峰峰值部分減少但仍存在。



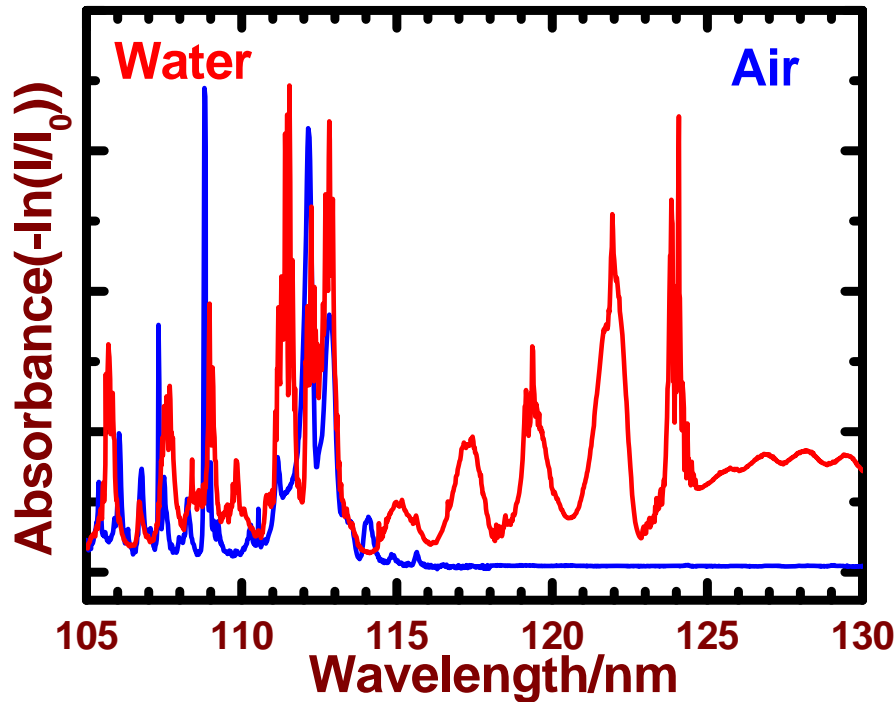
圖三十：除去氮及氧之空氣通過 -15°C 後與水之真空紫外吸收截面積光譜比較圖

為更進一步確定水份完全除去，於玻璃管後方加裝水玻璃，主要目的是希望透過水玻璃吸附剩餘水分，其裝置如圖三十一所示。



圖三十一：取樣氣體純化裝置照片

如此所測得的殘餘氣體真空紫外吸收光譜與水之光譜比較圖，如圖三十二所示。殘餘氣體的真空紫外吸收光譜已確定並無水之吸收峰干擾，因此可判定此殘餘氣體應為大氣中之空污氣體了。

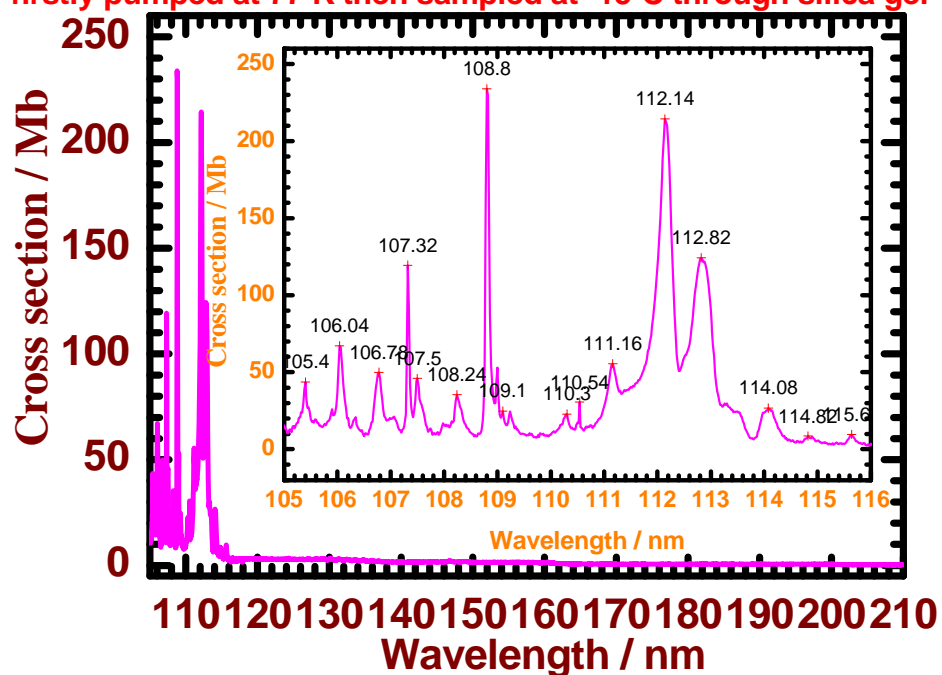


圖三十二：空氣除去氮和氧之氣體後，再通過-15°C水玻璃後與水之真空紫外吸收光譜比較圖

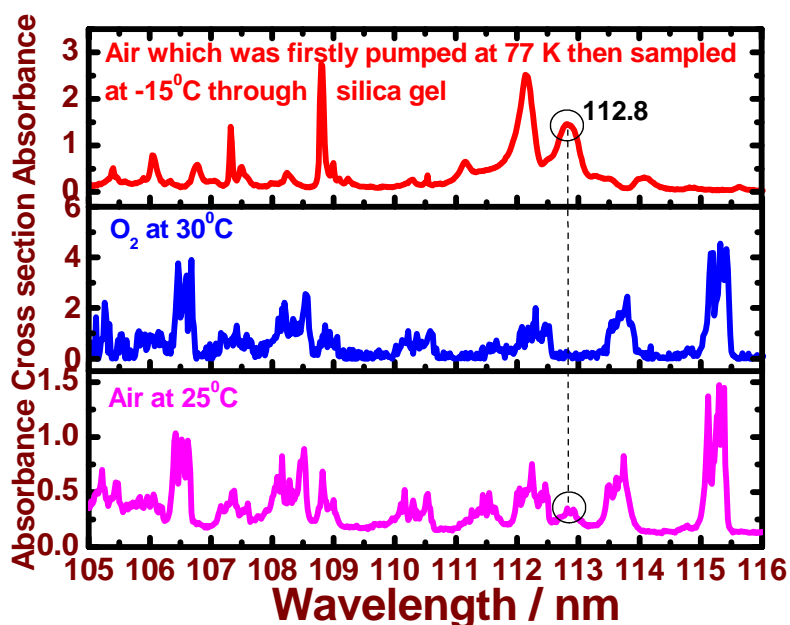
經以上之處理後，測得殘餘氣體的真空紫外吸收光譜，如圖三十三所示。殘餘氣體有極強的特徵吸收峰，數值也標於圖中。目前並無確切證據證明此殘餘氣體為何種氣體，不過從殘餘氣體的真空紫外吸收光譜推論，最有可能的氣體應該是NO了。

如圖三十三所示，殘餘氣體有極強的特徵吸收峰。如此，或許我們有希望直接從大氣的圖譜測知殘餘氣體。針對 105 nm 至 116 nm 將空氣、氧及處理過後之殘餘氣體三者進行比較，如圖三十四所示。三十四（下圖）所示，為 4.0 Torr 之大氣真空紫外吸收光譜圖。雖然大氣光譜嚴重地為氧的吸收所干擾，如圖三十四（中圖）所示。但從光譜圖中我們仍清楚地看到圖三十四（上圖）：0.043 Torr 空氣殘餘氣體真空紫外吸收光譜圖中之 112.8 nm 之吸收峰。所以可依類似的方法，除將樣品分餾大氣而分析出空污物，另外即使大氣不經過樣品分餾之處理，仍有可能分析出空污物來。

Absorption spectrum of 0.043 Torr residual air which was firstly pumped at 77 K then sampled at -15°C through silica gel



圖三十三：0.043 Torr 空氣殘餘氣體真空紫外吸收光譜圖



圖三十四：上圖：0.043 Torr 空氣殘餘氣體真空紫外吸收光譜圖；中圖：氧之真空紫外吸收截面積光譜圖；下圖：4.0Torr 空氣真空紫外吸收光譜圖。

(五) 政策與建議：

從上面測量的例子及論述中，我們知道以真空紫外光吸收譜術，用來微量分析空污有毒物質是相當可行的，並其靈敏度可達 ppb 級。然目前若要以此法來分析空污有毒物質，仍是有一些基本及必須的工作要先完成。首待完成的工作，就是空污物的真空紫外光吸收截面積的測量及圖譜的建檔。測量大氣之真空紫外吸收光譜後，要定性無誤地鑑定出空污物為何種毒性物質，當然要有足夠的空污物之真空紫外光吸收圖譜及數據，以供參考和指認。另外要定量分析出這些空污物的濃度，則空污物基本的真空紫外光吸收截面積數據是不可或缺的。然這些空污物的真空紫外光吸收截面積之數據及圖譜，本就不完備，國內更幾乎闕如，因此亟待吾人之測量與建立。所以，我們呼籲相關機構及國人應以長期的規劃為目標，長期地支持及推動空污物的真空紫外光吸收截面積的測量及圖譜的建檔工作。如此，方能以真空紫外吸收光譜術，來靈敏地分析鑑定空污有毒物質，而對國內的環保相關議題作出貢獻。

(六) 參考文獻：

1. B.-M. Cheng, E. P. Chew, C.-P. Liu, M. Bahou, Y.-P. Lee, Y. L. Yung, and M. F. Gerstell, "Photo-Induced Fractionation of Water Isotopomers in the Martian Atmosphere", *Geophys. Res. Lett.* **26**, 3657-3660 (1999).
2. C.-Y. Chung, E. P. Chew, B.-M. Cheng, M. Bahou, and Y.-P. Lee, "Temperature Dependence of Absorption Cross-Section of H_2O , HDO , and D_2O in the Spectral Region 140-193 nm", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, **467-8**, 1572-1576 (2001).
3. B.-M. Cheng, C.-Y. Chung, M. Bahou, Y.-P. Lee, L. C. Lee, R. van Harrevelt, and M. C. van Hemert, "Quantitative Spectroscopic and Theoretical Study of the Optical Absorption Spectra of H_2O , HOD , and D_2O in 125-145 nm Region", *J. Chem. Phys.* **120**, 224-229 (2004).
4. B.-M. Cheng, H.-C. Lu, H.-K. Chen, M. Bahou, Y.-P. Lee, A. M. Mebel, L. C. Lee, M.-C. Liang, and Y. L. Yung, "Absorption Cross Sections of NH_3 , NH_2D , NHD_2 , and ND_3 in the Spectral Range 140-220 nm and Implication to Planetary Isotopic Fractionation", *Astrophys. J.* **647**, 1535-1542 (2006).
5. M.-C. Liang, B.-M. Cheng, H.-C. Lu, H.-K. Chen, M. S. Alam, Y.-P. Lee, and Y. L. Yung, "Isotopic Fractionation of Nitrogen in the Troposphere of Jupiter", *Astrophys. J. Lett.* **657**, L117-L120 (2007).
6. Yu-Jong Wu, Hsiao-Chi Lu, Hong-Kai Chen, Bing-Ming Cheng, Yuan-Pern Lee, and L. C. Lee, "Photoabsorption Cross Sections of NH_3 , NH_2D , NHD_2 , and ND_3 in the Spectral Range 110-144 nm", *J. Chem. Phys.* **127**, 154311 (2007).
7. H.-C. Lu, H.-K. Chen, and B.-M. Cheng, "Analysis of C_2H_4 in C_2H_6 and C_2H_5D with VUV Absorption Spectroscopy and a Method to Remove C_2H_4 from C_2H_6 and C_2H_5D ", *Anal. Chem.* **76**, 5965-5967 (2004).
8. B.-M. Cheng, M. Bahou, Y.-P. Lee, and L. C. Lee, "Absorption Cross Sections and Solar Photodissociation Rates of Deuterated Isotopomers of Methanol", *J. Geophys. Res.-Space* **107**, art. No. 1161 (2002).
9. B.-M. Cheng, M. Bahou, Y.-P. Lee, and L. C. Lee, "Experimental and Theoretical Studies on VUV Absorption Cross Sections and Photodissociation of CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH , and CD_3OD ", *J. Chem. Phys.* **117**, 1633-1640 (2002).
10. B.-M. Cheng, E. P. Chew, J.-S. K. Yu, and C.-h. Yu, "Photoionization Study of CH_3SCH_2Cl Formed in the Reaction System $Cl/Cl_2/CH_3SCH_3$ ", *J. Chem. Phys.* **114**, 4817-4823 (2001).
11. B.-M. Cheng, J. Eberhard, W.-C. Chen, and C.-h. Yu, "Photoionization Efficiency Spectrum and Ionization Energy of HSO Studied by Discharge

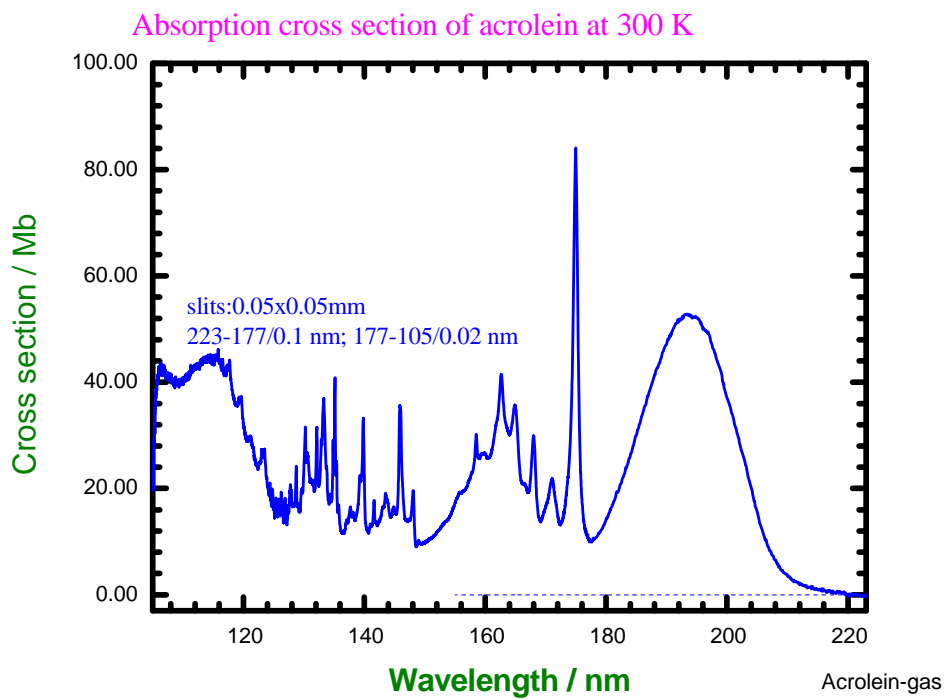
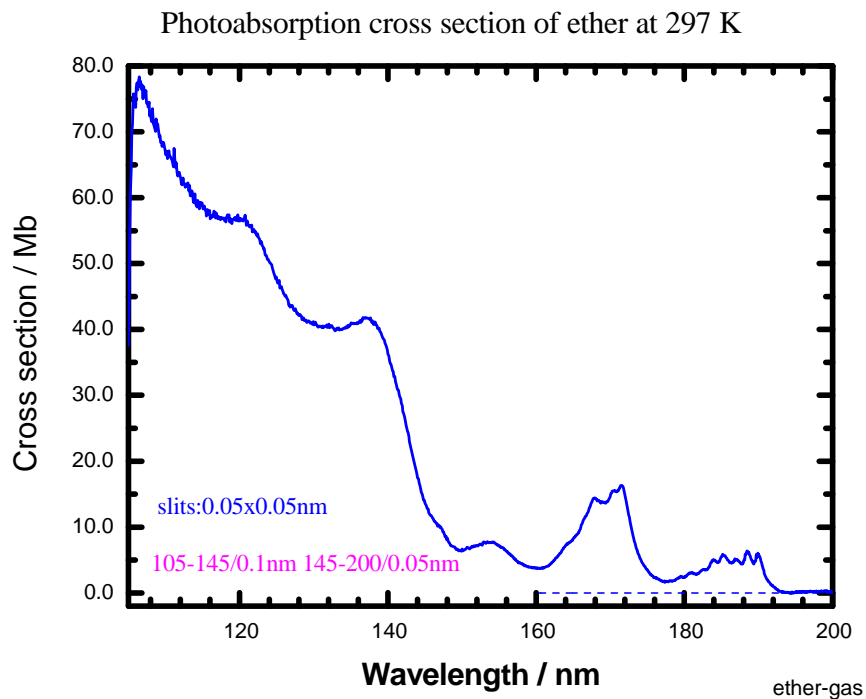
- Flow-Photoionization Mass Spectrometry*", J. Chem. Phys. **106**, 9727-9733 (1997).
12. B.-M. Cheng, E.-P. Chew, W.-C. Hung, J. Eberhard, and Y.-P. Lee, "*Photoionization Studies of Sulfur Radicals and Products of Their Reactions*", J. Synchrotron Radiation **5**, 1041-1043 (1998).
 13. A. Y. T. Lee, Y. L. Yung, B.-M. Cheng, C.-Y. Chung, M. Bahou, and Y.-P. Lee, "*Enhancement of Deuterated Ethane on Jupiter* ", Astrophys. J. **551**, (1) L93-L96 (2001).
 14. M. Bahou, C.-Y. Chung, Y.-P. Lee, B.-M. Cheng, Y. L. Yung, and L. C. Lee, "*Absorption Cross Sections of HCl and DCl at 135-232 nanometers: Implications for Photodissociation on Venus*", Astrophys. J. Lett. **559**, (2) L179-L182 (2001).

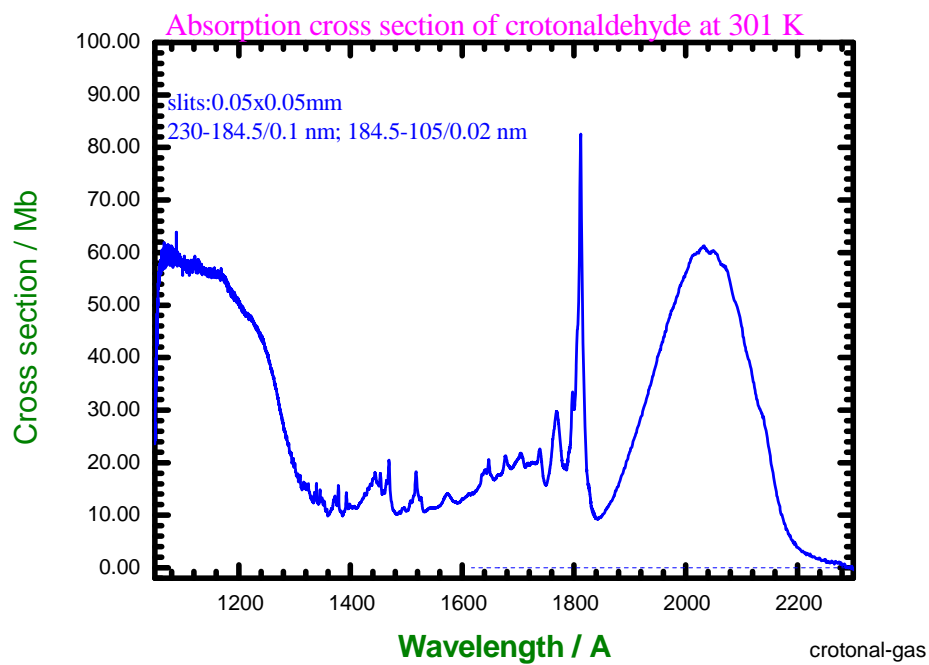
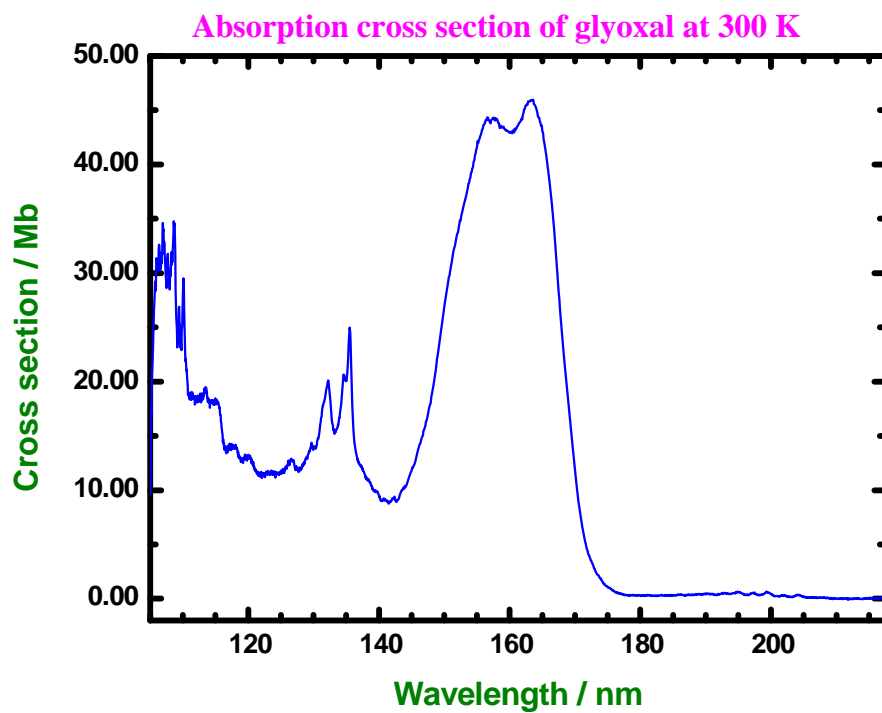
(七)計畫成果自評:

本計畫在 97 年度「環保署/國科會空污防制科研合作計畫」中之空氣污染防制「創新前瞻性」策略與技術新構想研發下:提出建立一套以真空紫外光吸收譜術來分析大氣中有毒物質之方法。以前並無人用真空紫外吸收光譜術來分析空污物。因而,本計畫是屬於策略與技術之新構想研發。據此,吾人也完成建立一套真空紫外光吸收譜儀來測量一些重要的空污物如苯、丙酮、甲醇、乙烷、乙烯、氯化氫、氨、乙醚、丙烯醛、乙二醛、crotonaldehyde 及 cyclopentanone 等的真空紫外光吸收截面積,並示範以真空紫外光吸收譜術,來鑑定與分析氣體混合物,而確定以真空紫外吸收光譜術,來分析氣體混合物之可行性。最後,以真空紫外吸收光譜術實測大氣,成功分析出大氣內含之空污物。

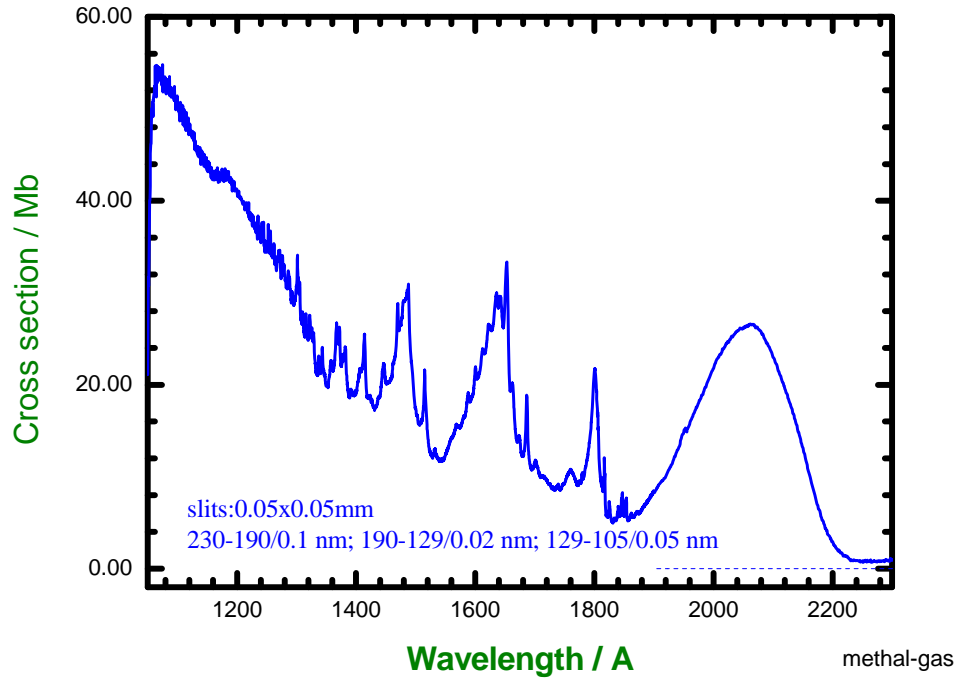
總之,本計畫建立一套以真空紫外光吸收譜術來分析大氣中有毒物質之方法,其中所測得的空污物之真空紫外光吸收截面積數據及圖譜可移轉給環保署或相關研究單位,以作為分析鑑定大氣中有毒物質之依據,並提供環保署或相關研究單位分析鑑定空污物時另一政策參考。此外,本計畫也順便推廣同步輻射光源在環保相關議題方面的應用研究。所以就計畫研究內容而言,研究成果已完全達成預期之目標。

附錄： 我們也測了一些有機物的真空紫外吸收光譜，特附錄於本報告以供參考。

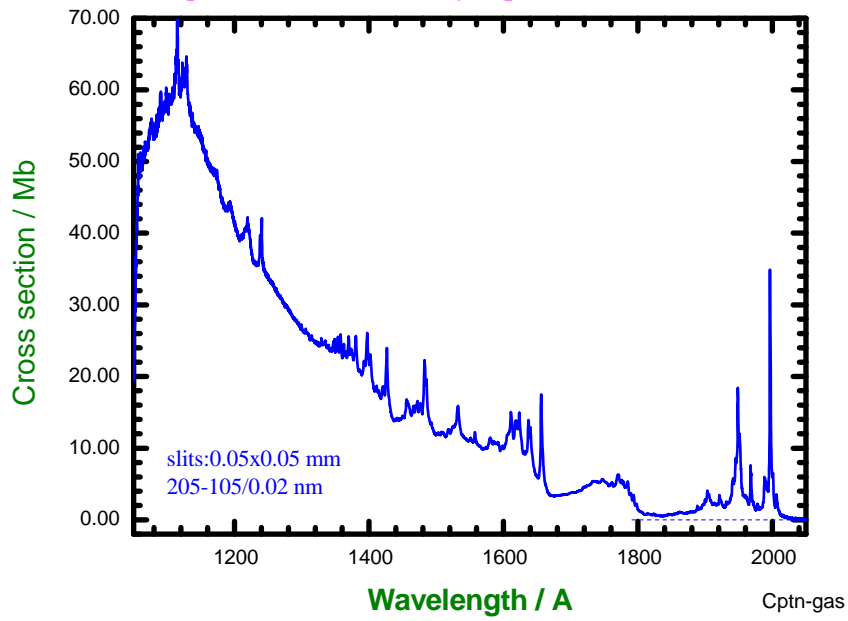




Absorption cross section of methacrolein at 301 K



Absorption cross section of cyclopentanone at 301 K



以真空紫外吸收光譜術來分析空污物之偵測
靈敏度

氣體	偵測靈敏度
Water	70 ppb
Methanol	150 ppb
NH ₃	40 ppb
HCl	2 ppb
Benzene	6 ppb
Acetone	30 ppb
Ethylene	30 ppb