

中國醫藥大學

碩士論文

編號：DOSH-0304

傅立葉轉換紅外光譜儀之工作場所中有機溶劑測定方法開發

*The Method Development of Fourier Transform
Infrared Spectrometry for Volatile Organic
Compounds at Workplace*

所別：職業安全與衛生學系碩士班

指導教授：王文忻

學生：溫筱瑜 *Wen, Hsiao-Yu*

學號：9572004

中華民國 98 年 7 月

誌謝

在研究所求學過程中感謝我的指導教授王文忻老師的教導。從剛進研究所到現在老師常提醒我們除了研究也要訓練邏輯思考能力，邏輯思考能力強，很多事情會達到事半功倍的效果；老師給予我們的不僅止於課業上的指導還常以朋友的立場給予我很多的建議，從老師身上學到的不只是課業上的知識還有作研究時與未來工作上應該有的嚴謹態度。

感謝口委趙克平教授與張寶額博士給予我寶貴的意見，讓我知道還有哪些地方需要改進與補充，使這本論文更加完整。感謝張博士讓我有機會到工研院去學習，也謝謝工研院宋爺、豪哥、人芝姐姐、慧茹學姐、仁偉大哥與乃維大哥，在那一個月的時間讓我學習到很多，尤其是宋爺，每當我有問題時總是會給予我最大的幫助，謝謝你們。

感謝在我進實驗室時就開始教我許多事情的小明學長、方雅學姊及譯內學姊；總是帶給我許多歡樂的勁麟學長和佩玲學姐；還有超級照顧我的聖慈(鐵蛋)學姊與美麗的系辦-雯倩學姊；每天見面回家總是有很多話聊的奕君、桂虹及昭陽，還有很熱心的毓宥、俊佑、俞宏與宗興；在最後一年陪伴我的學弟妹們介銘、屏玉、秀文、顛婷、宜萍和依樺等等；還有我大學時的姐妹們，世婷、佩琪、安妮、小可愛、丫頭和小馬，還有要感謝其他幫助過我的人，因為有你們讓我研究所的生活更加充實。

最後要感謝我的家人，你們總是給予我最大的支持，每次回家總是很匆忙，但是只要一回家爸媽總是想把最好的都給我，弟弟老是逗我笑讓我很開心，而兩個姐姐也常不定時的打電話關心我，給我加油打氣，因為有你們讓我感到很幸福，謝謝你們。

在研究所求學的過程中仍有很多不足的地方需要努力，畢業代表的不是結束，而是另一個開始，在未來我仍會繼續努力加油，讓自己達到更好。



摘要

目的：利用傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometry ; FTIR)進行作業場所中常見的揮發性有機物質：丙二醇甲醚(propylene glycol monomethyl ether ; PGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate ; PGMEA)、丙酮(acetone ; ACE)、異丙醇(isopropyl alcohol ; IPA)之分析方法建立。

方法：在實驗室中利用標準氣體產生系統產生不同濃度的標準氣體並在混合腔中混合均勻，製備實驗所需之濃度，並經由管線導入FTIR的氣體測試腔中進行量測，找出待測物特定波長後再進行定量方法分析，並以ATD/GC/FID進行量測結果比對。傅立葉轉換紅外光譜儀研究探討參數為：圖譜定性與定量方法、吸收係數、濕度影響、吸附測試與採樣泵流率影響。

結果：在本研究中利用 FTIR 進行分析，掃描次數為 16 次，PGMEA、ACE、PGME、IPA 定量波數範圍為 1180-1320、1135-1285、1005-1190、895-995 cm^{-1} ，在此定量波數範圍內之吸收係數分別為 0.1584、0.0254、0.0817、0.0122。本研究將濕度影響、吸附測試、採樣泵流率影響之結果利用無母數統計分析方法進行檢定，結果

顯示 ACE 會受到濕度影響而造成量測上之誤差，而進行長時間量測時四種分析物沒有吸附現象產生，採樣泵流率在量測時不會有影響。本研究方法之精密度皆在 3% 以下，準確度介於 85~115%，均方根雜訊則介於 4.4×10^{-4} - 6.8×10^{-3} 之間，四種化合物之偵測極限分別為 PGMEA：0.4、1.9 ppm-m；ACE：4.3、3.9 ppm-m；PGME：2.4、2.5 ppm-m；IPA：2.6、7.0 ppm-m。

結論：本研究利用 FTIR 進行工作場所中常見的四種揮發性有機物進行定性與定量的分析，所建立之方法精密度及準確度皆於規範內。FTIR 之優點為可進行即時且長時間的環境監測，並且可利用採樣管進入作業場所中機台內部及無法以人工進行採樣，對於工作場所之環境監測不僅方便，更可找到最主要的溢散污染源，因此在本研究中利用 FTIR 作為環境監測是具可行的。

關鍵字：傅立葉轉換紅外光譜儀、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙酮、異丙醇

Abstract

Objective: To establish a Fourier Transform Infrared Spectrometry method for the determination of airborne organics at workplace is the major objective. The selected target compounds are propylene glycol monomethyl ether (PGME), propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA), acetone (ACE) and isopropyl alcohol (IPA).

Methods: The standard gases generated by the standard gas generator at various concentrations were employed in this study. The studied compounds were mixed in the mixing chamber and introduced into the sampling cell of FTIR and analyzed. The analytical parameters investigated include qualitative and quantitative analysis、absorptivity、effect of relative humidity.

Results: Precisions in relative standard deviation calculated from repeated measurements of 15 spectra for PGME, PGMEA, ACE, and IPA were all <3%. The accuracy of each compound was within $\pm 15\%$ range. The wavenumber of determining target compounds (PGMEA、ACE、PGME and IPA) were 1180-1320、1135-1285、1005-1190 and 895-995 cm^{-1} , and the absorptivity were 0.1584、0.0254、0.0817、0.0122, respectively. The RMSDs of target compounds in FTIR were in the range of 4.4×10^{-4} - 6.8×10^{-3} and the detection limits of target compounds were, PGMEA : 0.4 and 1.9 ppm-m、ACE : 4.3 and 3.9 ppm-m、PGME : 2.4 and 2.5 ppm-m、IPA : 2.6 and 7.0 ppm-m, respectively.

Conclusions: Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) can be used to monitor the emission of chemicals at workplace, to detect multiple gases simultaneously, and to provide the long-term environmental monitoring facility. As a result it may serve as an alternative method of air monitoring at workplace.

Keywords : Fourier Transform Infrared Spectrometry, PGME, PGMEA, ACE, IPA



目錄

誌謝	I
摘要	III
Abstract	V
目錄	VII
圖目錄	XI
表目錄	XII
第一章 緒論	1
第一節 研究背景	1
第二節 研究目的	3
第二章 文獻探討	4
第一節 污染物來源	4
第二節 揮發性有機物之物化性及健康影響	6
第三節 傅立葉轉換紅外光譜儀	10
第四節 研究架構	16
第三章 研究方法	21
第一節 試藥	21
第二節 儀器設備	22
第三節 儀器條件設定	26

1.傅立葉轉換紅外光譜儀(FTIR)	26
2.熱脫附/氣相層析儀/火焰離子偵測器(ATD/GC/FID).....	26
第四節 研究設計	27
1.傅立葉轉換紅外光譜儀.....	28
(1)參數探討	28
①圖譜定性	28
②圖譜定量	29
③吸收係數	31
④濕度影響	32
⑤吸附效應	33
⑥抽氣泵流率影響	33
(2)分析方法品質管制	34
①光徑長確認	34
②解析度	35
③波數再現性	35
④精密度	36
⑤準確度	36
⑥儀器偵測極限	37
⑦均方根雜訊	38

2.熱脫附/氣相層析儀/火焰離子偵測器	39
(1)檢量線建立	39
(2)分析方法品質管制	39
①精密度與準確度	39
3.傅立葉轉換紅外光譜儀與熱脫附/氣相層析儀/火焰離子偵測 器結果比對	40
第四章 結果與討論	43
第一節 傅立葉轉換紅外光譜儀	43
1.參數探討	43
(1)圖譜定性	43
(2)圖譜定量	43
(3)吸收係數	45
(4)濕度影響	47
(5)吸附效應	48
(6)抽氣泵流率影響	48
2.分析方法品質管制	48
(1)光徑長確認	48
(2)解析度	49
(3)波數再現性	49

(4)精密度	49
(5)準確度	49
(6)儀器偵測極限	50
(7)均方根雜訊	50
第二節 熱脫附/氣相層析儀/火焰離子偵測器	51
1.檢量線建立	51
2.分析方法品質管制	51
(1)精密度與準確度	51
第三節 傅立葉轉換紅外光譜儀與熱脫附/氣相層析儀/火焰離子偵測 器結果比對	52
第五章 結論與建議	67
參考文獻	69

圖目錄

圖 2-1	不同官能基振動頻率	19
圖 2-2	分子常見振動類型	19
圖 2-3	FTIR 構造圖	20
圖 2-4	紅外光關聯圖譜	20
圖 3-1	標準氣體產生系統	42
圖 3-2	ATD 採樣管採樣圖	42
圖 4-1	定性方法之圖譜扣除	64
圖 4-2	水氣與二氧化碳之紅外光單光程圖譜	65
圖 4-3	水氣與二氧化碳之紅外光吸收圖譜	65
圖 4-4	四種化合物之吸收圖譜	66

表目錄

表 2-1	密閉式與開放式 FTIR 優缺點比較.....	17
表 2-2	溶劑脫附、熱脫附、傅立葉轉換紅外光譜儀之比較.....	18
表 3-1	PGME 與 PGMEA 配製濃度.....	41
表 4-1	分析物之結構式、波數範圍與分子運動模式.....	53
表 4-2	定量 script.....	54
表 4-3	合成圖譜查核.....	54
表 4-4	PGME 與 PGMEA 之吸收係數.....	55
表 4-5	吸收係數確認.....	55
表 4-6	波數範圍之吸收係數.....	56
表 4-7	FTIR 濕度測試.....	57
表 4-8	吸附效應.....	58
表 4-9	抽氣泵流率.....	59
表 4-10	FTIR 之精密度與準確度.....	60
表 4-11	儀器偵測極限.....	60
表 4-12	FTIR 各化合物之均方根雜訊比.....	61
表 4-13	ATD/GC/FID 之檢量線範圍.....	61
表 4-14	ATD/GC/FID 之精密度與準確度.....	62
表 4-15	ATD 與 FTIR 之測試值、精密度與準確度.....	63

第一章 緒論

第一節 研究背景

在進行空氣中揮發性有機化合物的環境採樣或個人暴露採樣所最常被使用的技術為固體吸附劑吸附法。但使用固體吸附劑吸附法最大的缺點是需樣本前處理及使用之脫附劑通常為極毒性，因此，漸漸使用一些不需要溶劑脫附的方式進行採樣。

傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometry; FTIR)利用化學物質對紅外光吸收波長特性的不同來鑑別各種化合物，因為量測迅速、可同時測得多種氣體、可重複分析、不需使用溶劑、且可做長期監測等優點，故近年已漸漸被使用於現場即時監測應用中。

早期 FTIR 常用於大氣中之環境監測，近年來則用於作業現場的環境監測，由於台灣光電業與半導體業的蓬勃發展，光電半導體業之產能增加，製程中所使用之大量毒性氣體與有機溶劑相對增加，而這些有害物可能由於作業人員之疏忽、處理設備的不當維護或特殊的化學反應，進而逸散至大氣中造成環境污染或是造成作業現場人員健康上之危害，因此，作業環境工程控制與現場即時監測更為重要。

行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所曾於民國85年針對半導體業揮發性有機物質(volatile organic compounds ; VOCs)，分別利用活性碳管和被動式採樣器為採樣介質進行採樣，並以氣相層析儀進行分析(施慧中

等, 1996)。Yeh等人利用不銹鋼筒採集揮發性有機物，以氣相層析質譜儀進行相關分析研究，而為獲得即時資訊，同時使用攜帶式自動採樣氣相層析進行同步即時監測(葉銘鵬等, 1999)。另外，Yeh等人曾使用霍式紅外光譜儀進行作業現場環境測定(葉銘鵬等, 1999)。而Wu等人針對光電廠作業環境則有以自動熱脫附結合氣相層析質譜儀進行分析研究。

在半導體業與光電業製程中需要使用大量的有機溶劑，由於製程不同所需使用的有機溶劑亦不相同，在半導體業晶圓製造與光電業array區中普遍使用大量的有機溶劑包括丙酮(acetone；ACE)、異丙醇(isopropyl alcohol；IPA)、丙二醇甲醚(propylene glycol monomethyl ether；PGME)及丙二醇甲醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate；PGMEA)(Wu et.al, 2004；Lin and chang, 2009)。

故在本研究中將利用 FTIR 針對半導體及光電業製程中常見的四種揮發性有機物 PGMEA、ACE、PGME 與 IPA 進行分析方法的建立。

第二節 研究目的

利用傅立葉轉換紅外光譜儀(FTIR)之即時性、可長期監測等優點，建立以傅立葉轉換紅外光譜儀分析方法來做為作業場所的立即監測可行性之建立。本研究主要是針對光電業與半導體業製程中常見的四種揮發性有機物 PGMEA、ACE、PGME 與 IPA 來進行研究。



第二章 文獻探討

第一節 污染物來源

在 Wu 等人與 Lin 等人的文獻中提到在光電業或是半導體業的製程中常會使用大量的有機溶劑，其中較常見的揮發性有機物包括 PGMEA、ACE、PGME 與 IPA 等物質(Wu et.al, 2004；Lin and chang, 2009)。

Chein 等人與 Lin 等人皆針對半導體廠區內的 VOCs 排放進行研究，研究結果發現 VOCs 的排放大多都來自於晶圓清洗、晶圓製造過程中的微影、蝕刻、去光阻等製程溢散，其物質包括 IPA、ACE 等物質(Chein and Chen, 2003；Lin et.al, 2005)。

Wu 等人曾利用不銹鋼筒針對光電業中影像顯示器彩色濾光片製程進行量測，量測結果發現最主要的揮發性有機物包含了環己酮、PGMEA、ACE、PGME 與 IPA 等物質(Wu and Tsai, 2007)，另外 Wu 等人利用熱脫附/氣相層析質譜儀針對光電板主要使用之化學品進行分析研究，研究指出，丙二醇甲醚乙酸酯為去光阻劑最主要的溶劑，用於製作過程中之前段作業(玻璃清洗與光阻劑塗佈)，而機台保養之清洗溶劑則為丙酮(Wu et.al, 2004)。

早期半導體廠較常使用的有機溶劑為乙二醇甲醚與乙二醇乙醚與其酯類，但由於此兩種有機溶劑與其酯類皆為極毒性有機溶劑，最主要的影響是會造成嚙齒類動物的血球溶解，其次是對於肝和腎臟的影響。另

外，還會造成胎兒體重減輕，骨骼變形，胎兒畸形等影響，因此在半導體製程中漸漸以丙二醇甲醚(PGME)及其酯類物質來替代乙二醇甲醚及其酯類(洪佩佩, 1995；Boatman, 2005)。



第二節 揮發性有機物之物化性及健康影響

揮發性有機物是(VOCs)一種有害的空氣污染物(hazardous air pollutants；HAPs)，會對人體皮膚及眼睛造成刺激，甚至造成人體神經、呼吸、消化及血液等系統失調；若長期暴露在高濃度 VOCs 中，則會造成人體器官及系統之癌症。Boeglin 等人針對空氣中揮發性有機物與癌症發生率之間的關係研究中發現，空氣中逸散的 VOCs 與腦瘤、神經系統癌症、內分泌系統癌症及皮膚症狀有高度相關(Boeglin, 2006)。

一、Acetone

在化學品全球調和制度中丙酮的警告訊息為高度易燃液體和蒸氣、會造成輕微皮膚刺激、嚴重眼睛刺激即不小心吞食並進入呼吸到可能有害。丙酮本身為無色略帶薄荷味之澄清狀液體，分子式為 C_3H_6O 、分子量為 58.08 g/mol、沸點為 56.2 °C、比重為 0.791 g/mL、蒸氣壓為 180 mmHg、閃火點為 18 °C(閉杯)，可全溶於水。八小時時量平均容許濃度(TWA)為 750 ppm。吸入暴露在低濃度時沒有急性效應，高濃度(1000 ppm)會刺激鼻及咽，濃度高於 2000 ppm 可能會造成嗜睡、噁心、頭暈。若濃度高於 10000 ppm 則會導致無意識或死亡。眼睛暴露在高濃度蒸氣會造成眼睛輕微而短暫的刺激，液體則會造成嚴重刺激。皮膚直接接觸會造成輕微刺激。食入會刺激咽、食道及胃。大量時入之症狀與吸入情況類

似，倒吸入肺部會引起致命的肺部傷害。若長期或頻繁接觸可能會造成皮膚脫脂及皮膚炎(乾燥、刺激、發紅、龜裂)，在 1000 ppm 濃度下，每天暴露 3 小時，經 7 到 15 年會感到鼻及咽的刺激、方位感障礙及無力。哺乳類動物吸入 $31500 \mu\text{g}/\text{m}^3/24 \text{ H}$ 會影響生殖能力。

二、Isopropyl alcohol

在化學品全球調和制度中異丙醇的警告訊息為高度易燃液體和蒸氣、吞食有害、造成輕微皮膚刺激、嚴重眼睛刺激。異丙醇為無色帶橡膠酒精味之無色液體，分子式為 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ，分子量為 60.09 g/mol、沸點為 82.3°C 、比重為 0.785 g/mL、蒸氣壓在 22°C 時為 33 mmHg、閃火點為 12°C (閉杯法)，可全溶於水。八小時時量平均容許濃度(TWA)為 400 ppm。在濃度 400 ppm 吸入會造成上呼吸道刺激，高濃度下會造成昏眩、運動失調及深度昏迷，食入會造成昏眩、腸胃疼痛、噁心、嘔吐、腹瀉，大量會造成意識喪失甚至死亡，估計人類死亡劑量為 131 g。每天食入 6.4 mg/kg 的人六週後血液與尿中的化學或細胞組成沒有特殊變化。懷孕的雌鼠若 3500 ppm/7 H 會造成胚胎發育不全。

三、Propylene glycol monomethyl ether (PGME)

在化學品全球調和制度中丙二醇甲醚警告訊息為易燃液體和蒸氣、造成嚴重眼睛刺激。丙二醇甲醚為透明無色具有醚味且有刺激性的液體，分子式 $C_4H_{10}O_2$ ，為分子量為90.1 g/mol、沸點為120.1 °C、比重在20 °C時為0.9234 g/mL、蒸氣壓在20 °C時為12 mmHg、閃火點為32 °C (閉杯法)、在25 °C時可以全溶於水。八小時時量平均容許濃度(TWA)為100 ppm、嗅覺閾值為10 ppm。吸入濃度於100 ppm以上時會刺激眼、鼻、喉，濃度若在1000 ppm以上會抑制神經系統，症狀為頭痛、噁心、困倦、肢體協調功能喪失，嚴重時會造成意識喪失。濃度在100 ppm以上對眼睛會造成刺激感、250 ppm以上會有催淚作用。若接觸皮膚則會迅速被吸收。當濃度過高3000 ppm / 6 H時會造成胚胎發育不正常等症狀。

四、Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)

在化學品全球調和制度中的丙二醇甲醚乙酸酯警告訊息為易燃液體和蒸氣、造成眼睛刺激。丙二醇甲醚乙酸酯為透明無色具有甜味且有刺激性的液體，分子式為 $C_6H_{12}O_3$ 、分子量為132.16 g/mol、沸點為145.8 °C、比重在20 °C時為0.97 g/mL、蒸氣壓在20 °C時為3.75 mmHg。八小時時量平均容許濃度(TWA)並未制定。其蒸氣會對上呼吸道和肺部造成不適，高濃度吸入會造成胸部和鼻子刺激，伴隨咳嗽、打噴嚏、頭痛，若是暴露在高度濕氣的環境中會導致昏迷、意識不清甚至是休克或可能致死。

中樞神經系統抑鬱包括有一般性的不適、麻醉效應、反應遲緩、語意不清進而導致意識不清，嚴重中毒可能導致呼吸抑鬱和致死。該物質若經由皮膚接觸會加速惡化原先皮膚症狀。該物質對眼睛造成高度不適，可能引起流淚、疼痛和嚴重結膜炎，若沒有立即處理，角膜損傷將會造成永久的視覺損害。過度暴露會引起上呼吸到刺激和肝臟和腎造的效應。另外若吸入高濃度Beta-異構物發現對實驗動物有嚴重致畸胎性，包括在骨骼（胸骨、手腳趾及上顎）及心臟方面發生不規則狀。



第三節 傅立葉轉換紅外光譜儀

在半個世紀之前，紅外光譜儀已經開始被廣泛的使用在化合物的鑑定。直到 1950 年代早期霍氏轉外紅外光譜法才被發展出來，並用以量測星球表面的成分；1960 年代末期一般的霍氏轉換紅外光譜儀使用於化學分析。紅外光譜學在定性或定量的分析上最主要的功能在於有機化合物的鑑定，因此，可由吸收模式區分化合物。

紅外線輻射吸收大致限定在分子內，而這些微小的能差只存在於不同的振動或轉動能階之間。為了吸收紅外線輻射，分子在振動或轉動時必須改變其淨偶極距，只有在這此情況下可改變與分子交互作用之輻射波電場，並造成振幅的改變。

分子中許多官能基的振動頻率常不大受分子其餘部分的影響，例如醛、酮分子的羰基(carbonyl group)其伸縮運動(stretching vibration)常見於 $1650-1740\text{ cm}^{-1}$ 附近，因此可作為是否有此等官能基的證據，對鑑定分子結構相當有幫助。如此頻率一般稱為官能基頻率(group frequency)，圖 2-1 為若干官能基在 IR 圖譜的大略位置。許多官能基之伸縮振動均出現在 $1300-4000\text{ cm}^{-1}$ 區域，此區域常稱為官能基頻率區(group frequency region)，而 $400-1300\text{ cm}^{-1}$ 常被稱為指紋區(fingerprint region)。圖 2-2 為分子常見振動類型(James D., 1988；李匡邦，1997)。分子結構間不同能階的振動模式使分子不斷地運動以進行能量交換。當物質與電磁波(紅外光)

交互作用時，若通過該物質的電磁波能量與分子能階相同時，則特定波長的光線可被該物質吸收，使得電磁波強度發生變化，因每種化合物官能基不盡相同，故可由此推斷化合物種類；此外，因吸收強度與化合物含量直接相關，因此也可由此得知化合物濃度，但也有少數的例外，同核物種如 O₂、N₂ 或 Cl₂，在轉動或是振動沒有淨偶極距的變化，因此這類的化合物不能吸收紅外線(James D., 1988)。

如圖 2-3 所示，傅立葉轉換紅外光譜儀是由光源、干涉儀、氣體測試腔、偵檢器所組成。當化合物經過紅外光束後再經由干涉儀調制到達偵檢器並經由偵檢器直接測得之圖譜稱為干涉圖譜(interferogram)，干涉圖譜經霍式轉換(fourier transform)後即為單光程圖譜(single-beam spectrum)，其圖譜 Y 軸為紅外光吸收強度，由於化合物與紅外光吸收為一相對值，因此，需要一個不含待測物吸收的樣本作為參考基準，而此一參考基準之單光程圖譜則稱為背景圖譜(background spectrum)，若將樣品圖譜與背景圖譜相除所獲得之圖譜則稱為穿透圖譜(transmission spectrum)，圖 2-4 為紅外光譜間之關聯圖譜(Smith, 1996；Wei, 2006)。傅立葉轉換紅外光譜儀的定量方式是利用 Beer's Law 原理吸收度與濃度有直接相關，因此，量測時大多以吸收圖譜(absorption spectrum)的方式呈現。另外，穿透率與吸收強度的關係如下：

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

其中，A 為吸收度(absorbance)，T 為穿透率(percent transmission)， I_0 為無化合物吸收之光強度，I 為化合物吸收之光強度。

FTIR 分為開放光鏡式(open-path)與抽氣式(close-cell 或 extractive)兩種；其主要基本原理與分析方式並沒有很大的差異，唯有採樣方式不同，如表2-1(Bacsik, 2004)。

在FTIR的研究中Xiao等人利用OP-FTIR和氣相層析儀配合活性炭採樣管(charcoal tube-GC)，同時進行工作場所的區域採樣(area sampling)，結果發現兩種方法在定性定量上皆有相當好的一致性，這也是第一次將FTIR用於工作場所的空氣監測，且因為FTIR的即時性、對於混合物可直接定性與定量的能力等優點，因此利用FTIR的分析方法優於charcoal tube-GC(Xiao, 1993)。

Grutter利用extractive-FTIR進行墨西哥城週遭空氣量測，量測物質為 O_2 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 等氣體，同時進行精密度、偵測極限以及雜訊比之量測，定量方式則為古典最小平方法(CLS)的定量方式進行分析，並指出四種氣體的最大干擾為水氣，因此，進行定量時需針對水氣做修正(Grutter, 2003)。另外，Cantu等人在美國一廢棄隔離工廠利用extractive-FTIR進行24小時長時間連續監測。結果測得多種揮發性有機物如下：1,1-二氯乙烯(1,1-dichloroethylene)、四氯化碳(carbontetrachloride)、二氯甲烷(methylene chloride)、三氯甲烷(chloroform)、四氯乙烷

(1,1,2,2-tetrachloroethane)、1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-trichloroethane)、氯苯(chlorobenzene)、1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane)和甲苯(toluene)等物質(Cantu, 1998)。Lecimer等人則對汽車所排放出來的揮發性有機物質進行量測，主要針對苯及其他有機化合物進行研究，量測過程中受到二氧化碳的干擾，因此，先將二氧化碳、水、氮氧化物先分離後再進行量測，結果顯示苯、甲苯、二甲苯的偵測極限可達2-3 ppb，準確度在15% (Lecimer, 2001)。

國內研究方面曾針對高雄石化工業區鄰近的環境臭異味污染問題進行長時間監測，搭配氣象資料了解污染物的來源方向，另外以extractive-FTIR量測工業區內工廠的排放管道量，利用兩者結果追查工廠內的來源逸散(張寶額, 2000)。

而FTIR應用於產業監測分析方面，Chen等人利用OP-FTIR進行廠與廠之間週遭環境量測工作，量測結果顯示科技廠周遭環境異味問題來自於廠內排放管道(陳新友, 2006)。Yeh等人則利用open-path與extractive-FTIR兩種儀器對針對半導體廠進行有害物濃度與來源進行量測。利用extractive-FTIR針對半導體廠之擴散、薄膜、蝕刻製程等機台之尾氣管線進行監測，以及機台保養過程中可能暴露之化合物做一來源量測掌握。利用OP-FTIR於半導體廠內各區域之環境監測。由於半導體廠內因經常性機台擦拭及維修，因此，最常逸散之化合物為IPA與Acetone，其局部濃度

可達數ppm，此外，在各製程區之原料(光阻劑、顯影劑)也都有逸散的現象(葉銘鵬等, 1999)。

另外Chang等人利用七種互相不會有反應的有機物質，分別為甲烷、甲醇、氯仿、乙烯、丙酮、乙酸乙酯、六氟乙烷作為研究對象來評估傅立葉轉換紅外光譜儀量測技術的可行性。測試項目包括解析度、雜訊、偵測極限、精密度、準確度等。研究結果偵測極限可達1 ppm以下，精密度小於2%、準確度介於85-110%(張振平等, 2000)。

在 FTIR 定量分析方法中最常使用運算方法為 CLS 與 PLS 兩種方法。PLS 利用分析物在不同組成下的吸收度變化與樣品圖譜相互對照，而推算出樣品圖譜中所含之待測物濃度，因此，利用 PLS 方式進行定量必需得知待測物吸收度、吸收度與濃度之權重及吸收度與濃度之因子，PLS 的缺點則是因為計算過程繁雜，所需花費的時間較長。而 CLS 方法主要是利用多變量分析裡面的最小平方法，在本質上，就像在找出一條最適當的迴歸線，並將所有偏離此迴歸線的偏離值平方和達到最小，在統計上則稱為古典最小平方法。利用 CLS 進行定量有兩個限制：第一個是必須知道在樣品圖譜中所包含的化合物，第二個則是因 CLS 是遵守 Beer's Law，因此，若是在非線性時利用 Bee's Law 則會高估分析物之吸收度(Bacsik et.al, 2004, 2006)。

Esler 等人在進行 long-path FTIR 量測大氣中存在的氣體以及二氧化碳中碳同位素比例時，則利用了 CLS 與 PLS 兩種方式進行定量，而所得之結果發現兩種定量方式並沒有差異(Esler et.al, 2000)。

目前一般用於個人暴露採樣及環境採樣所使用或公告之採樣分析方法中，最常被使用採集空氣中揮發性有機化合物的採樣分析技術為固體吸附劑吸附法，其優點為成本低、方便、適用範圍大且效果好(洪益夫, 1993)。另外，早期用於作業環境空氣中有機溶劑採樣分析為溶劑脫附之方法，通常用活性碳管或矽膠管採樣，再以溶劑脫附後注入氣相層析儀分析。溶劑脫附之方法其缺點為靈敏度較差，且樣品分析層析圖譜亦受溶劑波峰之干擾，樣本前處理步驟中不僅步驟複雜，且所使用之脫附溶劑具毒性易造成分析者的暴露及環境之二次污染。因此，漸漸被其他不需溶劑脫附的分析方法取代，例如熱脫附氣相層析儀之採樣分析，由於熱脫附採樣管內之吸附劑可重複使用、樣品毋須前處理、不需溶劑脫附等優點，因而廣為使用(洪益夫, 1993; 楊廣苓, 1996)。如表 2-2 所示，FTIR 除了有熱脫附氣相層析之優點，更有量測迅速、可同時測得多種氣體、可進行定性與定量、且可做長期監測等優點，因此，在本研究中將利用 FTIR 在實驗室 PGME、PGMEA、ACE、IPA 四種揮發性有機物進行定性定量相關分析方法研究。

第四節 研究架構



第二章 圖表目錄

表 2-1 密閉式與開放式 FTIR 優缺點比較

	密閉式 (extractive-FTIR)	開放式 (Open-path FTIR)
優	1.侷限空間的長時間連續監測	1.可進行大範圍的長時間連續監測
	2.同時監控多種污染物，可得知汙染來源	2.同時監控多種污染物
	3.定量參考與背景圖譜的收集較容易	3.偵測極限低(ppb~數百ppb，依量測光徑長而定)
缺	1.進行遠端監測時必須設置採樣管線	1.無法判定確實來源
	2.極性強或是反應性強的化合物採樣較為困難	2.無法確知點汙染濃度
		3.背景濃度取得較困難

表 2-2 溶劑脫附、熱脫附、傅立葉轉換紅外光譜儀之比較

溶劑脫附	熱脫附	傅立葉轉換紅外光譜儀
<p>1.質量輕</p> <p>2.體積小</p> <p>3.不妨礙勞工作業，適合作業環境個人採樣</p>	<p>1.吸附劑可重複使用</p> <p>2.樣品毋須前處理</p> <p>3.不需溶劑脫附</p> <p>4.可提升靈敏度</p> <p>5.熱脫附儀具有自動進樣的功能</p>	<p>1.量測迅速</p> <p>2.可同時測得多種氣體</p> <p>3.不需溶劑脫附</p> <p>4.可重複分析</p> <p>5.可長時間監測</p>
<p>1.偵測靈敏度較差</p> <p>2.溶劑波峰干擾</p> <p>3.樣本需前處理</p> <p>4.脫附溶劑具毒性</p>	<p>1.不能重複分析</p>	<p>1.進行遠端監測時必須設置採樣管線</p> <p>2.極性強或是反應強的化合物採樣較為困難</p>

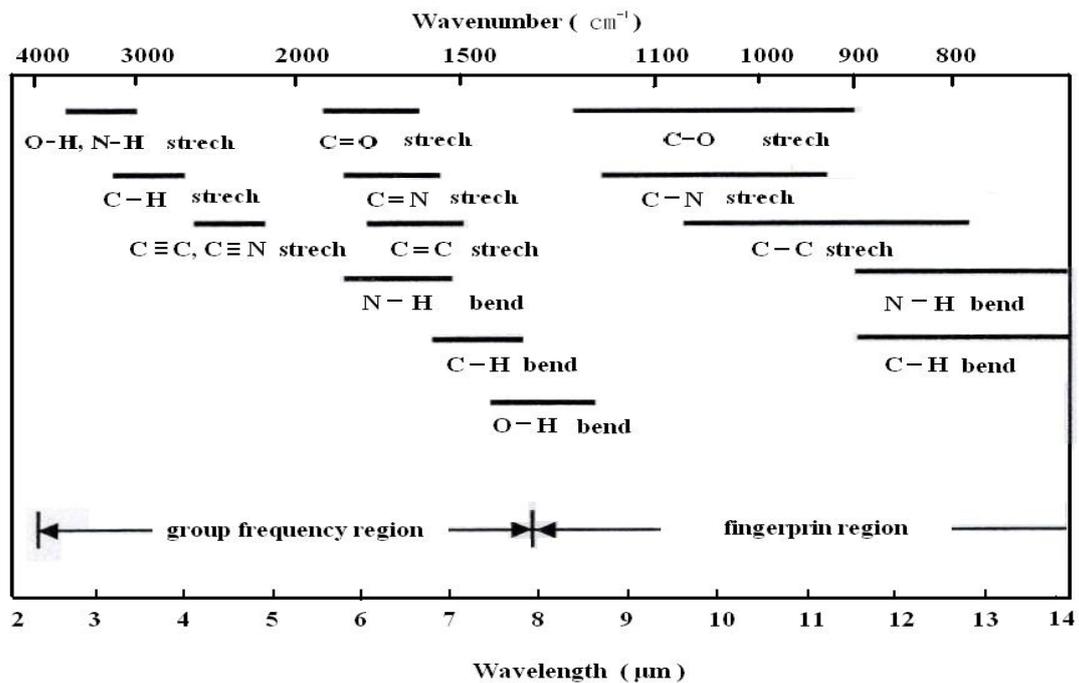


圖 2-1 不同官能基振動頻率

Stretching		Bending			
symmetric	asymmetric	scissoring	rocking	wagging	twisting

圖 2-2 分子常見振動類型

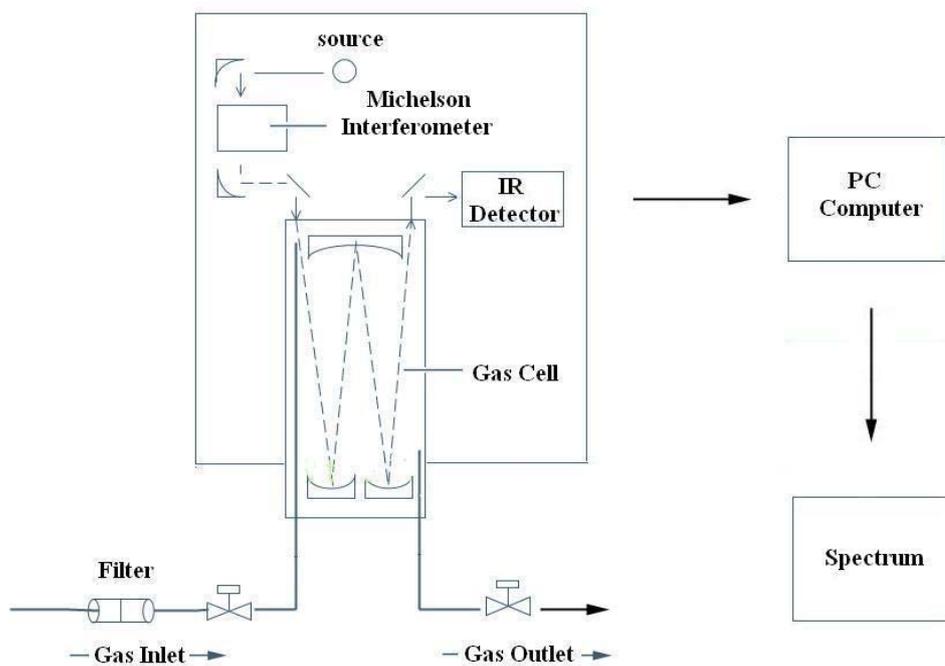


圖 2-3 FTIR 構造圖

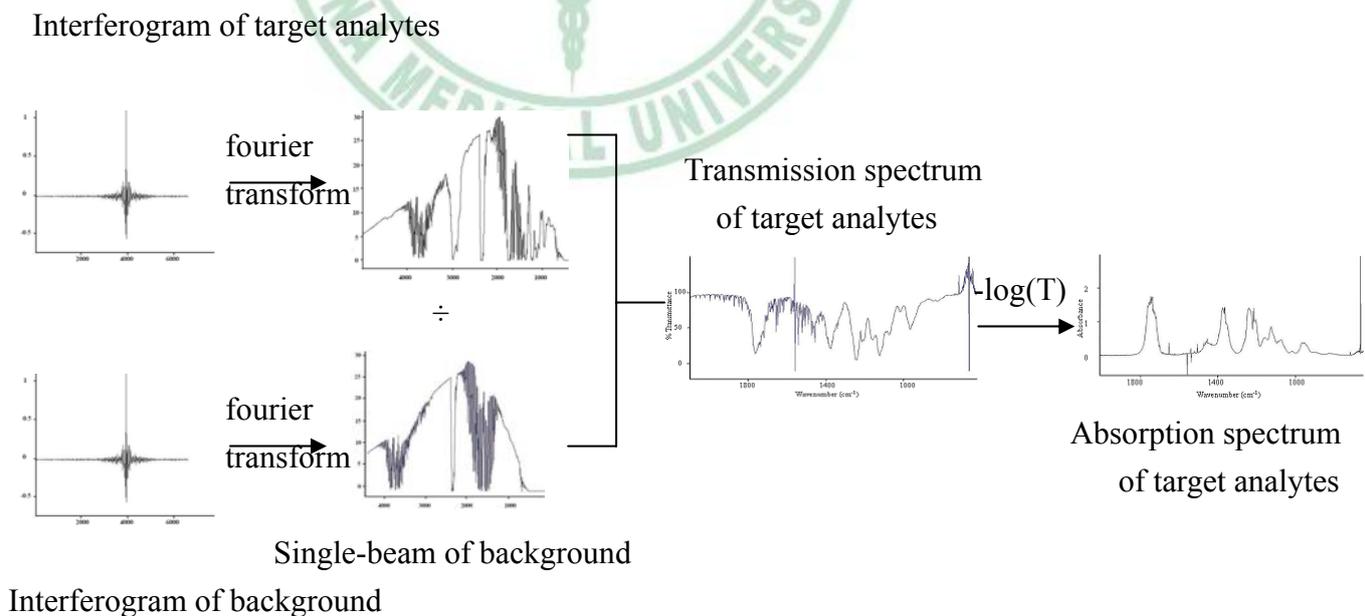


圖 2-4 紅外光關聯圖譜

第三章 研究方法

第一節 試藥

1. 丙酮(Acetone)：ACS Grade, 99.6 %, Fisher, Lot：920807(Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ., USA)
2. 異丙醇(isopropyl alcohol)：ACS/AR Grade, 99.9 %, Tedia, Lot 808008(Tedia Co., Fairfield, OH., USA)
3. 丙二醇甲醚(propylene glycol monomethyl ether)：98.5%, Acros organics, Lot：A0239656 (Acros organics, Geel, Belgium)
4. 丙二醇甲醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate)：99%, Lancaster Synthesis, Batch：10015510(Lancaster Synthesis, Morecambe, England, UK)

第二節 儀器設備

1. 傅立葉轉換紅外光譜儀

型號：Long-path FTIR gas analyzer, Model FTLA2000-104, Serial NO. 1184802-001(ABB Bomem Inc., Québec, Canada)

①光源：紅外光(glowbar Infrared source)

②干涉儀：邁克森干涉儀(Michelson Interferometer),

鏡片材質 ZnSe

③氣體測試腔：體積 2.3 L, 光徑長 10 m, 鏡片材質 ZnSe

④偵檢器：DTGS (Deuterated triglycine sulfate)

⑤頻率校正：氦氖雷射(He-Ne laser)

2. 熱脫附/氣相層析儀/火焰離子偵測器

①氣相層析儀附火焰離子偵測器(GC/FID)：

型號：Perkin Elmer Gas Chromatography AutoSystem XL

GC (Perkin Elmer Co., Waltham, MA, USA)

層析管柱：DB-WAX, 122-7032, 30 m × 0.25 mm, film thickness

0.25 μm (J&W Co., Apple Valley, MN, USA)

②熱脫附儀(ATD-400)：

型號：Perkin Elmer Automatic Thermal Desorption 400

(Perkin Elmer Co., Bucks., England)

- 3.數據處理：筆記型電腦，型號為 IBM R52-1860-19V，處理器為 Intel Pentium processor, 1.73GHz (IBM Co., China)
- 4.圖譜量測軟體：Grams version 7 (Thermo Galactic, Woburn, Mass., USA)
- 5.圖譜資料庫：QASoft (Infrared Analysis, Inc., Anaheim, CA., USA)
- 6.統計分析軟體：SPSS 12.0 中文版(SPSS. Inc., Chicago, IL, USA)
- 7.零級空氣機(Zero Air Generator)：Whatman Inc., 76-818, (Tewksbury, MA., USA.)
- 8.空氣壓縮機(automatic silent compressor)：50/24, Werther International. (RE., ITALY)
- 9.乾燥管(water vapor trap)：1/8", SUPELCO®
乾燥劑：W. A. Hammond Drierite Company LTD. Drierite 8 mesh , 1 LB, stock # 13001, stock # 23001(with indicator)
- 10.浮子流量計(rotameter)：Shin Yuan; model HCT-051729F, Taipei, Taiwan.
- 11.注射針幫浦(Havard Syringe Pump)：SAGE Instruments, mode 355, (Boston,MA., USA)
- 12.加熱帶(heating band)：5''×2', 120v/52w, BriskHeat® Flexible Electric, Heating Tape.
- 13.加熱腔(evaporating chamber):15cm (L), 2.5cm (OD.) 玻璃圓管，東光玻璃
- 14.混合腔(mixing chamber)：含玻璃篩之氣體洗滌瓶(screw cap)

- bottle)500ml(SCHOTT[®], Mainz., Germany)
- 15.暴露腔(exposure chamber)：45 cm (L),12 cm (OD), 11 cm (ID)玻璃圓柱管(慶發玻璃. Taipei, Taiwan.)
- 16.溫溼度計(Thermal hygrometer)：Thermohygrometer, (Cole Palmer P-03313-86, USA)
- 17.微量注射針(syringe)：10 μL、100 μL、1000 μL, glass；Hamilton Co.(Reno, NV, USA)
- 18.熱脫附管(stainless steel tube)：89 mm × 6 mm ID (Perkin Elmer Co., Bucks., UK)
- 19.取樣瓶(vial)：Amber Vial, Screw Top 4mL with Hole Cap
PTFE/Silicone Septa (Supelco Co., Bellefonte, PA., USA)
- 20.Pipette：Transfer pipette 100~1000 μl (Brand GMBH Co., Germany)
- 21.定量瓶(volumetric flask)：10 mL glass (Brand GMBH Co., Germany)
- 22.定量天平(Electronic Balance)：AY220 220g~0.1mg (Shimadzu Co., Japan)
- 23.吸附劑：
- ①Carbopack[™] B 60/80 mesh, Lot：4802 (Supelco Co. Bellefonte, PA, USA)
- ②Sphero carb 60/80 mesh, Lot: 97/119 (Foxboro Co., Foxboro, MA, USA)
- 24.個人採樣器(personal air sampler)：SKC Inc. Model 222-3, PA, USA
- 25.抽氣泵(oilless vacuum pump)：DOA-P701-DB (Gast Manufacturing,

Inc., Benton Harbor, MI., USA)

26.採樣袋(tadlar bag)：SKC Co. 5L, Serial 232-05, Eighty Four, PA.,
USA

27.紅外線流量校正器：1-20 cc, 20 cc-6 LPM (Gilian Co., Clearwater,
FL., USA)

28.氮氣：99.99 % 東洋氣體

29.空氣：99.99 % 東洋氣體

30.氫氣：99.99 % 東洋氣體

31.標準氣體:乙烯, 9000 ppm, 新瑞橋 (證書字號為:0705-Q09)



第三節 儀器條件設定

1.傅立葉轉換紅外光譜儀(FTIR)

- (1) 背景圖譜: 零級空氣單光程圖譜
- (2) 量測圖譜: 吸收圖譜
- (3) 解析度(Resolution) : 1 cm^{-1}
- (4) 圖譜掃描波數範圍 : $600\text{-}4500 \text{ cm}^{-1}$
- (5) 掃描速度: 4 次/min
- (6) 掃描次數 : 16 次

2.熱脫附/氣相層析儀/火焰離子偵測器(ATD/GC/FID)

(1) GC/FID :

- ①detector : $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- ②Oven temperature: 起始溫度為 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hold 3 min ,
升溫速度 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 至 $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hold 4 min

(2) ATD :

- ①脫附溫度: $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ⑤脫附流率: $30 \text{ ml}/\text{min}$;分流比為 1:25。
- ②脫附時間:6 min ⑥載流氣體壓力: $0.97 \text{ mL}/\text{min}$ (10 Psi)
- ③冷凝管溫度: $0\text{-}220 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- ④冷凝管脫附時間:7 min

第四節 研究設計

在光電半導體等產業的作業場所中大量使用 PGMEA、ACE、PGME 以及 IPA 等揮發性有機溶劑，因此本研究將探討此四種揮發性有機物混合氣體的 FTIR 方法之定性與定量分析。

本研究中所使用之待測標準氣體是經由標準氣體產生系統所產生，主要是利用注射針幫浦(syringe pump)將氣密式注射針中液態標準品以定量定速的方式注入加熱腔(evaporating chamber)中，藉由加熱腔將液態標準品氣化並與零級空氣系統所產生之純化空氣在混合腔(mixing chamber)中混合後進入暴露腔(exposure chamber)，其氣體即為實驗所需之標準氣體(如圖 3-1 所示。確定四種化合物所欲配製之濃度後，依比例混合均勻，即為液態標準品，再利用氣密式注射針抽取液態標準品並設定注入速度(注入速度為各個化合物每分鐘所需注入體積之總和)，其計算方式如下：

$$r(\mu\text{L}/\text{min}) = \frac{X(\text{ppm}) \times \frac{\text{MW}(\text{g}/\text{mole})}{V(\text{L}/\text{mole})} \times v(\text{L}/\text{min}) \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{L})}{\rho(\text{mg}/\mu\text{L})} \quad \text{Eq. 3-1}$$

其中 r：幫浦注入速度($\mu\text{L}/\text{min}$)

X：備製之標準氣體濃度

V：氣態化合物之莫耳體積，常溫常壓(760 mmHg, 25 °C)下，以 24.45

L/mole 代入

MW：各物質之分子量(g/mole)

v：零級空氣流速(L/min)

ρ ：各物質之密度(mg/ μ L)

本研究是利用 FTIR 針對 PGMEA、ACE、PGME 以及 IPA 進行量測，同時利用 ATD/GC/FID 進行濃度之確認。FTIR 量測方式是藉由抽氣泵 (sampling pump) 將 exposure chamber 中之標準氣體抽取至 FTIR 測試腔中進行量測；ATD/GC/FID 則是利用個人採樣器於 exposure chamber 開孔處進行採樣管採樣，抽氣泵流速為 100 mL/min，每根採樣管採集時間為 10 分鐘，採集體積為 1L，採樣管濃度計算方式如下：

$$\text{絕對量(mg)} = X(\text{ppm}) \times \frac{MV(\text{g/mole})}{V(\text{L/mole})} \times V'(\text{L}) * 10^{-3}(\text{m}^3/\text{L}) \quad \text{Eq. 3-2}$$

其中 X：備製之標準氣體濃度(ppm)

MV：各物質之分子量(g/mole)

V：氣態化合物之莫耳體積，常溫常壓(760mmHg，25°C)下，

以 24.45 L/mole 代入

V'：採集氣體體積(L)

1. 傅立葉轉換紅外光譜儀

(1) 參數探討

① 圖譜定性

在 FTIR 方法中，圖譜定性是依據吸收峰的波數，藉由各化合

物在特定官能基或化學鍵上之振動或轉動能階變化產生吸收峰，不同種類之化合物皆有獨特之吸收峰，而此吸收峰之波數範圍僅與化合物的結構或化學鍵位置有關，吸收峰之波數不會受到其他因素影響，因此，各化合物出現在圖譜上的位置十分固定，故可根據吸收峰之波段來判別圖譜中之化合物種類。在本研究中將實際測得之圖譜與圖譜資料庫進行比對，找出正確的化合物。

②圖譜定量

利用定性分析找出樣品圖譜中所含的化合物之後，將樣品吸收圖譜與已知濃度的標準圖譜相互比較，再經由數學運算程序，求出化合物的濃度。

傳統定量方法是根據比爾定律(Beer's Law)來換算氣體濃度。

$$A = abc \quad \text{Eq.3-3}$$

A：化合物之紅外光吸收度

a：吸收度係數

b：光徑長

c：氣體濃度

如果樣品圖譜中有多種化合物存在，定量方式則利用多變數分析方式進行化合物濃度計算。多變數分析運算方式有許多種包含

Classical Least Square (CLS)、inverse least squares (ILS)、principal component regression (PCR)、partial least squares (PLS)等等，其中最常應用在FTIR定量方式中的運算方式則為古典最小平方法CLS。

根據比爾定律(Beer's law)，化合物之紅外光吸收度與其濃度呈正比：

$$A_{\lambda_1} = K_{a,\lambda_1} C_a \quad \text{Eq. 3-4}$$

其中， A_{λ_1} 為化合物在特定波長之吸收度， K_{a,λ_1} 為化合物在特定波長之吸收係數， C_a 為樣品濃度。

若樣品中含有兩種化合物，則可以下式表示：

$$\begin{aligned} A_{\lambda_1} &= K_{a,\lambda_1} C_a \\ A_{\lambda_2} &= K_{b,\lambda_2} C_b \end{aligned} \quad \text{Eq. 3-5}$$

其中， A_{λ_1} 及 A_{λ_2} 分別為二化合物之吸收度， C_a 及 C_b 分別為樣品中所含二化合物之濃度， K_{a,λ_1} 及 K_{b,λ_2} 分別為二化合物之吸收係數。

但若此二化合物之紅外光吸收相互重疊，且將誤差列入計算，則應以下式表示：

$$\begin{aligned} A_{\lambda_1} &= K_{a,\lambda_1} C_a + K_{b,\lambda_1} C_b + E_{\lambda_1} \\ A_{\lambda_2} &= K_{a,\lambda_2} C_a + K_{b,\lambda_2} C_b + E_{\lambda_2} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3-6}$$

若樣品中含有多種化合物，且選取多個波數範圍作為定量依據，則可將化合物之吸收以矩陣方式表示：

$$A = KC + E \quad \text{Eq. 3-7}$$

其中 A、K、C 和 E 皆為矩陣，A 代表吸收度，K 代表吸收係數，C 代表濃度，E 代表誤差。利用電腦運算解出數學式，即可求出各個化合物之濃度(Brown, 1982；張世易, 1996)。

③吸收係數

FTIR 定量方法 CLS 主要是根據比爾定律(公式 3-3)進行計算，因此，在本研究中吸收係數則是利用線性迴歸方式求得，線性迴歸之 X 軸為光徑長與濃度乘積，Y 軸為吸收度。每個化合物分別利用三種不同濃度及其濃度之吸收度進行線性迴歸，線性迴歸之斜率即為各化合物之吸收係數。四種化合物進行之線性迴歸濃度分別為 PGMEA：4.3、8.27、22.72 ppm；ACE：4.74、8.86、71.73 ppm；PGME：0.79、7.87、20.88 ppm；IPA：3.8、38.52、111.19 ppm。另外，針對 PGME 與 PGMEA 結構相似之化合物進行混合時吸收係數之探討，使用之原理亦為比爾定律，但由於 PGME 與 PGMEA 之結構式相似，因此吸收峰有重疊之波段，故濃度計算方式為公式 3-6，在已知濃度、光徑長、吸收度情況下利用比爾定律回推求得吸收係數。本研究進行量測時 PGME 與 PGMEA 定量波數範圍分別為 1005-1190 與 1180-1320 cm^{-1} ，先探討 PGME 與 PGMEA 在 1005-1190

cm^{-1} 與 $1180\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ 之吸收係數，之後再與不同濃度相同波數下 PGME 與 PGMEA 所求得之吸收係數進行比較。PGME：PGMEA 配製比例分別為 1：9、5：5、9：1，配製濃度如表 3-1。在 $1005\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$ 這波數範圍內 PGME 與 PGMEA 之吸收係數是利用配製比例為 1：9 與 9：1 之吸收度與其殘差值求得，並將求得之吸收係數代入上列公式 3-6 求得配製比例為 5：5 時之吸收度，且與實際吸收度進行確認。之後再利用相同方法求得 PGME 與 PGMEA 在 $1180\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ 時之吸收係數。

④濕度影響

此參數之探討主要是針對空氣中之相對溼度是否會影響 FTIR 之量測，因此，在此實驗中將標準氣體經由濕度調控後與本研究之四種化合物於混合腔中混合，並利用 FTIR 進行分析量測，藉由量測結果探討在不同相對溼度下是否對於 FTIR 量測有顯著之影響。本研究中將緩衝瓶架設於浮子流量計與加熱帶裝置間，並在緩衝瓶中加入適當去離子水，用以增加空氣中濕度，以溫溼度計進行相對溼度量測，每間隔一段時間加入定量去離子水，用以控制標準氣體之相對溼度，此參數探討之相對濕度為 $23\pm 2\%$ 、 $40\pm 2\%$ 及 $60\pm 2\%$ ；四種化合物量測濃度分別為 PGMEA：0.91、10.19；ACE：

0.91、10.13；PGME：0.91、10.17；IPA：0.93、10.37 ppm。

⑤ 吸附效應

此參數探討之目的為利用 FTIR 進行長時間監測時，化合物是否會有吸附現象產生，導致量測結果產生誤差。因此在本實驗中先將標準氣體充入採樣袋中備用，為了確保氣體測試腔內氣體置換完全，在開始進行量測時，先將 FTIR 氣體測試腔之進氣閥關閉，利用抽氣泵將氣體測試腔抽成真空負壓狀態後，將採樣袋中之標準氣體充入氣體測試腔中，利用抽氣泵將氣體抽出後關閉出氣閥，使氣體測試腔再度成為真空狀態，重複置換 3 次後，再將標準氣體充入氣體測試腔中，每 10 分鐘量測一次，量測時間為 210 分鐘。將量測結果利用無母數統計 K 個獨立樣本檢定(Non-parametric Kruskal-Wallis Test)方法進行檢定。在此實驗中進行量測之濃度分別為 PGMEA：1.05、48.32；ACE：1.05、361.88；PGME：1.05、48.37；IPA：1.07、192.98 ppm。

⑥ 抽氣泵流率影響

本實驗利用三種不同抽氣泵流率進行 FTIR 量測，將量測結果進行統計檢定分析，藉由檢定分析結果探討抽氣泵流率是否對於 FTIR 量測有影響。在 FTIR 量測過程中將進氣與出氣閥開啟，並利

用抽氣泵將 exposure chamber 中標準氣體抽取至 FTIR 氣體測試腔中進行量測，將量測結果利用無母數統計分析方法 K 個獨立樣本進行檢定。在本實驗探討之抽氣泵流率分別為 0.5、0.75、1 L/min，四種化合物量測濃度分別為 PGMEA：1.1；ACE：1.02；PGME：1.02；IPA：0.98 ppm。

(2) 分析方法品質管制

① 光徑長確認

將本研究中濃度為 9000 ppm 之校正用標準氣體乙烯 (Calibration transfer standards gas；CTSG) 抽取 40 mL 進入採樣袋中，並加入 9 L 氮氣混合均勻，濃度為 398.23 ppm-m，即為吸收光鏡長度確認之濃度。將採樣袋內之標準氣體充入氣體測試腔中，測得兩個以上之採樣前測試 CTSG 圖譜，並利用以下公式求得系統之吸收光徑長度。

$$L_s = \frac{L_R P_R A_S}{P_S A_R} \quad \text{Eq. 3-8}$$

其中 L_s ：CTGS 樣品圖譜所顯示之光徑長度(m)

L_R ：CTGS 標準圖譜所顯示之光徑長度(m)

A_S ：CTGS 樣品圖譜之吸收峰面積(abs cm^{-1})

A_R ：CTGS 標準圖譜之吸收峰面積(abs cm^{-1})

P_s : CTGS 樣品圖譜量測時壓力(mmHg)

P_R : CTGS 標準圖譜量測時壓力(mmHg)

確認 L_s 與儀器之光徑長誤差在 5% 以內，並確認樣品之溫度、壓力與標準圖譜相似。

② 解析度

利用一張樣品圖譜，並在水氣吸收峰上利用兩個獨立以上吸收峰(如 1918 與 2779 cm^{-1} 附近的吸收峰)量測其半高峰寬(full width with half maximum ; FWHM)，量測之平均值可視為儀器最小線寬(minimum instrumental linewidth ; MIL)，在本研究中針對 1917.9 與 2780.7 cm^{-1} 之水氣吸收峰進行量測。

③ 波數再現性

利用兩個獨立水氣吸收中心波數值(center wavenumber values) W_{S1} 與 W_{S2} ，用於定量之水氣標準圖譜中相同吸收特徵中心波數值 W_{R1} 與 W_{R2} ，利用以下公式分別計算此兩吸收峰之相對波數準確度(wavenumber accuracy ; WA)。

$$WA_i = \left| W_{Ri} - W_{Si} \right| \quad \text{for } i=1, 2 \quad \text{Eq. 3-9}$$

取 WA_{\max} 中最大者， WA_{\max}/MIL 即為波數再現性。

在本實驗中選取之水氣吸收峰為 1917.9 和 2780.7 cm^{-1} 。

④精密度

根據美國國家環境保護局 (United States Environmental Protection Agency ; U.S. EPA) 公告方法 TO-16 進行量測，其量測方式為利用大量的氮氣通過 FTIR 之氣體測試腔與管線，並製作背景圖譜，之後再將 PGMEA、ACE、PGME、IPA 四種化合物之標準氣體通過氣體測試腔，通過體積至少要為氣體測試腔的五倍體積，之後連續製作 15 張樣品圖譜，計算此 15 張圖譜中所含化合物的濃度，求出相對標準偏差，即為精密度。

⑤準確度

根據 U.S. EPA TO-16 進行量測，其量測方式為利用大量的氮氣通過 FTIR 之氣體測試腔與管線，取得背景圖譜為第一張圖譜，將 PGMEA、ACE、PGME、IPA 四種化合物之標準氣體通過氣體測試腔，通過體積超過氣體測試腔五倍體積後，取得第二張圖譜，之後再利用氮氣迫淨氣體測試腔並取得第三張圖譜，求得化合物濃度，重複上述步驟 5 次，將其平均濃度除以標準氣體濃度乘以 100，即為 FTIR 對於該化合物之準確度。

化合物濃度計算公式如下：

$$C = C_2 - \frac{(C_1 + C_3)}{2} \quad \text{Eq. 3-10}$$

其中 C：化合物濃度(ppm)

C₁：第一張圖譜濃度(ppm)

C₂：第二張圖譜濃度(ppm)

C₃：第三張圖譜濃度(ppm)

⑥儀器偵測極限

依據行政院環境保護署公告方法 NIEA A001.10C 與 U.S. EPA TO-16 進行儀器偵測極限的量測。根據 NIEA A001.10C 方法首先須取得系統零級(system zero; SZ) 圖譜，SZ 圖譜是先將零級空氣導入 FTIR 氣體測試腔中並連續掃瞄單光束圖譜，當水氣達到吸收穩定時紀錄一張單光束圖譜作為背景圖譜，此圖譜為系統之背景圖譜，之後在每次實驗前先將零級空氣充入 FTIR 的氣體測試腔中，利用系統背景圖譜製作吸收圖譜，此吸收圖譜即為 SZ 圖譜。接著求出每個化合物的分析區間在 SZ 圖譜剩餘平方面積(residual squared area; RSA)值，RSA 為估計分析區間之圖譜雜訊強度，計算方式如公式 3-11。之後再求得定量時所使用之標準圖譜其分析區間之吸收度積分面積後再代入公式 3-12，即可得知各化合物之偵測極限。

$$RSA = (W_q - W_p) \sqrt{\sum_{i=q}^{i=p} \frac{(R_i)^2}{q-p}} \quad \text{Eq. 3-11}$$

其中 W_q，W_p：波數上下限

R_i 為各個資料點對應之吸收度

儀器偵測極限(instrument detection limit; IDL)計算公式如下

$$IDL = \frac{(CCP)}{A_R L} (RSA) \quad \text{Eq. 3-12}$$

A_R ：標準圖譜於分析區間之吸收度積分面積(abs-cm⁻¹)

CCP：標準圖譜濃度與光徑長度乘積(ppm-m)

L：氣體測試腔之吸收光徑長度(m)

RSA：分析區間之圖譜雜訊強度(abs-cm⁻¹)

另外，根據 U.S. EPA TO-16 標準方法之規定，量測方式為連續蒐集 16 張樣品圖譜，以第一張樣品作為背景圖譜製作第二張樣品吸收圖譜，以第二張圖譜作為背景圖譜製作第三張吸收圖譜，以此類推，可獲得 15 張樣品圖譜，分析此 15 張樣品圖譜化合物濃度，並求得其標準偏差，三倍標準偏差即為偵測極限。

⑦均方根雜訊

雜訊為每個定量波數範圍之均方根(root mean square ; RMS)，亦即每個定量波數範圍內之吸收強度相對於其平均吸收強度之均方根差(root mean square difference ; RMSD)。其 RMSD 公式如 Eq. 3-13：

$$RMSD = \sqrt{\left(\frac{1}{n}\right) \sum_{i=1}^n (A_i - A_M)^2} \quad \text{Eq. 3-13}$$

其中， n 為數據點的個數， A_i 為吸收強度， A_M 為吸收強度平均值。

其量測方法為將氮氣充入氣體測試腔中，連續擷取兩張單光程圖譜，以其中一張作為背景圖譜製作一張氮氣的吸收圖譜，將吸收圖譜轉為數據輸出，列出所有定量波數範圍內的吸收強度值，並依照上式計算各波數範圍之均方根雜訊。

2. 熱脫附/氣相層析儀/火焰離子偵測器

(1) 檢量線建立

ATD/GC/FID 檢量線建立是利用個人採樣器將 exposure chamber 中之標準氣體抽入採樣管中(如圖 3-2)。檢量線建立應至少需要五種不同濃度，其所配製之標準氣體線性相關係數(R^2)> 0.995。本研究中 PGMEA、ACE、PGME、IPA 檢量線配製添加量範圍分別為 0.44-43.84、0.17-12.68、0.29-29.82、0.17-13.30 μg 。

(2) 分析方法品質管制

① 精密度與準確度

利用檢量線內的濃度值注入 5 支空白吸附管內，濃度分別為 PGMEA：1.08、10.97；ACE：4.23、6.34；PGME：0.74、7.44；IPA：4.41、6.64 μg ，在相同的條件下分析，以探討儀器與方法的

精密度與準確度。

3.傳立葉轉換紅外光譜儀與熱脫附/氣相層析儀/火焰離子偵測器

結果比對

本研究中 FTIR 量測之標準氣體皆為液態標準品經由標準氣體產生系統所產生，因此，需先進行標準氣體濃度確認，在本研究中選用 ATD/GC/FID 方法進行濃度確認。本研究中濃度確認是將標準氣體產生系統所產生之標準氣體進行 FTIR 量測時，同時以個人採樣器進行採樣管採樣，並利用 ATD/GC/FID 進行分析，將 ATD/GC/FID 量測結果與 FTIR 進行比較並利用無母數統計兩個獨立樣本檢定 (Non-parametric Mann-Whitney U Test) 進行統計分析，探討兩者是否有一致性。進行量測時化合物之濃度分別為 PGMEA：0.76、3.83 ppm；ACE：0.9、2.7 ppm；PGME：0.76、3.83 ppm；IPA 0.9、2.7 ppm。

第三章 圖表附錄

表 3-1 PGME 與 PGMEA 配製濃度

配製比例 PGME:PGMEA	PGME			PGMEA		
	測試值 (ppm)	理論值 (ppm)	準確度 (%)	測試值 (ppm)	理論值 (ppm)	準確度 (%)
1:9	1.0	0.98	102.04	8.23	8.91	92.37
5:5	4.45	4.94	90.08	4.52	4.95	91.31
9:1	8.89	8.89	100.00	1.01	0.99	102.02



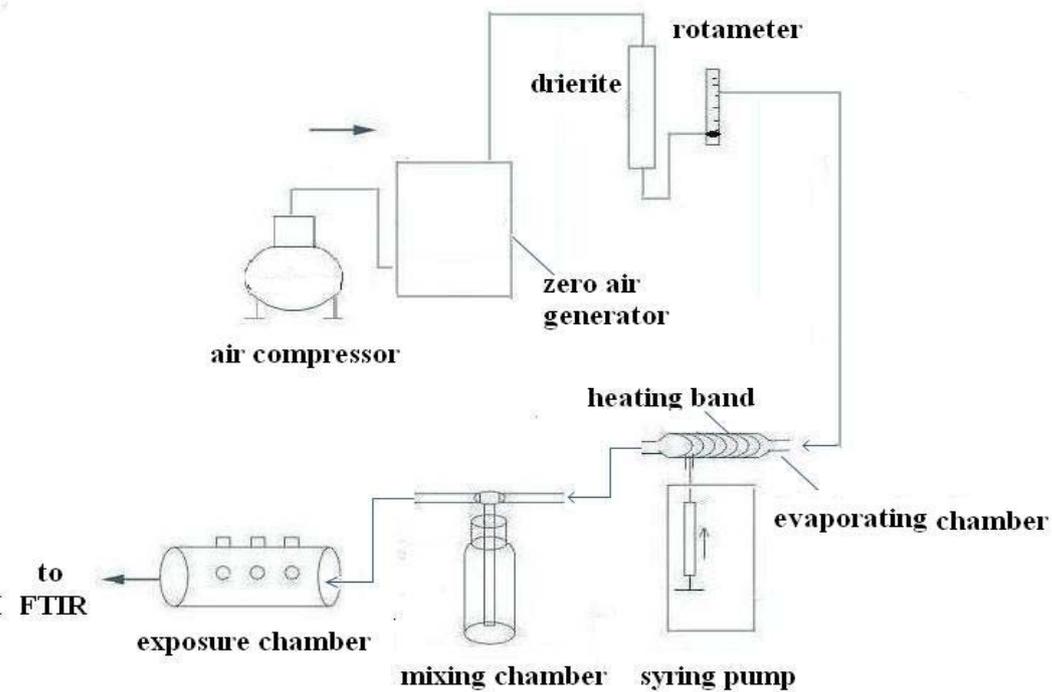


圖 3-1 標準氣體產生系統

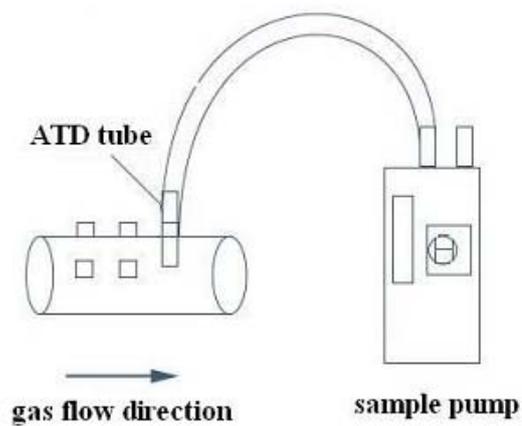


圖 3-2 ATD 採樣管採樣圖

第四章 結果與討論

第一節 傅立葉轉換紅外光譜儀

1. 參數探討

(1) 圖譜定性

FTIR圖譜定性主要是利用化合物對紅外光吸收位置不同來與資料庫之標準吸收圖譜做比對判別，而每個化合物的官能基吸收位置不同，也因此進行圖譜定性時除最大吸收峰外，須再謹慎同時比對其他區段吸收峰是否符合。本研究在進行定性時每比對出一種化合物後即從圖譜中扣除，直到圖譜沒有吸收峰為止，以確定圖譜中沒有其他物質存在。在本研究中圖譜扣除方式如圖4-1所示，圖中所標示之1、2、3、4分別代表PGMEA、ACE、PGME、IPA，圖4-1-a為本研究中四種化合物之吸收圖譜，圖4-1-b為扣除IPA後之圖譜，圖4-1-c為扣除IPA、ACE後之圖譜，圖4-1-d為扣除IPA、ACE、PGME後之圖譜，圖4-1-e為扣除IPA、ACE、PGME、PGMEA後之圖譜，可由圖4-1-e得知，此次樣品圖譜並未有其他未知化合物存在。

(2) 圖譜定量

本研究中 PGMEA、ACE、PGME、IPA 定量波數範圍與其分子振動方式分別為 1180-1320、1135-1285、1005-1190、895-995 cm^{-1} ，

振動方式分別為 C-O 伸縮和 C-H 彎曲、C-C 伸縮、C-O 伸縮和 C-C 伸縮、C-C 伸縮，C-O 伸縮和 C-H 彎曲(表 4-1)。

本研究中所選擇是使用的定量方式為 CLS，在前面文獻 Bacsik 等人提到 FTIR 在進行圖譜定量時，PLS 與 CLS 是較常見的定量方法，但 PLS 的計算過程極為複雜，定量時必須得知待測物吸收度、吸收度與濃度之權重及吸收度與濃度之因子，所花時間較長，而 CLS 的缺點是須找出樣品圖譜中所有待測物，但相較於 PLS 而言較為簡單且所花時間較短，因此，在本研究中則選擇 CLS 方法進行圖譜定量。

FTIR 在進行量測時最大的干擾即為環境中所存在之水氣與二氧化碳，水氣對於紅外光最主要的吸收波段範圍為 1300-2000、3000-4000 cm^{-1} ，二氧化碳則在 600-750、2150-2500 cm^{-1} (圖 4-2,4-3)。因此，為了避免水氣與二氧化碳影響量測之結果，在定量波長選擇時應盡量避開這四個波數範圍。而在本研究中四種化合物的定量波長選擇除了避開水氣與二氧化碳外，也將四種化合物之吸收圖譜做比較，找出互相干擾最少的吸收峰進行定量(圖 4-4)，因此，本研究中四種化合物 PGMEA、ACE、PGME、IPA 選擇的波長範圍分別 1180-1320、1135-1285、1005-1190、895-995 cm^{-1} 。

表 4-2 為再本研究中利用 CLS 進行定量時所使用之 script，表 4-3

即為利用此 script 針對合成圖譜進行定量，並算出兩者之誤差。

(3)吸收係數

本研究針對四種化合物進行線性迴歸，線性迴歸所得之斜率即為吸收係數，故 PGMEA、ACE、PGME 與 IPA 四種化合物之吸收係數分別為 0.1247、0.0254、0.086 與 0.0121。另外，針對 PGME 與 PGMEA 兩種結構相似之化合物其吸收係數在 $1005-1190\text{ cm}^{-1}$ 這波數範圍內 PGME 與 PGMEA 之吸收係數是利用配製比例為 1：9 與 9：1 之吸收度與其殘差值求得，PGME 與 PGMEA 在波數範圍 $1005-1190$ 與 $1180-1320\text{ cm}^{-1}$ 其吸收係數如表 4-4，再將求得之吸收係數帶入公式 3-6 中求得配製比例為 5：5 時之吸收度，且與實際吸收度進行確認，結果如表 4-5。由表 4-5 中可得知求得之吸收度與實際量得之吸收度準確度為 102-104%，此結果表示在本研究中利用相同波數不同配製比例下所求得之吸收係數是可行的。

Brow (Brown, 1982)曾利用兩種物質在不同濃度相同的波數範圍內進行吸收系數之探討，所得結果兩種物質在相同的波數範圍內之吸收係數相同，而在本實驗中將 PGME 與 PGMEA 兩種化合物利用不同配製濃度相同波數範圍進行量測並以 CLS 定量方法進行吸收係數之探討，研究結果發現兩種物質吸收係數誤差在 10%之內，與文獻結果相同。

另外，將所求得之吸收係數與利用線性迴歸所得之吸收係數進行比較，兩種方式所求得之吸收係數相近。本研究將四種化合物在定量時所使用波數範圍內之吸收係數求出，如表 4-6。

PGME、PGME、IPA 避開水氣與二氧化碳之後大多吸收峰集中在 850-1300 cm^{-1} 波數範圍內，由表 4-6 中可得知 PGME 在 1005-1190 cm^{-1} 波數範圍之吸收係數值較高；PGMEA 在 1135-1285 cm^{-1} 波數範圍內之吸收係數值較高，1180-1320 cm^{-1} 其次，但由於考慮到另一個化合物 ACE 避開水氣與二氧化碳後之吸收峰以 1135-1285 cm^{-1} 波數範圍為主，因此，PGMEA、ACE、PGME 所使用之定量範圍分別為 1180-1320、1135-1285、1005-1190 cm^{-1} ；而 IPA 吸收峰位置避開水氣與二氧化碳的位置外仍有其他吸收峰的存在，在 1005-1190 cm^{-1} 與 1135-1285 cm^{-1} 波數範圍內之吸收係數較大，但此部份已為 PGME 與 ACE 之定量範圍，因此，選擇吸收峰受到干擾最小之波長範圍 895-995 cm^{-1} 做為定量波數範圍。

文獻中 Xiao (Xiao, 1993) 在量測 ACE 與 IPA 時所使用之定量範圍分別為 1170-1260 與 2800-3050 cm^{-1} ，ACE 與本研究用以定量時所選取之範圍為同一位置吸收峰，而 IPA 則有所不同。本研究將文獻所使用之吸收係數算出，所得之吸收係數為 0.0543，與本研究中所作之吸收係數相比吸收係數值較高，但由於在文獻中定量範

圍 $2800-3050\text{ cm}^{-1}$ 除了受到水氣的干擾外，本研究中其他三種化合物在此波數範圍內皆有明顯之吸收峰，因此，在本研究中並未利用此波數範圍作為定量之依據。

(4) 濕度影響

本研究將四種化合物分析結果之濃度平均值，利用無母數 K 個獨立樣本檢定方法進行檢定，檢定結果發現 ACE 在濃度為 0.91 ppm 時其相對濕度有顯著之差異，而在 10.13 ppm 時則沒有顯著差異；PGMEA、ACE、IPA 三種化合物在兩種量測濃度下相對濕度並未達顯著差異(表 4-7)。

由無母數 K 個獨立樣本檢定結果得知相對溼度對於 ACE 有量測上之影響，因此，再利用無母數統計兩個獨立樣本檢定針對 ACE 濃度為 0.91 ppm 時，相對溼度在 $23\pm 2\%$ 與 $40\pm 2\%$ ； $23\pm 2\%$ 與 $60\pm 2\%$ 量測結果進行探討。

由無母數兩個獨立樣本檢定結果可以得知 ACE 在 $23\pm 2\%$ 與 $40\pm 2\%$ 時未達顯著差異，而在 $23\pm 2\%$ 與 $60\pm 2\%$ 有顯著差異，由此檢定結果可得知當相對濕度超過 $60\pm 2\%$ 時，ACE 濃度低於 0.91 ppm 時會造成量測時的誤差。

(5) 吸附效應

本研究將四種化合物之分析結果平均濃度利用無母數 K 個獨立樣本方法進行檢定，四種化合物在兩種濃度下檢定結果並無顯著差異。

從檢定結果可得知本研究中 PGMEA、ACE、PGME、IPA 四種化合物在長時間量測下，不會有吸附現象產生而造成量測結果的誤差(表 4-8)。

(6) 抽氣泵流率影響

利用 0.5、0.75、1 L/min 三種不同抽氣泵流率進行量測之結果(表 4-9)以無母數 K 個獨立樣本進行檢定，檢定結果未達顯著差異。各化合物量測之準確度介於 88~111%之間。由檢定結果可以得知，在本研究中抽氣泵流率不同不會影響量測結果，故在本研究中量測時之流率為 1 L/min。

2. 分析方法品質管制

(1) 光徑長確認

在本研究中標準圖譜條件為 25 °C，1 大氣壓(760 mmHg)下濃度為 300 ppm-m，用於定量的波數範圍為 934-961 cm^{-1} ，CTGS 標準圖譜之光徑長為 11 m、吸收峰面積為 2.9 abs cm^{-1} ，樣品圖譜之吸

收峰為面積為 2.7 abs cm^{-1} ，壓力為 746.5 mmHg ，代入公式 3-8 中求得光徑長為 10.42 m 。

(2)解析度

在本實驗中針對水氣吸收峰為 1917.9 與 2780.7 cm^{-1} 進行量測，所測得之 MIL 為 1.5 cm^{-1} 。

(3)波數再現性

在本研究中 W_{S1} 與 W_{S2} 分別為 1917.9 與 2780.7 ； W_{R1} 與 W_{R2} 分別為 1917.8 與 2780.8 ，故 WA_1 為 0.1 ， WA_2 為 0.1 ， WA/MIL 為 6.7% ，未達 NIEA A001.10C 所建議之 10% ，故不需進行調整。

(4)精密度

在本研究中精密度之量測為連續量測 15 張圖譜，計算此 15 張圖譜之濃度並求得其相對標準偏差，量測結果為精密度皆小於 3% (表 4-10)。

(5)準確度

在本研究中之準確度量測結果介於 $85-115\%$ (表 4-10)。

(6)儀器偵測極限

本研究中利用行政院環境保護署公告方法 NIEA A001.10C 與 U.S. EPA TO-16 進行儀器偵測極限之量測，四種化合物之偵測極限分別為 PGMEA：0.4、1.9 ppm-m；ACE：4.3、3.9 ppm-m；PGME：2.4、2.5 ppm-m；IPA：2.6、7.0 ppm-m(表 4-11)。

(7)均方根雜訊

本研究中 PGMEA、ACE、PGME、IPA 定量波數範圍分為 1180-1320、1135-1285、1005-1190、895-995 cm^{-1} ，在這些波數範圍內之均方根雜訊介於 0.0044-0.00068(如表 4-12)。

根據 U.S EPA Test method 320 之規定，S/N ratio 須大於 10，因此，各化合物所選取之定量範圍吸收強度須大於 RMSD 的 10 倍，若未達 10 倍則需另找定量範圍。在本研究中 PGMEA、ACE、PGME 與 IPA 定量範圍內之吸收度分別為 0.014、0.022、1.106 與 0.749，皆大於 RMSD 10 倍，故在本研究中所使用之圖譜可用來作為定量之依據。

第二節 熱脫附/氣相層析儀/火焰離子偵測器

1.檢量線建立

本研究中所有化合物，檢量線相關係數 R^2 皆大於 0.997(表 4-13)。

2.分析方法品質管制

(1)精密度與準確度

在相同條件分析下，所得之精密度皆小於 6%，準確度介於 92-106%(表 4-14)。



第三節 傅立葉轉換紅外光譜儀與熱脫附/氣相層析儀/ 火焰離子偵測器結果比對

本研究中利用 ATD 進行之濃度確認配製濃度分別為 PGMEA：0.76、3.83 ppm；ACE：0.9、2.7 ppm；PGME：0.76、3.83 ppm；IPA：0.9、2.7 ppm，並同時利用 FTIR 進行量測。量測結果如表 4-15，再將量測結果利用無母數統計兩個獨立樣本方法進行檢定，檢定結果未達顯著差異，即表示 FTIR 與 ATD/GC/FID 兩種量測方式有良好的一致性。

從表 4-15 中可以得知利用 ATD/GC/FID 進行標準氣體濃度確認準確度在 96-106 %之間。在本研究中進行濃度確認的同時亦利用 FTIR 進行量測，從檢定結果可得知兩種方法有良好的一致性，此結果表示在本研究中利用 FTIR 進行量測之方法可行。

第四章 圖表附錄

表 4-1 分析物之結構式、波數範圍與分子運動模式

分析物	定量波數範圍(cm^{-1})	分子運動模式
PGMEA $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1180-1320	C-O 伸縮、C-H 彎曲
ACE $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	1135-1285	C-C 伸縮
PGME $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1005-1190	C-O 伸縮、C-C 伸縮
IPA $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	895-995	C-C 伸縮、C-O 伸縮、 C-H 彎曲

表 4-2 定量 script

波數範圍 (cm ⁻¹)	1180	1135	1005	895
	1320	1285	1190	995
化合物				
PGMEA	C	I	I	I
ACE	I	C	I	I
PGME	I	I	C	I
IPA	I	I	I	C
Water	I	I	I	

表 4-3 合成圖譜查核

化合物	合成圖譜濃度	標準圖譜濃度	誤差
	(ppm-m)	(ppm-m)	(%)
PGMEA	50.22	50.2	-0.04
ACE	46.37	46.4	-0.06
PGME	53.14	53.1	0.07
IPA	46.37	46.4	-0.06

表 4-4 PGME 與 PGMEA 之吸收係數

波數範圍(cm^{-1})	1005-1190	1180-1320
PGME	0.0849	0.0375
PGMEA	0.0977	0.1204

表 4-5 吸收係數確認

波數範圍(cm^{-1})	PGME	PGMEA
	1005-1190	1180-1320
吸收度理論值	8.23	7.16
吸收度測試值	8.45	7.40
準確度(%)	102.67	103.35

表 4-6 波數範圍之吸收係數

化合物	波數範圍(cm^{-1})			
	895-995	1005-1190	1180-1320	1135-1285
IPA	0.0122	0.0285	0.0124	0.0232
PGME	0.0185	0.0817	0.0326	0.0546
PGMEA	0.0169	0.1279	0.1584	0.1790
ACE	0.0020	0.0032	0.0255	0.0254



表 4-7 FTIR 濕度測試

分析物	理論值	RH23 ± 2 %		RH40 ± 2 %		RH60 ± 2 %	
		測試值 ± 標準偏差	準確度	測試值 ± 標準偏差	準確度	測試值 ± 標準偏差	準確度
(N=3)	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)
PGMEA	0.91	0.75±0.06	82.42	0.8±0.03	87.91	1.06±0.03	116.48
	10.19	10.53 ± 0.13	103.21	9.26 ± 0.18	90.91	9.63 ± 0.33	94.50
ACE	0.91	0.98±0.09	107.69	0.83±0.06	91.21	0.71±0.01	78.02
	10.13	10.10 ± 0.05	99.70	9.41 ± 0.23	92.89	9.81 ± 0.27	96.84
PGME	0.91	0.89±0.07	97.80	0.86±0.01	94.51	1.03±0.06	113.19
	10.17	9.51 ± 0.15	93.51	9.15 ± 0.15	89.97	9.44 ± 0.22	92.82
IPA	0.93	1.08±0.17	116.13	1.10±0.1	118.28	1.36±0.04	146.24
	10.37	11.35 ± 0.18	109.45	11.16 ± 0.1	107.62	11.70 ± 0.26	112.92

表 4-8 吸附效應

分析物 (N=22)	理論值 (ppm)	測試值 ± 標準偏差 (ppm)	準確度 (%)
PGMEA	1.05	1.20±0.02	114.29
	48.32	50.75±2.02	105.03
ACE	1.05	0.93±0.05	88.57
	361.88	351.71±2.26	97.19
PGME	1.05	1.01±0.05	96.19
	48.37	41.48±0.48	85.76
IPA	1.07	1.01±0.11	94.39
	192.98	203.93±0.64	105.67

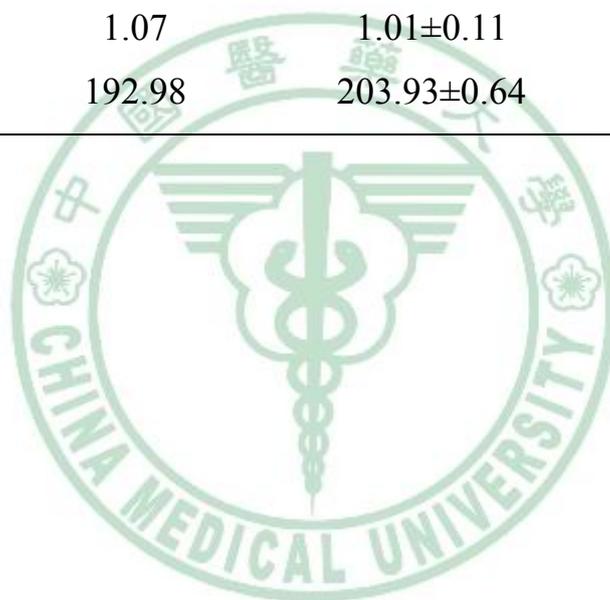


表 4-9 抽氣泵流率

分析物	理論值	0.5 mL/min		0.75 mL/min		1 mL/min	
		測試值 ± 標準偏差	準確度	測試值 ± 標準偏差	準確度	測試值 ± 標準偏差	準確度
(N=3)	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)
PGMEA	1.10	1.00 ± 0.04	90.91	1.04 ± 0.07	94.55	0.96 ± 0.01	95.05
ACE	1.02	1.13 ± 0.01	110.78	1.01 ± 0.09	99.02	1.05 ± 0.06	102.94
PGME	1.02	0.97 ± 0.09	95.10	0.91 ± 0.04	89.21	0.9 ± 0.03	88.24
IPA	0.98	1.01 ± 0.06	103.06	1.00 ± 0.09	102.04	1.01 ± 0.08	103.06

表 4-10 FTIR 之精密度與準確度

化合物	精密度(%) $(n=15)$	準確度(%) $(n=5)$
PGMEA	1.95	112.20
ACE	2.67	85.15
PGME	2.74	97.63
IPA	2.95	114.89

表 4-11 儀器偵測極限

化合物	NIEA A001.10C (ppm-m)	U.S. EPA TO-16 (ppm)
PGMEA	0.4	1.9
ACE	4.3	3.9
PGME	2.4	2.5
IPA	2.6	7.0

表 4-12 FTIR 各化合物之均方根雜訊比

化合物	定量波數範圍(cm^{-1})		均方根雜訊	吸收度
	波數上限	波數下限		
PGMEA	1320	1180	0.000443	0.014
ACE	1285	1135	0.000484	0.022
PGME	1190	1005	0.000567	1.106
IPA	995	895	0.000681	0.749

表 4-13 ATD/GC/FID 之檢量線範圍

化合物	線性範圍(μg)	迴歸方程式	R^2
PGMEA	0.44-43.84	$y = 96109x - 11566$	0.9979
ACE	0.17-12.68	$y = 181830x - 34220$	0.9991
PGME	0.29-29.82	$y = 90414x - 26460$	0.9983
IPA	0.17-13.30	$y = 160143x + 2882.1$	0.9994

表 4-14 ATD/GC/FID 之精密度與準確度

化合物	理論值	測試值 ± 標準偏差	精密度	準確度
(N=5)	(μg)	(μg)	(%)	(%)
PGMEA	1.08	1.09 ± 0.1	5.77	99.08
	10.97	11.62 ± 0.66	5.22	105.93
ACE	4.23	3.93 ± 0.23	5.77	92.91
	6.34	6.45 ± 0.34	5.22	101.74
PGME	0.74	0.78 ± 0.03	4.49	105.41
	7.44	7.78 ± 0.43	4.98	104.57
IPA	4.41	4.41 ± 0.2	4.49	100.00
	6.64	6.67 ± 0.34	4.98	100.45

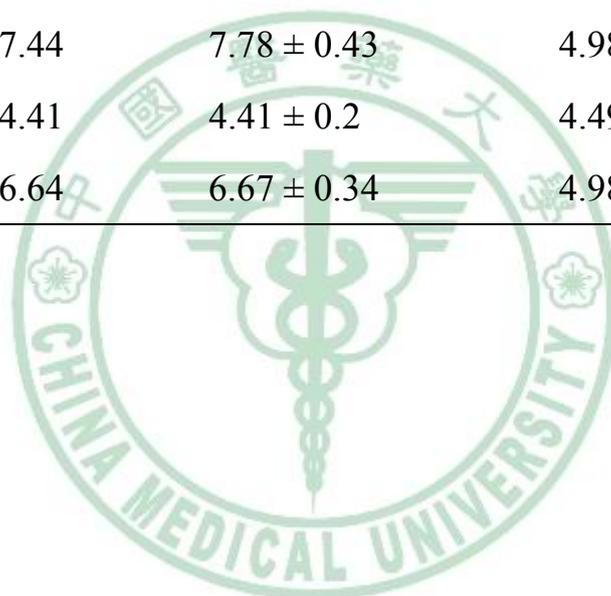


表 4-15 ATD 與 FTIR 之測試值、精密度與準確度

化合物	理論值 (ppmv)	ATD			FTIR		
		測試值 ± 標準偏差 (ppmv)	精密度 (%)	準確度 (%)	測試值 ± 標準偏差 (ppmv)	精密度 (%)	準確度 (%)
PGMEA	0.76	0.73 ± 0.01	1.23	96.05	0.75 ± 0.03	3.53	98.68
	3.83	4.01 ± 0.06	1.45	104.70	3.8 ± 0.07	1.75	99.22
ACE	0.9	0.87 ± 0.03	3.25	96.67	0.88 ± 0.04	3.98	97.78
	2.7	2.68 ± 0.12	4.35	99.26	2.57 ± 0.05	1.84	95.19
PGME	0.76	0.72 ± 0.02	2.11	94.74	0.72 ± 0.03	4.44	94.74
	3.83	3.88 ± 0.03	0.77	101.31	3.81 ± 0.14	3.58	99.48
IPA	0.9	0.87 ± 0.01	1.01	96.67	0.87 ± 0.04	4.37	96.67
	2.7	2.84 ± 0.03	1.18	105.19	2.84 ± 0.04	1.42	105.19

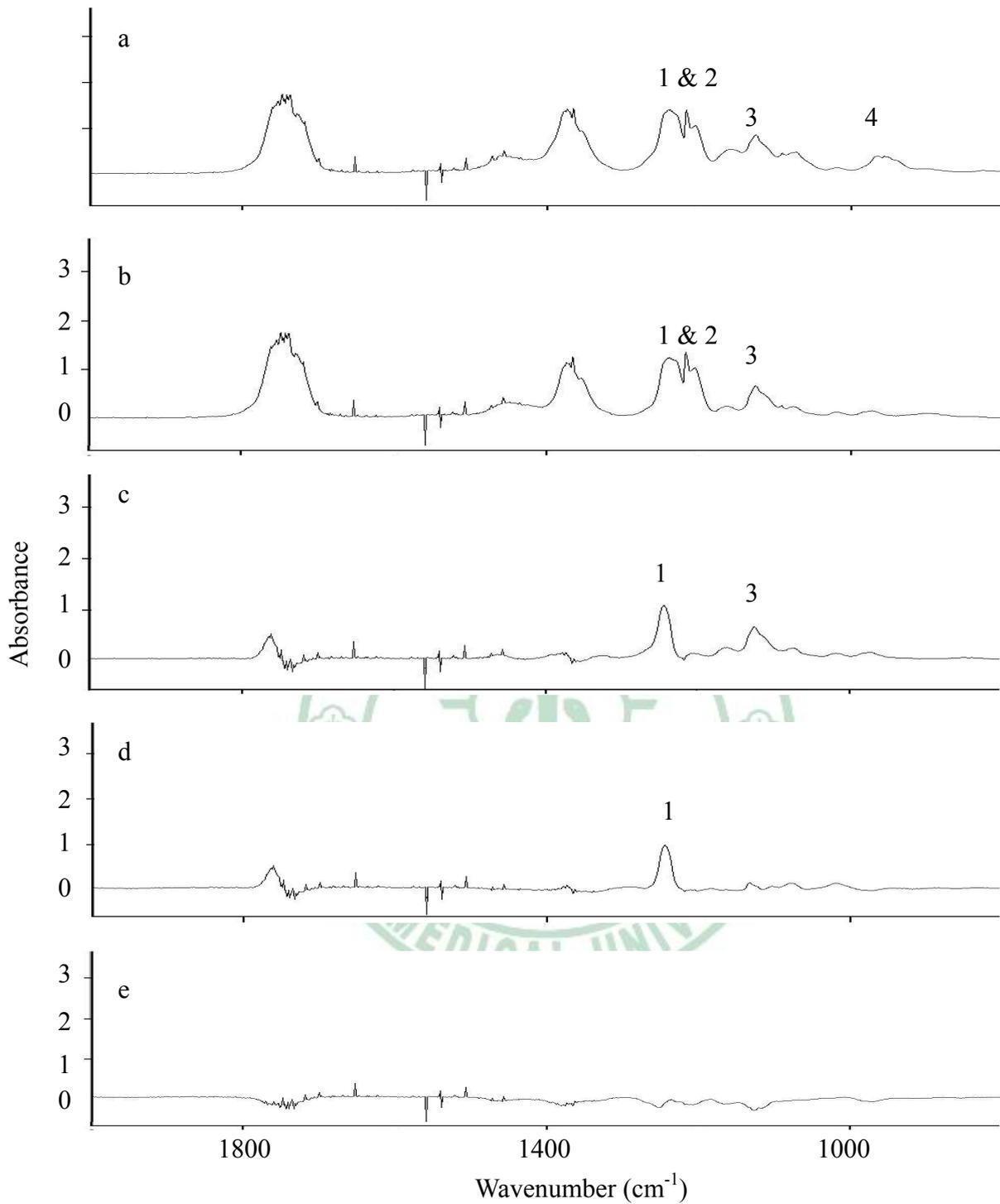


圖 4-1 定性方法之圖譜扣除(圖中 1, 2, 3, 4 分別為 PGMEA, ACE, PGME, IPA ; a, b, c, d, e 分別為四種物質吸收圖譜, 扣除 IPA, 扣除 IPA、ACE, 扣除 IPA、ACE 與 PGME, 扣除 IPA、ACE、PGME 與 PGMEA 後之圖譜)

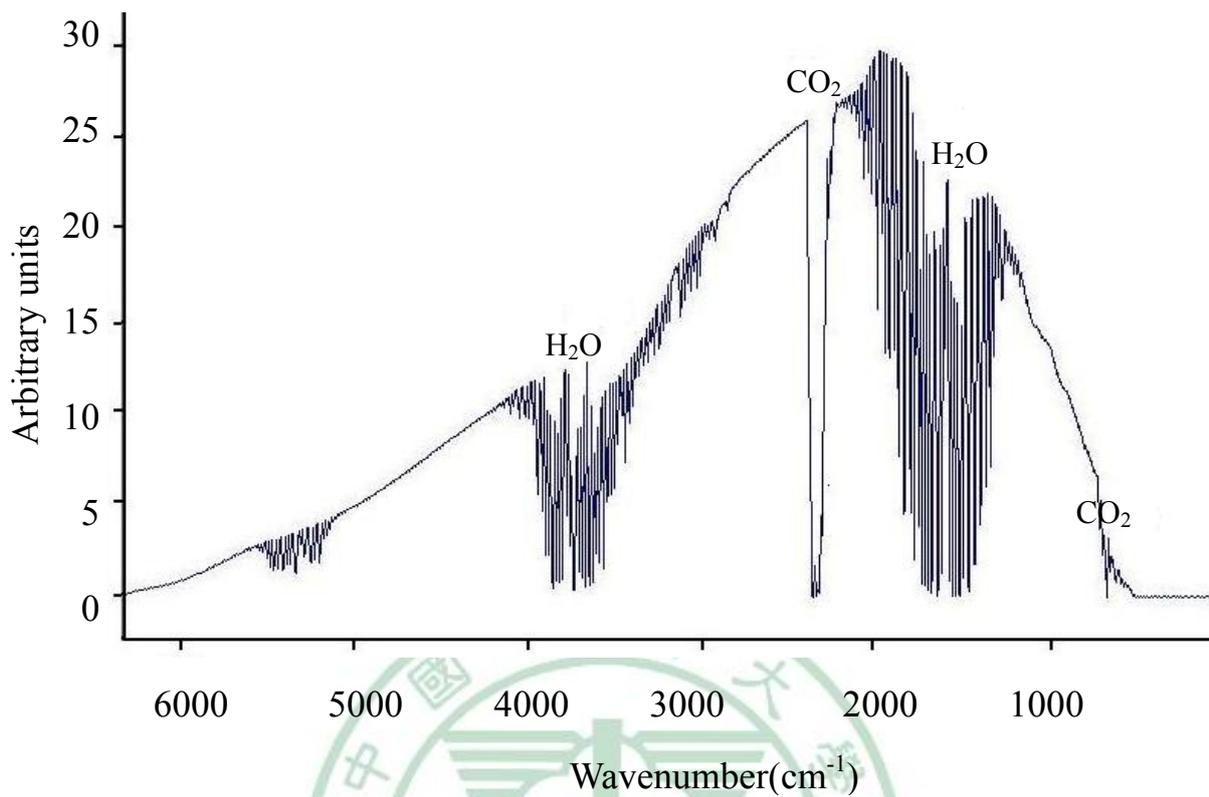


圖 4-2 水氣與二氧化碳之紅外光單光程圖譜

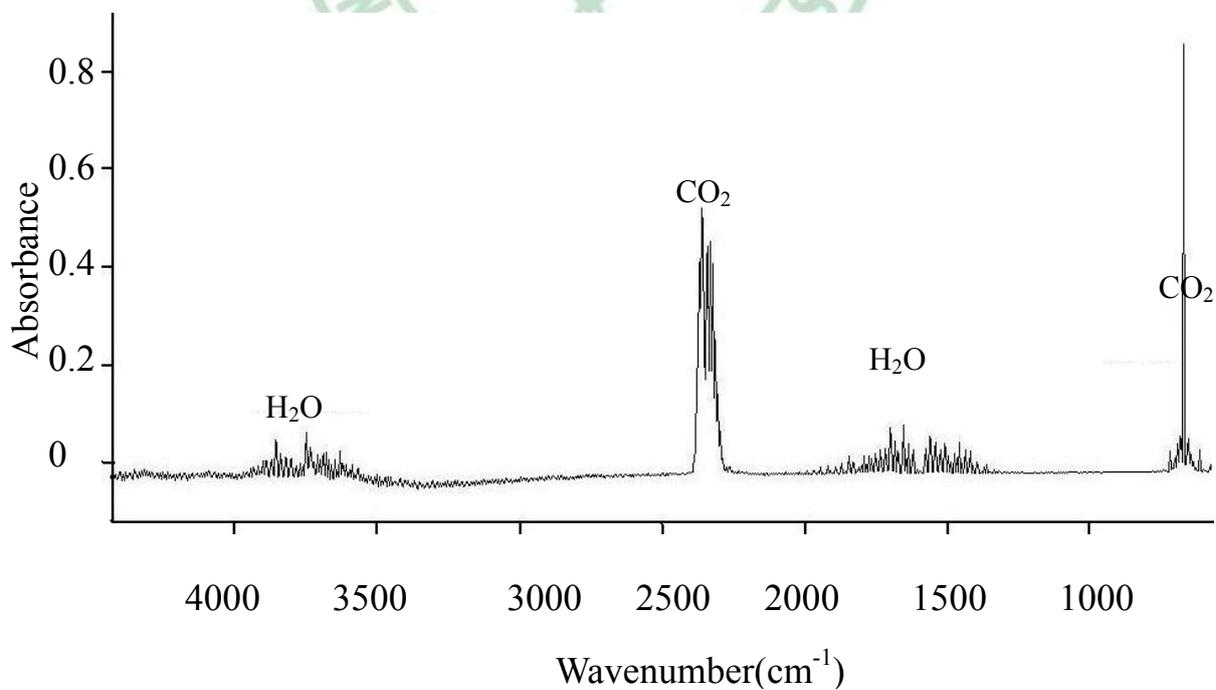


圖 4-3 水氣與二氧化碳之紅外光吸收圖譜

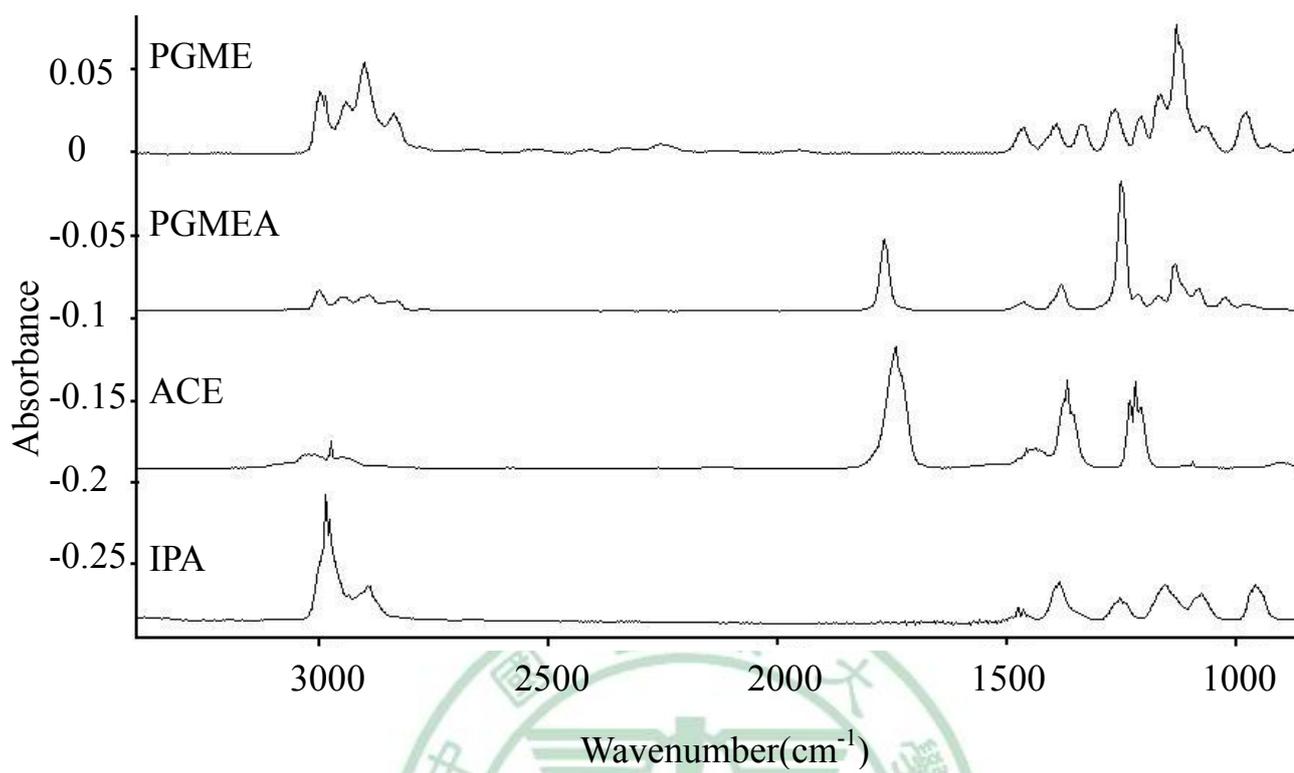


圖 4-4 四種化合物之吸收圖譜

第五章 結論與建議

本研究利用 FTIR 進行光電業與半導體業常見的四種揮發性有機物 PGMEA、ACE、PGME 與 IPA 分析方法之建立，並利用 ATD/GC/FID 進行結果之比對，總結本次研究結論如下：

一、利用 FTIR 與 ATD/GC/FID 進行同時量測，並將量測結果進行比對，研究結果顯示兩種分析方法沒有差異，即 FTIR 與 ATD/GC/FID 兩種量測方式有良好的一致性，另外，本研究中所使用之 FTIR 準確度介於 85-115%，精密度小於 3%，再現性良好；此研究結果表示在本研究中利用 FTIR 進行量測之方法具有可行性。

二、本研究中進行量測時抽氣泵之流速不會影響量測結果，在長時間的量測下四種化合物未有吸附之效應，而在本研究中藉由比爾定律的方式求得吸收係數，並証明了在本研究中使用 CLS 的方式可行。

三、空氣中之相對濕度達 60% 時，ACE 濃度在 0.91 ppm 以下時會對量測造成影響，而本研究中其他三種物質不會有影響。但在濃度為 10 ppm 時溼度對四種化合物皆未有量測時之差異。

四、本研究在實驗室中進行參數探討，濕度方面由於零級空氣產生系統所產生之標準氣體相對溼度為 $23 \pm 2\%$ ，而在室內之溼度約在 60%，

因此，本研究所進行之溼度測試僅至於相對溼度為 60%，故當作業現場之相對溼度高於 60%時，已得知 ACE 會有量測誤差而 PGMEA、ACE、PGME 則需再進一步進行探討。



參考文獻

1. 丙酮物質安全資料表。台北 勞工委員會勞工安全衛生研究所
2. 異丙醇物質安全資料表。台北 勞工委員會勞工安全衛生研究所
3. 洪益夫。熱脫附-氣相層析採樣分析揮發性有機化合物。勞工安全衛生季刊 1993;1(2):83-92。
4. 張振平。晶圓廠金屬蝕刻製程預防保養作業化學性危害評估與改善研究。國立台灣大學公共衛生學院環境衛生研究所博士論文，2000。
5. 張振平、黃逸孝、王守芄、林宜長。工業衛生上抽氣式霍式紅外光譜偵測儀分析方法之研究。勞工安全衛生研究季刊 2000;8(4):441-452。
6. 張世易。霍氏轉換紅外光譜儀在氣態化合物量測上的發展與應用。國立清華大學博士論文，1996。
7. 陳新友、莊凱安、彭永松、黃淑惠、曹永杰。運用開放式霍式紅外光遙測儀進行半導體產業環境意謂之調查研究。工業污染防治 2006;97:17-24。
8. 陳意瀟、張翼、詹文碩、楊永明、戴寶通。廢溶劑回收系統於 TFT-LCD 製造廠之應用。奈米通訊 2003;12:52-57。

9. 施慧中、鐘滢、余榮彬。半導體廠黃光區空氣中有機混存物分析方法。勞工安全衛生研究季刊。1996;4(2):111-122。
10. 楊廣苓、謝瑞豪、羅俊光、汪禧年。表面塗裝業混存有害物質熱脫附/氣相層析法研究。勞工安全衛生研究季刊，1996;4(4):27-40。
11. 葉銘鵬、吳榮泰、余榮彬。以氣相層析質譜儀偵測半導體廠作業環境空氣中有害物。勞工安全衛生研究季刊 1999;8(2):1-14。
12. 葉銘鵬、吳榮泰、余榮彬。應用霍式紅外光譜法調查半導體廠製程危害性氣體。勞工安全衛生研究季刊 1999;7(4):389-400。
13. Bacsik Z, Mink J, Keresztury G. FTIR Spectroscopy of the atmosphere. I. principles and methods. Applied spectroscopy reviews. 2004;39(3):295-363.
14. Bacsik Z., Komlósi V., Ollór T., Mink J. Comparison of open path and extractive long-path FTIR techniques in detection of air pollutants. Applied Spectrosc. Rev. 2006;41:77-97.
15. Boatman, R. J. International industry initiatives to improve the glycol ether health effects knowledge base. Toxicology Letters 2005;156:39-50.
16. Boeglin, ML, Wessels D, Henshel D. An investigation of the relationship between air emissions of volatile organic compounds and the incidence of cancer in Indiana counties. Environ. Res. 2006;100:242-254.
17. Brown CW, Lynch PF, Obremski RJ, Lavery DS. Matrix representations

and criteria for selecting analytical wavelengths for multicomponent spectroscopic analysis. *Anal Chem* 1982;54:1472-1479.

18. Cantul A, Pophal G, Hall S, Laush CT. A unique application of an extractive FTIR ambient air monitoring system for the simultaneous detection of multiple-ppb-level VOCs. *Applied Physics B Lasers and Optics* 1998;67: 493-496.
19. Chein HM, Chen TM. Emission characteristics of volatile organic compounds from semiconductor manufacturing. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 2008;53:1029-1036.
20. Esler, MB, Griffith, DWT, Wilson, SR, Steele, LP. Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 2. The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio of CO_2 . *Anal. Chem.* 2000; 72:216–221.
21. Grutter Michel. Emission Characteristics of volatile organic compounds from semiconductor manufacturing. *Air Waste Manag. Assoc* 2003;53:1029-1036.
22. James D. Ingle. Jr. and Stanley R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Prentice-Hall, 1988:P409
23. Lin YC, Chang FT. Optimizing operating parameters of a honeycomb zeolite rotor concentrator for processing TFT-LCD volatile organic compounds with competitive adsorption characteristics. *J Hazard Mater* 2009;164:517-526.
24. Lin YC, Chang FT, BH, Pei BS. Control of VOCs emissions by condenser pre-treatment in a semiconductor fab. *J Hazard Mater*

- 2005;120:9-14.
25. Lecimer B, Paar H, Sturm PJ. Measurement of VOCs in vehicle exhaust by extractive FTIR spectroscopy. *Process of SPIE* 2001;4169:432-439.
 26. Marshall TL, Chaffin CT, Hammaker RM, Fateley WG. Open-path FTIR atmospheric monitoring. *Environ. Sci. Technol* 1994;28(5):224A-232A.
 27. NIOSH Manual of Analytical Methods. USA. 2003.
 28. NIOSH Manual of Analytical Methods. USA. 2003.
 29. NIOSH standard method 1500. USA. 1984.
 30. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Principles of Instrumental Analysis. 4thed Thomson Learning, Inc., USA, 1997.
 31. USEPA. "Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared (FTIR) Spectroscopy" Method 320;1997
 32. Wu CH, Feng CT, Lo YS, Lin TY, Lo JG. Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS. *Chemosphere* 2004;56:71-80.
 33. Xiao HK, Levine SP, Nowak J, Puskar M, Spear RC. Analysis of organic vapors in the workplace by remote sensing Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J* 1993; 54(9): 545-556.