

國 立 臺 灣 師 範 大 學 化 學 系

碩 士 論 文

指導教授：林震煌 博士 (Cheng-Huang Lin)

阿達瑪轉換在氣相層析飛行時間質譜儀上的開發與研究

Development and Research of Hadamard Transform Gas
Chromatography/Time of Flight Mass Spectrometry

研究生：鄭 肇 強 (Chao-Chiang Cheng)

中華民國九十七年六月

謝 誌

雖然在師大研究所只待了兩年，但是我卻從這裡學習到許多技術。特別感謝有指導教授—林震煌老師這兩年辛苦的指導資質愚鈍的我，可以說是在求學生涯中最親近的老師了。老師待人親切，與研究生之間亦師亦友，時常給予研究上的指導與建議，對實驗常常事必躬親，讓學生被感貼心。本篇論文能夠順利完成，最感謝的便是老師。


感謝口試委員何佳安教授、呂家榮教授在百忙之中抽空參與口試審查，並不吝惜對本論文加以指導及建議，使得本論文趨於完善。

感謝實驗室學長姐志鑫、宏銘、盈盈、曼憬及雯雄對於新入研究室不熟的我，指導我適應實驗室生活，真的很感謝有你們陪伴。也感謝的學弟妹們薇雅、建宏、怡君、尚恬及怡珊的幫助，相處這一年來讓我碩二的生活感動。最感謝的是陪伴我兩年的同窗，傑仕、鉅逢、貞貞及蕭瑤與我面對實驗挑戰實驗感謝你們。

最後，謹以本論文獻給我摯愛的父母及兄弟們，感謝您們的支持與關心使得我能在一個無憂無慮的環境下順利完成學業。再次謝謝所有一路幫助我的每一位老師、同學、朋友及家人，感謝。

鄭 肇 強

九十八年七月十日



摘要

本研究嘗試使用脈衝紫外雷射(Nd:YAG, 266 nm) 為光源，以非共振式多光子離子化法(non-resonant multi-photon ionization)，配合阿達瑪轉換-氣相層析/飛行時間質譜儀(Hadamard transform-gas chromatography/time-of-flight mass spectrometer, HT-GC/TOFMS)，針對戴奧辛前驅物之一的對-二氯苯進行測量。本實驗首先使用脈衝分子束閥當作氣相層析/飛行時間質譜儀的介面，發現脈衝分子束閥的死腔體積(dead volume)過大，造成管柱層析分離效果不佳，不適合運用在聯結氣相層析/飛行時間質譜儀。之後將氣相層析儀用的分離毛細管(內徑 250 μm)直接放進飛行時間質譜儀的電極區內，並使雷射保持聚焦在出口端下游 $\sim 1\text{ mm}$ 之處。為了使真空度能保持在 10^{-5} torr 以下，毛細管出口端以高溫火焰燒結封口，再使用 2000 號的細砂紙，研磨開出直徑 50 μm 的出口，如此可得最佳效果。樣品的進樣方式則使用本研究開發的阿達瑪進樣器，藉由電腦以 LabVIEW 程式，控制進樣器按照阿達瑪序碼(Hadamard code)，依次將樣品注射到氣相層析儀的氣化室內。阿達瑪進樣器是由脈衝電磁閥所改裝，液態樣品的單一注射量可控制在 30 nL \sim 3 mL 之間。同日與異日的相對標準偏差值分別為 0.56 \sim 1.06% 及 0.92 \sim 1.67%，顯示該進樣器具有絕佳的穩定性。樣品經過雷射激發離子化後，利用箱車波形器設定閘寬(gate

width) 為 200 ns 後再連接到類比/數位轉換器，可以單獨擷取並記錄二氯苯的母離子峰訊號。實驗發現將濃度為 25.7 $\mu\text{g}/\text{次}$ 的對-二氯苯溶液以一次進樣的方式注射到 GC/TOFMS 中，僅能得到訊噪比值為 1.75 的離子峰 (1.5 mV)。相對於此，在相同條件之下，樣品以阿達瑪序列的方式，當 $n = 103$ 與 $n = 255$ 次時，編碼的層析圖譜經阿達瑪轉換後，訊噪比值分別是 7.10 與 11.58，提高 4.05 倍與 6.62 倍。阿達瑪序列 $n = 103$ 跟 $n = 255$ 的理論值為 5.12 跟 8.02 倍。

Abstract

The non-resonant multi-photon ionization (MPI) method was successfully coupled with a Hadamard transform-gas chromatography/time-of-flight mass spectrometer (HT-GC/TOFMS), for the first time. A well-known dioxin precursor, *para*-dichlorobenzene, and the fourth harmonic generation (FHG, 266 nm) of a Nd:YAG laser were employed as model sample and an ionization laser, respectively. The findings show that, when a commercially available pulsed supersonic valve (PSV) is utilized as the interface of GC and TOF-MS, the dead volume of the PSV is too large to create a link between the GC with TOF-MS. As a result, the GC chromatography data were not easily identified. A capillary-injector was developed to overcome this. Herein, a piece of a capillary (I.D. = 250 μm ; 50 cm in length) was sealed using a high temperature flame, and the sealed part was then polished until the diameter of the outlet reached approximately 50 μm . Following this, the capillary-injector was directly inserted into the electrode region of the TOF-MS, where the laser beam was focused at ~ 1 mm downstream of the capillary-injector. Using the capillary-injector, it was possible to maintain the vacuum of the TOF chamber below 10^{-5} torr during the GC-TOFMS experiments. On the other hand, a Hadamard-injector, modified from a regular pulse nozzle, was also developed for sample injection. On a portion of the tip of the Hadamard-injector, a piece of a capillary (I.D. = 50 μm ; 8 cm in length) was used for the introduction of the sample solution. The injection volume of the pressurized sample solution can be adjusted by changing the background pressure (nitrogen gas), the inner diameter of the capillary, the capillary length and the injection time. The Hadamard-injector can be controlled by a personal computer with the LabVIEW program through a PCI 6221 device, according to a series of Hadamard codes. The RSD (relative standard deviation) values of within-day and between-day were determined to 0.56 \sim 1.06% and 0.92 \sim 1.67%, respectively, indicating that the procedure is stable and reproducible. The sample injection time, volume and split-ratio were investigated in detail during the GC separation experiments. Under optimized conditions, when Hadamard matrices of 103 and 255 were used, the S/N (signal-to-noise) ratios of the signals for *para*-dichlorobenzene (25.7 μg /single-injection) were substantially improved to 4.1- and 6.6-fold, respectively, and quite

matched with those obtained by theory (5.1- and 8.0-fold). Compared to the single injection used in most GC/MS systems, the S/N ratios were substantially improved after inverse Hadamard transformation of the encoded chromatogram.

目 錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	IX
附錄.....	IX
第一章 緒論	
1-1 研究目的.....	01
1-2 分析物簡介：對-二氯苯.....	02
1-3 Nd:YAG 雷射簡介.....	04
第二章 研究方法及原理	
2-1 阿達瑪矩陣原理.....	07
2-1-1 矩陣(matrix)起源.....	08
2-1-2 阿達瑪轉換法.....	09
2-1-3 LabVIEW 操作程式	16
2-1-4 阿達瑪轉換提高 S/N 值的理論值.....	18
2-2 阿達瑪矩陣轉換在其他方面的應用.....	21
2-3 飛行時間質譜儀 (TOF-MS)	24
第三章 研究儀器和藥品	
3-1 實驗儀器.....	26
3-1-1 氣相層析雷射/電游離飛行時間質譜儀.....	26
3-1-2 氣相層析儀.....	26
3-1-3 界面.....	28
3-1-4 飛行時間質譜儀.....	29
3-1-5 資料處理.....	30

3-1-6 質量校正檢量線製作.....	31
3-1-7 儀器及週邊設備列表.....	32
3-2 實驗藥品列表.....	34

第四章 研究過程和結果討論

4-1 GC-EI-TOFMS.....	35
4-1-1 脈衝閥延遲時間 (delay time)	35
4-1-2 脈衝高速閥連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀.....	38
4-1-3 電磁閥.....	40
4-1-4 連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀.....	47
4-2 HT-GC-Laser-TOFMS.....	49
4-2-1 標準品之配製.....	49
4-2-2 進樣器的改進.....	50
4-2-3 阿達瑪進樣器的穩定性.....	54
4-2-4 調控飛行時間質譜儀的真空度.....	55
4-2-5 毛細管開孔孔徑在真空下噴出寬度.....	58
4-2-6 阿達瑪進樣的最佳條件設定.....	60
4-2-7 數據分析.....	61
4-2-7-1 校正儀器... ..	61
4-2-7-2 檢量曲線圖.....	62
4-2-8 阿達瑪進樣與理論值比較.....	63

第五章 結論和展望

5-1 最佳阿達瑪進樣條件方面.....	65
5-2 應用與展望.....	66
參考資料.....	67

圖目錄

圖 1-1 Nd:YAG 雷射的主要組成部分.....	05
圖 1-2 雷射內部機械構造圖.....	05
圖 2-1 阿達瑪 8 階矩陣.....	10
圖 2-2 8 階 H 矩陣轉成 7 階 S 矩陣.....	11
圖 2-3 7 階 S-matrix 轉換成 7 階 Cyclic S-matrix.....	12
圖 2-4 阿達瑪轉換的 LabVIEW 程式.....	17
圖 2-5 TOF-MS 原理示意圖.....	25
圖 3-1 本實驗室自組裝的飛行時間質譜儀裝置圖.....	29
圖 3-2 對-二氯苯標準品的蒸氣壓.....	30
圖 3-3 對-二氯苯的校正標準曲線圖.....	30
圖 4-1 二氯甲烷蒸氣壓質譜圖與各項參數設定.....	35
圖 4-2 使用脈衝高速閥所測得的延遲時間與訊號強度.....	36
圖 4-3 脈衝高速閥連接 GC-TOF-MS 測得質譜圖.....	38
圖 4-4 進樣器的儀器裝置簡圖.....	40
圖 4-5 使用電磁閥（一）所測得的延遲時間與訊號強度.....	41
圖 4-6 使用電磁閥（二）所測得的延遲時間與訊號強度.....	42
圖 4-7 使用電磁閥（三）所測得的延遲時間與訊號強度.....	44
圖 4-8 使用電磁閥（四）所測得的延遲時間與訊號強度.....	45

圖 4-9 使用電磁閥(四)連接 GC-TOF-MS 測得質譜圖.....	47
圖 4-10 已發表過的阿達瑪進樣器簡圖.....	49
圖 4-11 新式阿達瑪進樣器簡圖.....	50
圖 4-12 控制電磁閥開關驅動器內部線路圖.....	51
圖 4-13 阿達瑪進樣器次數對進樣量作圖.....	53
圖 4-14 使用乙炔氧焰燒結毛細管之後的尖端.....	54
圖 4-15 2000 號優質砂質磨擦過後毛細管之後的頭部圖.....	55
圖 4-16 毛細管孔洞開孔大小，影響解析度的好壞.....	56
圖 4-17 (a) 裝置放大示意圖 (b) 毛細管進入在 TOF/MS 的可量測有效偵測寬度圖.....	58
圖 4-18 對-二氯苯的母離子峰訊號.....	60
圖 4-19 濃度對訊號強度作圖.....	61
圖 4-20 (a) 阿達瑪進樣進行 n = 103 次之後的原始圖檔。(b) 為轉檔之後圖譜 (c) 為阿達瑪單點進樣的圖譜.....	63

表目錄

表 1-1 為 Nd:YAG 的一些特性資料.....	06
表 2-1 阿達瑪進樣次數與訊噪比理論值得比較.....	20
表 3-1 注射技術的比較.....	26
表 4-1 脈衝高速閥與電磁閥的各項數值比較.....	43

附錄

附錄(一)脈衝高速閥連接飛行時間質譜儀的儀器配置圖.....	70
附錄(二)脈衝高速閥連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀的儀器配置圖.....	71
附錄(三)擷取示波器上訊號的 LabVIEW 程式.....	72
附錄(四)電磁閥連接飛行時間質譜儀的儀器配置圖.....	74
附錄(五)使用 LabVIEW 程式來調控延遲時間.....	75
附錄(六)電磁閥連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀的儀器配置圖.....	76
附錄(七)阿達瑪進樣器連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀的儀器配置圖.....	77
附錄(八)使用 LabVIEW 程式來擷取箱車波形器所積分的訊號.....	78
附錄(九)進樣阿達瑪序列 255 次之後的原始圖檔與轉檔之後的圖檔.....	79



第一章 緒論


1-1 研究目的

在分析化學中，降低偵測極限（limit of detection, LOD）是科學家一直在努力的目標。許多研究中都將目標放在如何提高儀器本身偵測極限的靈敏度，但是也會到達儀器本身無法突破的物理偵測極限。所以我們希望藉由數學的運算來提高偵測的靈敏度及解析度。本實驗以阿達瑪矩陣轉換（Hadamard Transform）的方式來提高的氣象層析雷射飛行時間質譜儀的靈敏度。

本實驗的研究目的：

本研究嘗試使用脈衝紫外雷射（Nd:YAG, 266 nm）為光源，以非共振式多光子離子化法（non-resonant multi-photon ionization），配合阿達瑪轉換-氣相層析/飛行時間式質譜儀（Hadamard transform-gas chromatography/time-of-flight mass spectrometer, HT-GC/TOFMS），針對戴奧辛前驅物之一的對-二氯苯[1,2]進行測量，並找出最適合實驗的條件與方法。再藉由阿達瑪矩陣作數學上的運算轉換來提高訊噪比值增加偵測靈敏度。

1-2 分析物簡介



對-二氯苯通常稱為 *para*-DCB 或是 ρ -DCB。也可稱為 paramoth， ρ -DCB 常用來製造樟腦丸 (mothball) [3-9]。在室溫下，對-二氯苯為強烈樟腦丸氣味的白色固體。當對-二氯苯暴露於空氣中，會慢慢的由固體揮發為氣體，所釋放出的氣體可做除臭劑及殺蟲劑。大部分釋放在環境中的對-二氯苯呈氣態，不易燃燒。當對-二氯苯在空氣中的濃度達到 0.18 ppm 及水中的濃度達到 0.011 ppm 時，大多數的人即可聞到它的存在。

對-二氯苯並不會自然產生，而是化學工廠在製造家用品及其他化學物質（如：合成樹脂）時所產生。大部分的對-二氯苯以驅蟲劑及除臭劑的方式進入環境中。是因為對-二氯苯很容易揮發，所以幾乎產生的對-二氯苯都被釋放到空氣中。大多數的對-二氯苯經由製造或使用它的工廠排放到空氣中，少部分則被排放到土壤及水中。只有很少的對-二氯苯是因為有害廢棄物棄置場進入環境中。對-二氯苯在釋放到空氣中後大約一個月的時間即可分解成無害的物質。

對-二氯苯不易溶解於水，進入水體的對-二氯苯會很快的揮發到空氣中。如果對-二氯苯被釋放到地下水，可能被傳送到地表水。有一部份的對-二氯苯可能會黏附在土壤或底泥中，但這一點目前仍不能確定。土壤中的對-二氯苯不易被土壤中的微生物分解。植物和魚

類都會吸收對-二氯苯並造成生物累積。

人體的對-二氯苯主要是由於吸入含有它的家用產品所產生的氣體，例如樟腦丸及廁所除臭劑。在一些家庭或公共廁所中，對-二氯苯的濃度介於 0.29 到 272 ppb 之間。室外的對-二氯苯濃度則明顯較低，都市中的濃度介於 0.02 至 20 ppb 之間。即使是在有害廢棄物棄置場附近地區的空氣中濃度也不高，僅介於 0.03 至 4.25 ppb 之間。

當物質由工廠或桶裝、瓶裝等容器釋放到環境中，未必就因此而導致人體暴露。只有當你接觸到它時，才會暴露到對-二氯苯。暴露的方式可能經由呼吸、攝取含有對-二氯苯的食物或飲料，或經由皮膚接觸到。

即使暴露到像對-二氯苯之類的物質，仍有許多因素決定是否會引起有害的健康效應，及影響健康效應的方式和嚴重性。這些因素包括劑量的多寡、暴露期間的長短、暴露的途徑或過程（呼吸、食入、飲用或皮膚接觸等）。

對二氯苯可能令人中毒和患上貧血，損害肝臟及腎臟，嚴重的還可能致癌。對二氯苯能引起人體中毒症狀，如倦怠、頭暈、頭痛和腹瀉等。

1-3 Nd : YAG 雷射簡介

Nd : YAG 雷射為固態雷射的一種，使用的晶體是摻釷離子的 $Y_3Al_5O_{12}$ (yttrium aluminum garnet crystal, YAG) 結晶。摻釷鎂鋁石榴石的英文全名為：Neodymium doped yttrium Aluminum Garnet。化學式為 $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$ ，簡化為 $Nd^{3+} : YAG$ 。在不添加摻釷時，晶體為無色透明；添加摻釷後，晶體呈淡粉紫色。

$Nd^{3+} : YAG$ 雷射誕生於 1965 年，發展迅速，現已廣泛運用在工業、國防、醫學等各種研究領域中，成為固體雷射中最受人矚目的一種。

$Nd^{3+} : YAG$ 雷射發射 $1.06 \mu m$ 近紅外雷射光。 $Nd : YAG$ 晶體的最大優點在於它的熱導率高及它的震盪閾值對溫度的不敏感性，因此可以連續的跟高重複率的脈衝運轉。

運轉方式，連續運轉就是不對雷射加任何調制，如 Q-SWITCH、倍頻等。 Nd -YAG 雷射的主要組成簡圖如圖 1-1 所示，有光學泵浦(Xe 閃光燈)；雷射棒(內含 Nd -YAG 晶體)；聚光燈：把光泵浦發出的光聚焦到雷射棒中去，促使 Nd -YAG 產生雷射；共振腔(resonant optical cavity)：使誘導發射的光信號多次反覆沿著一定方向通過雷射棒，使之獲得雪崩式的放大而得以克服腔內各種損耗形成震盪；水冷系統及電源。

Nd^{3+} : YAG 雷射所發射的 $1.06 \mu\text{m}$ 近紅外雷射光，經由例如：
 KDP (KH_2PO_4)、BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) 等非線性光學結晶，進行倍頻轉
 換後，可以產生倍頻輻射波長可為 532 nm 、 355 nm 、 266 nm ，可以
 依照研究需求選擇不同波長進行的實驗。圖 1-2 為雷射內部的機械構
 造。表 1-1 為 Nd:YAG 的一些特性資料。

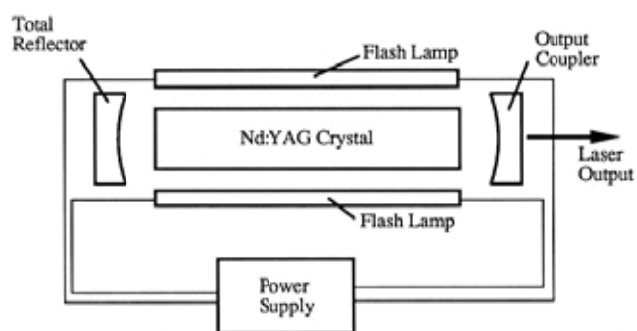


圖 1-1 Nd:YAG 雷射的主要組成部分

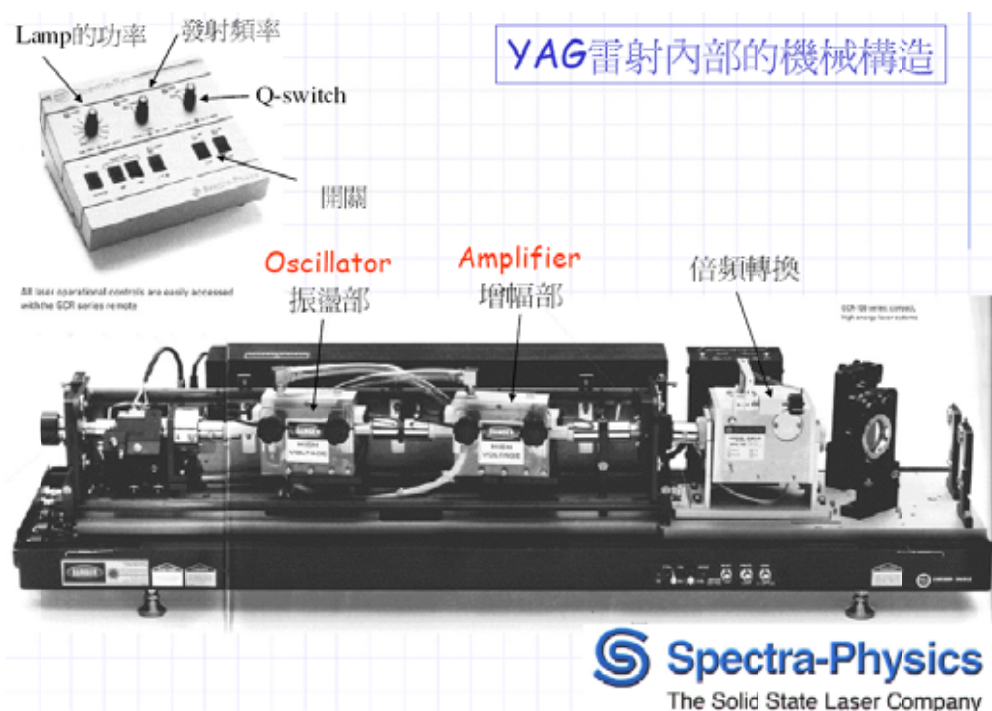


圖 1-2 雷射內部機械構造圖

Nd : YAG 雷射特性

Chemical formula	$Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$
Color	Light purple-blue
Type of crystal	Cubic , isotropic
Atomic % Nd	1.0
Laser wavelength	1.064 μm
Peak emission cross-section	$2.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$
Fluorescence lifetime at 25°C	230 μs
Density	4.56 g/cm^3
Refractive index at 1.0 μm	1.82
Melting point	1970 °C

表 1-1 為 Nd:YAG 的一些特性資料

第二章 研究方法及原理

2-1 阿達瑪矩陣原理

阿達瑪矩陣是一個方陣，每個元素都是由+1 或-1 所形成的正交矩陣。而此種矩陣的起源是在西元 1867 年，由英國數學家 James Joseph Sylvester 提出一個的 n 階的正交矩陣，其元素為+1 或-1 且滿足條件 (1)。而且它的轉置矩陣等於它的反矩陣[10]。

$$H_n H_n^T = H_n^T H_n = nI_n \quad (1)$$

H_n^T 為 H_n 的轉置矩陣且 I_n 為 n 階的單位矩陣。

他舉了三個例子分別如下

$$\begin{aligned}
 H_1 &= \begin{pmatrix} + \end{pmatrix} \\
 H_2 &= \begin{pmatrix} + & + \\ + & - \end{pmatrix} \\
 H_4 &= \begin{pmatrix} + & + & + & + \\ + & - & + & - \\ + & + & - & - \\ + & - & - & + \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

西元 1893 年，法國數學家阿達瑪 (Jacques Salomon Hadamard) 發表了一篇論文，從最大行列式值的觀點來研究這類的正交矩陣，並在論文中證明如果一個 n 階實數矩陣 A 的所有元素的絕對值皆小於或等於 1，那麼 A 的行列式的絕對值將會小於或等於 $n^{\frac{n}{2}}$ [11]。



2-1-1 矩陣起源

矩陣的概念是從行列式的概念而來，用來表達一個線性方程組的簡單記法而出現。

1848 年，英國數學家 Sylvester 首先創造出 matrix 一詞。矩陣是一個矩形的數學方陣。一個方陣可看作兩個向量空間的線性變陣，故矩陣理論可當作線性代數的一個分枝。

1855 年，英國數學家 Cayley 發表一系列研究矩陣理論的文章，並定義了如矩陣相等、零矩陣、單位矩陣、矩陣的和、矩陣的乘積、矩陣的逆、轉置矩陣、對稱矩陣等。故一般認為他是矩陣理論的創始人。

1925 年，Heisenberg 利用矩陣在量子力學上產生革命性的影響，讓人們明白矩陣具有這麼強大的功能。

至今，矩陣的簡易定義如下：

令 m 與 n 為正整數，一個大小 (size) 或「階數 order」為 $m \times n$ 的矩陣是一個數字 A_{ij} 的有序集合 (ordered set) 其中 $1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n$,

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{m1} & A_{m2} & \cdots & A_{mn} \end{pmatrix}$$

形式如下：

矩陣內的數字 A_{ij} 稱為「第 i 列（橫）、第 j 行（直）」的「矩陣元素（matrix element）」，若 $m = n$ 則 A 稱為「方陣（square matrix）」。


2-1-2 阿達瑪轉換法

阿達瑪轉換在本實驗中指的是以阿達瑪矩陣編碼所得層析圖數據加以運算出另一組層析圖數據，而在本實驗中此組數據將會較原本數據的訊噪比值來得好。

阿達瑪矩陣皆是 $n \times n$ 階的矩陣，且 n 為 2^k 階的矩陣，其中 k 為非負整數。且根據 Sylvester 所提出的例子，利用以上定義，我們可以給出 $n = 1$ 、 $n = 2$ 及 $n = 4$ 的矩陣：

$$H_1 = \begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix} \quad H_2 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad H_4 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

接下來便是延伸其定義，在 Sylvester 提出來的定義中，其提及第一行和第一列的元素都是 $+1$ ，其他各行各列的元素都是一半 $+1$ ，一半 -1 。根據此一定義，所延伸出 H_8 的阿達瑪矩陣如圖 2-1:



$$\mathbf{H}_8 = \begin{array}{c}
 \begin{array}{cc}
 \text{A} & \text{B}
 \end{array} \\
 \left(\begin{array}{cccc|cccc}
 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\
 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\
 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\
 \hline
 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\
 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\
 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\
 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1
 \end{array} \right) \\
 \begin{array}{cc}
 \text{C} & \text{D}
 \end{array}
 \end{array}$$

圖 2-1、阿達瑪 8 階矩陣

觀察到 $H=8$ 的矩陣，圖 2-1 上的 A、B、C 矩陣與 $H=4$ 的矩陣相同，而 D 矩陣則是將 1 改為 -1 ， -1 改為 1。因此可以此類推更高階的 H 矩陣，所以可得知阿達瑪矩陣的階數皆會是 4 的倍數（除了 1 及 2 以外），也就是符合 2^n ($n=0, 1, 2, 3, \dots$) 階。舉例來說，符合阿達瑪矩陣的階數為 1、2、4、8、16、32... 等。再來是將 8 階的 H 矩陣轉為 7 階的 S 矩陣 (Simplex matrix)，方法是去除掉第一行及第一列的 1 變成為 G 矩陣，之後將 -1 改為 1，1 改為 0，即成為 7 階的 S 矩陣，如圖 2-2。由以上敘述可知，S 矩陣的階數應為 2^n-1 階。

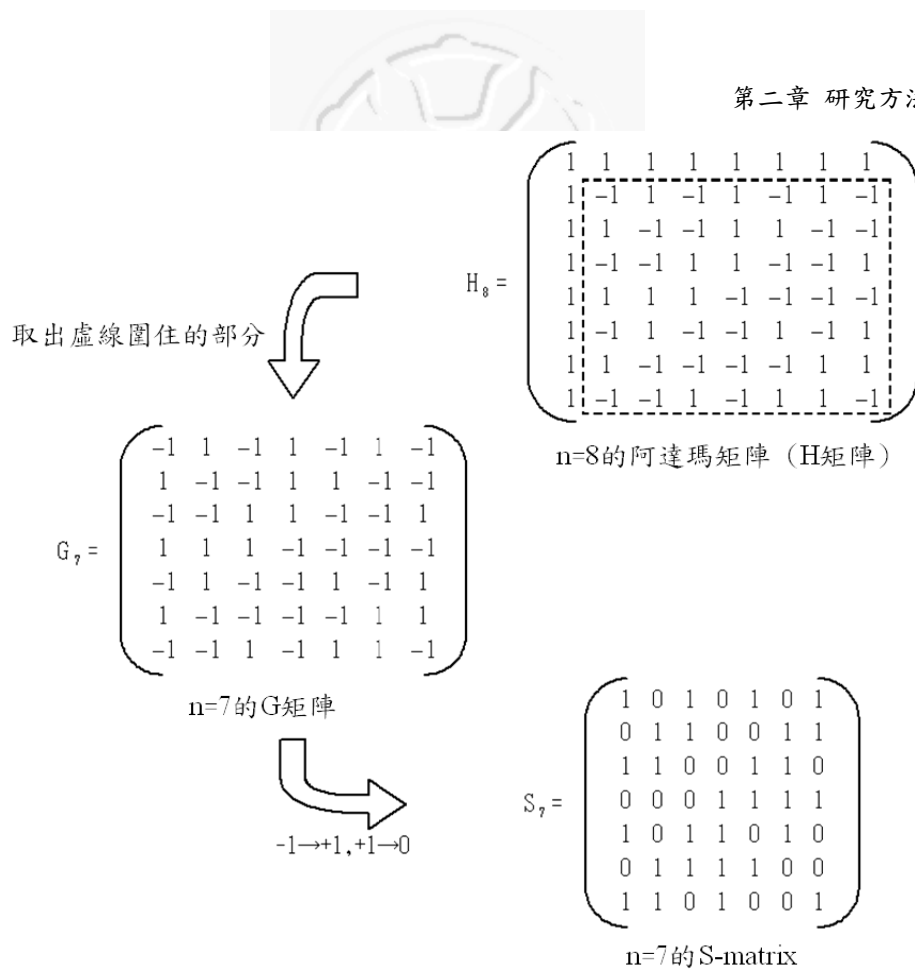


圖 2-2、8 階 H 矩陣轉成 7 階 S 矩陣

接下來將 S-matrix 轉為 Cyclic S-matrix 的反矩陣。為的是簡化此矩陣型式，使其便於製造往後的光柵[12]。

當得到 $n = 7$ 的 S 矩陣後，利用二次剩餘法 (quadratic residue) 將 S 矩陣轉換為 Cyclic S 矩陣。二次剩餘法說明如下，以 $n = 7$ 的 S 矩陣為例：

取得 $a_1, a_2, a_3, \dots, a_{(n-1)/2}$ ，由於 $n = 7$ 代入 $(n-1)/2$ ，得 3

因此此數列有 a_1, a_2, a_3

相對應的平方值為 1, 4, 9

a_n 則為相對應平方值除以 7 的餘數

可得 $a_1 = 1, a_2 = 4, a_3 = 2$

S_i 為符合上述餘數的為 1，其他為 0

i 的數值從 0 到 6

得到 $i = 0\ 1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6$

$$S_i = 1\ 1\ 1\ 0\ 1\ 0\ 0$$

得到 S_i 的值後，再將 S_i 的值變成矩陣。第一列是 S_i 的值，得到第二列以後的方法是依序將每一列往左移一位，而最左邊數值則移到最右邊，便可得到 Cyclic S-matrix 又稱 Left circulant matrix，如圖 2-3。

$$S_7 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad n = 7 \text{ 的 } S\text{-矩陣}$$

二次餘數法
Quadratic Residue

$$S_7 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad 7\text{次Cyclic } S\text{-矩陣}$$

圖 2-3、7 階 S-matrix 轉換成 7 階 Cyclic S-matrix

之後代入阿達瑪轉換公式如下：

$$[\eta] = [S] \times [C] \quad (2)$$

$[\eta]$ ：觀察到層析圖所組成的數據

$[S]$ ：Cyclic S-matrix $(n-1) \times (n-1)$ 的矩陣

$[C]$ ：轉換後所求得矩陣

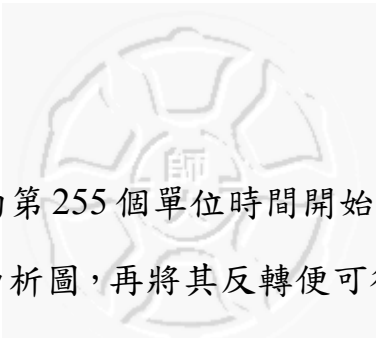
由於目標為 $[C]$ ，故將(2)轉為以下等式(3)，即左右兩邊各乘上 $[S]$ 的反矩陣 $[S]^{-1}$

$$[C] = [S]^{-1} \times [\eta] \quad (3)$$

由(3)知，需求得 $[S]$ 的反矩陣 $[S]^{-1}$ 。由於 S-matrix 中所有元素的絕對值為 1，因此將 $[S]$ 乘上 $2/(n+1)$ ，以及將 0 用 -1 取代，即可求得如下，7 次 S-matrix 的反矩陣[13-14]。

$$S_7^{-1} = \frac{2}{n+1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

將求得的 $[S]^{-1}$ 代入(2)，以 7 次阿達瑪進樣為例，公式如下：



從層析圖一開始的第 255 個單位時間開始取數據至 509 個數據代入上式得到轉換後的層析圖，再將其反轉便可得到滯留時間一致的層析圖。而需反轉的原因則在於 Cyclic S-matrix 中下一行的序列是向左移上一行所得序列，但實驗紀錄層析圖時卻是從左到右收集數據，故將其反轉便可得到與原本層析圖相當的滯留時間。由於計算方式相當繁雜，因此以 LabVIEW 這個圖形化程式協助計算。

2-1-3 LabVIEW 操作程式

LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) 是由美商國家儀器 (National Instruments, Austin, Texas, USA) 所開發的圖形化程式 (Graphical Language, G-language) 編譯平臺。發明者為傑夫考度斯基 (Jeff Kodosky)，程式最初於 1986 年在蘋果電腦上發表。LabVIEW 率先引入了特別的虛擬儀表 (Virtual Instrumentation) 之概念，使用者可透過人機介面 (Front panel) 直接控制自行開發之儀器。

此外 LabVIEW 提供的函式庫包含：訊號擷取、訊號分析、機器視覺、數值運算、邏輯運算、聲音振動分析、資料儲存... 等。目前可支援 Windows, UNIX, Linux, Mac OS 等作業系統。

由於 LabVIEW 特殊的圖形程式簡單易懂的開發介面，縮短了開發原型 (Proto-type) 的速度以及方便日後的軟體維護，因此逐漸受到系統開發及研究人員的喜愛。目前廣泛的被應用於工業自動化之領域上。此外，LabVIEW 通訊介面方面支援：GPIB, USB, IEEE1394, MODBUS, SERIAL, PARALLEL, IRDA, TCP, UDP, Bluetooth, .NET, ActiveX, SMTP... 等介面。LabVIEW 8.X 之版本中引入了物件導向之程式設計概念，使 LabVIEW 更接近一個完整的程式語言。

在本實驗阿達瑪的轉換中，LabVIEW 除了可幫助控制進樣外，在後續龐大的數據處理也提供相當大的幫助。如圖 2-4，第一步先將已運算好的 Cyclic S-matrix 序列取出，由於 Cyclic S-matrix 序列並非矩陣形式，故需先將其轉變為矩陣形式。第二步則是將 Cyclic S-matrix

序列轉換成矩陣。第三步是將實驗層析圖數據取出。第四步是從實驗數據中取出 n 到 $(2n-1)$ 個訊號。第五步是將矩陣與第四步所取出的數據以多重數列形式相乘。第六步是乘上 $2/(n+1)$ 。第七步則是將得到的數列反轉。

經由以上的步驟，便可到本實驗的層析圖數據了。

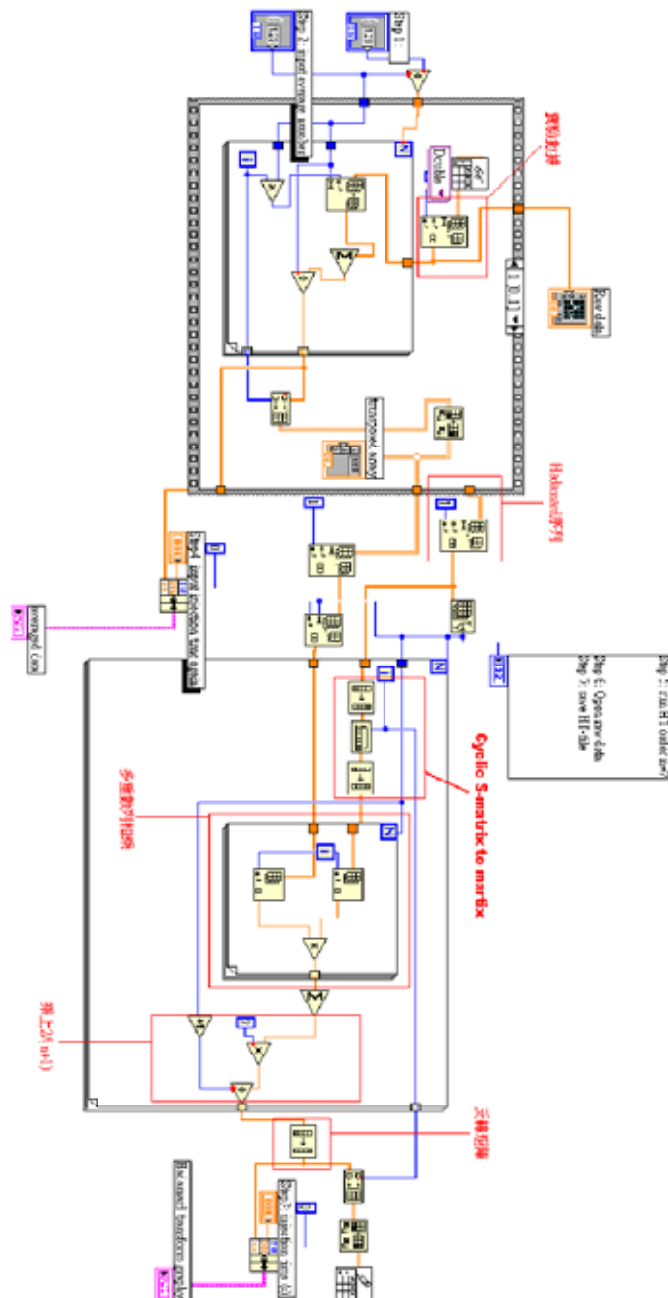


圖 2-4、阿達瑪轉換的 LabVIEW 程式

2-1-4 阿達瑪轉換提高訊噪比值的理論值

證明阿達瑪轉換可以提高訊噪比值的理論值，可以用秤重實驗的例子來加以說明[16-17]。假設當以一天秤秤物體重量時，其標準偏差為 e (error)，而且此 e 與天秤物的總重量無關，不同次測量的 e' 也與天秤上秤物的總重量無關。則會得到如下期望值 E [18-19]：

$$E\{e\} = 0$$

$$E\{ee'\} = 0 \quad (\text{偏差的總平均為零})$$

$$E\{e^2\} = \sigma^2 \quad (\text{平方和為最小值})$$

在 1951 年，Fellgett 指出若以分開秤重的方式秤物時，則有機會減少其誤差，所以這個發現又稱為 Fellgett advantage [20]。例如以等臂天平秤四個物件時，其真實重量分別為 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ ，而秤重的觀察值 η 為放置於左邊所有物件的總重扣掉右邊所有物件的總重再加上標準偏差 e ，對其作四次測量。測量方式如下：

$$\eta_1 = \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 + \Psi_4 + e_1,$$

$$\eta_2 = \Psi_1 - \Psi_2 + \Psi_3 - \Psi_4 + e_2,$$

$$\eta_3 = \Psi_1 + \Psi_2 - \Psi_3 - \Psi_4 + e_3, \quad (4)$$

$$\eta_4 = \Psi_1 - \Psi_2 - \Psi_3 + \Psi_4 + e_4.$$

$$\Psi'_1 = \frac{1}{4}(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4) = \Psi_1 + \frac{1}{4}(e_1 + e_2 + e_3 + e_4)$$

Ψ'_1 表示 Ψ_1 的估計值。所以 Mean square error 為以下：

$$E\{(\Psi'_i - \Psi_i)^2\} = E\left\{\frac{1}{16}(e_1 + e_2 + e_3 + e_4)^2\right\} = E\left\{\frac{1}{4}e^2\right\} = \frac{1}{4}\sigma^2$$

($i=1\sim 4$)

而以彈簧式天平秤重時，若以下列測量方式：

$$\begin{aligned}
 \eta_1 &= \Psi_2 + \Psi_3 + \Psi_4 + e_1, \\
 \eta_2 &= \Psi_1 + \Psi_2 \quad + e_2, \\
 \eta_3 &= \Psi_1 \quad + \Psi_3 \quad + e_3, \\
 \eta_4 &= \Psi_1 \quad + \Psi_4 + e_4.
 \end{aligned} \tag{5}$$

則 Mean square error 為以下：

$$E\{(\Psi'_1 - \Psi_1)^2\} = \frac{4}{9} \sigma^2$$

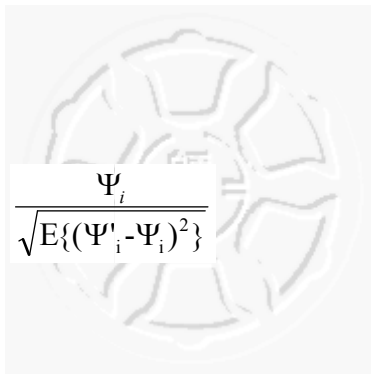
$$E\{(\Psi'_2 - \Psi_2)^2\} = E\{(\Psi'_3 - \Psi_3)^2\} = E\{(\Psi'_4 - \Psi_4)^2\} = \frac{7}{9} \sigma^2$$

由上可知當分開秤重時，可有效減少誤差，相對於訊噪比值則是減少雜訊。而(4)若以矩陣表示相當於阿達瑪矩陣，(5)則相當於S矩陣，表示方法如下。

$$W = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{Hadamard matrix})$$

$$W = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{S-matrix})$$

而計算提昇訊噪比值的方式則是以下列等式計算：



$$\frac{\Psi_i}{\sqrt{E\{(\Psi'_i - \Psi_i)^2\}}}$$

所以當代入上式計算提昇的訊噪比值則等於 $\sqrt{\frac{9}{7}} = 1.1339$ ，即可提升約 1.14 倍。而在提高訊噪比值的理論值上，理論值的公式如下 [21-22]：

$$\frac{(n+1)}{2n^{1/2}}$$

相對於上方的秤重實驗，搭配 2-1-2 章節所提到的將 H 矩陣轉為 S 矩陣需要將第一行及第一列刪除，所以只剩 3 階矩陣，因此取 $n = 3$ ，代入上式可得提升理論值等於 1.1547，可提升約 1.15 倍。故此公式可表示提升的訊噪比值。且當 n 值極大時，提高的訊噪比理論值接近 $\sqrt{n}/2$ 。當轉換不同次數時，便會有以下不同的提高訊噪比理論值。(見表 2-1)

轉換次數 (n)	訊噪比理論值
7	1.50
103	5.12
255	8.02
511	11.32

表 2-1 阿達瑪進樣次數與訊噪比理論值得比較

2-1-4 阿達瑪矩陣轉換在其他方面的應用

在阿達瑪矩陣轉換的應用上，除了應用在分析化學這塊領域外，還有在其他領域也有廣泛的應用。而最常見的便是在於影像編碼及解碼上。

在 1970 年代，Smit 證實在氣相色層分析法中可以利用假隨機二進制進樣 (pseudo-random binary sequence, PRBS) 將樣品注入氣相層析的管柱中，此種方法若結合色層分析可有效降低偵測極限[23]。近年來，阿達瑪轉換技術便被應用在相當多的化學領域中，包括了飛行式時間質譜儀 (Time-of-flight mass spectrometry) [24-27]，拉曼 (Raman) [28-29]，螢光呈像 (fluorescence imaging) [30-32]，離子遷移式光譜儀 (ion mobility spectrometry) [33-34]，核磁共振 (NMR) [35-36] 以及毛細管電泳 (capillary electrophoretic) [37-42]...等。

過去在 GC 的研究上，相對於其他分析技術是來得少的。自 1979 年起，便有幾篇互相關 (cross-correlation) 應用在氣相層析上的研究被發表[43-46]。互相關指的是用來表示兩個訊號之間相似性的一個度量，通常通過與已知訊號比較用於尋找未知訊號中的特性。互相關與阿達瑪轉換 (HT) 相似，同樣也是提高 S/N 值的一種技術。Kaljuarand 及 Smit 在 2005 年重新討論了互相關及阿達瑪轉換這兩種非傳統偵測方法[47]。同年，Kaljuarand 以理論計算的方式計算出若利用 PRBS 的方式進樣，應可得到相對應的訊號，但並未進行實驗[48]。

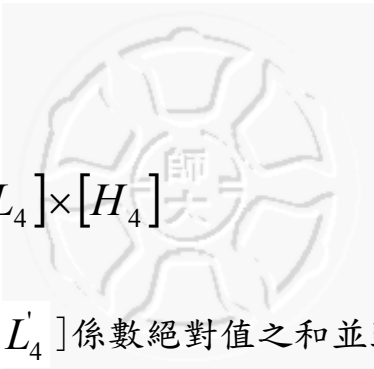
在工業實驗中，如果考慮的因子數非常多，而真正可能會影響產品特性值的因子只有少數幾個，若採用完全因子設計或部份因子設計

來配置實驗，會造成龐大實驗成本的浪費，統計學上便可應用阿達瑪矩陣轉換成的S矩陣，計算可能會影響產品特性值的因子[49]。

在影像編碼上，最普遍的應用在影像格式的編碼。常見的影像格式有 MPEG、AVI、3gp、RM、MP3 等等。MPEG 是 Moving Picture Experts Group 的縮寫。MPEG 基本原理是使用多張 JPEG 圖像檔，經過壓縮後依照編排的順序連續顯示在顯示器上，以人類的眼力速度來看，畫面就像是連續的影像效果，JPEG 圖像檔是將影像以破壞性壓縮，而且無法還原將影像壓縮，所以在影像上多少會失真，因為 JPEG 圖像檔支援全彩，且多數影像軟體也支援，所以 MPEG 編碼大為被採用。而 MPEG 的發展史可追溯到 1992 年的 MPEG-1，其應用在 VCD 上。1994 年發展的 MPEG-2 則是當今 DVD 的影視通用格式。而最新的 MPEG-4 則保留了 MPEG-2 的壓縮比例，以最大的壓縮比例獲得最優質的圖像，常應用在 PMP 產品、數位相機等。MPEG-4 分成了 16 個部分，H. 264 則是 MPEG-4 的第 10 部分，而這種編碼技術也被稱為 AVC，即高級視頻編碼 (Advanced Video Coding)。阿達瑪矩陣轉換則多被用來計算 SATD (一種視頻殘差信號大小的衡量)。而 H. 264 正是使用 4 階和 8 階阿達瑪變換來計算 SATD，其變換矩陣如下：

$$H_4 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad H_8 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

當計算 4×4 階 $[L_4]$ 的 SATD 時，先使用下面的方法進行二維的阿達瑪變換：


$$[L'_4] = [H_4] \times [L_4] \times [H_4]$$

然後計算所有 $[L'_4]$ 係數絕對值之和並歸一化。同樣的，當計算 8×8 階的 SATD 時，先使用下面的方法進行二維的阿達瑪變換：

$$[L'_8] = [H_8] \times [L_8] \times [H_8]$$

然後計算所有 $[L'_8]$ 係數絕對值之和並歸一化。

2-3 飛行時間質譜儀 (TOF-MS)

飛行時間質譜儀 (Time of Flight Mass Spectrometry, TOF-MS) 在 1946 年由 Steohen 所提出，之後在儀器與實驗上確實可以達到分離的效果。之後於 1955 年由 Wiley 與 McLaren 設計出雙重電廠加速與石間延遲聚焦改善解析度的技術後[50]，TOF-MS 正是進入可以運用於分析的階段。

飛行時間管(Time-of-Flight,TOF)，運用在 GC 當質量分析器(mass analyzer)有幾項優點。第一、理論上飛行管沒有偵測質量上限的限制，因此可以分析的質量範圍比 GC-MS 的質量範圍來的廣大。第二、節省樣品的分析時間，因為飛行管的離子導入效率高，分析時間短，因此可以在脈衝寬極短(Short Pulses)的雷射光照射後可立即取得完整質譜圖。

飛行時間是直譜儀偵測原理：當中性的元或分子被瞬間游離成離子後，這些質量不同的離子會得到相同的電位，電位能會轉換成離子的動能 (kinetic energy)，這些被加速的離子飛行通過漂移管 (Drift Tube)，約 1 m 的零場區域，此區域沒有任何電廠作用，之後到達離子偵測器 (microchannel plate, MCP)，當離子進入通道撞及管壁後，會有數個電子溢出，溢出的電子又在通道內反覆撞擊，最後經第二片 MCP 通道所產生的電子是相當可觀的，在經由底部金屬片承接此大量的電子後，產生一電流經轉換後，輸送至示波器上，則圖譜因而產生。圖 2-5 即為 TOF-MS 原理示意圖。

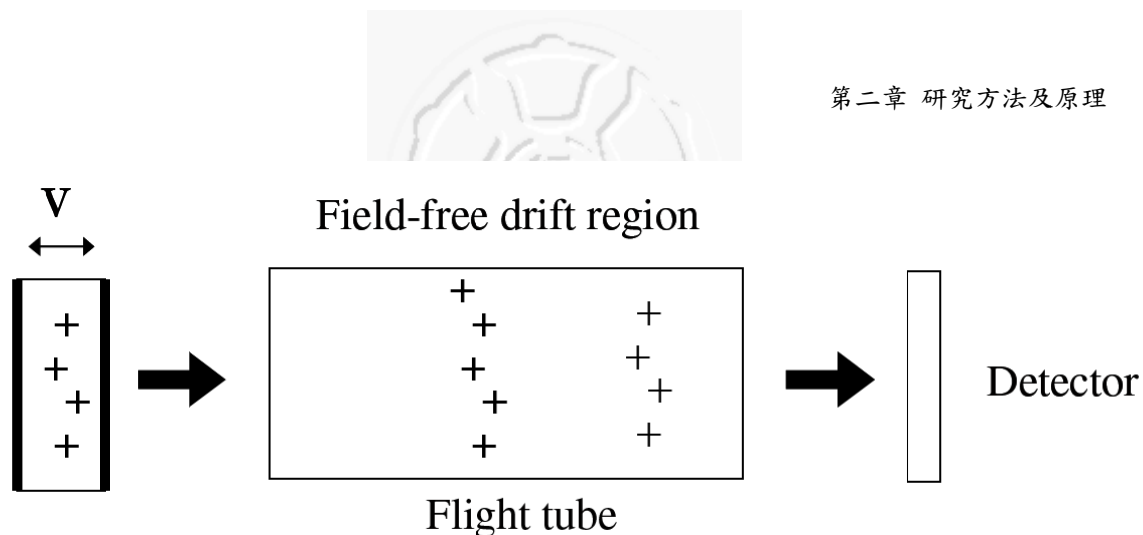


圖 2-5 TOF-MS 原理示意圖

利用離子加速後進入飛行管到達偵測器所需飛行時間的差異來分離不同質量的離子，對均具+1 價電荷的離子而言，質量輕的離子飛行速度快，飛行時間 (flight time) 較短，質量重的離子速度慢則飛行時間較長。

由於飛行距離 (L) 是已知的定數，精確記錄離子的飛行時間 (t)，即可得到離子的速度 ($v = L/t$)。而離子的動能 E 也是已知的定數，從 $E = \frac{1}{2}mv^2$ 即可得到離子的質量。關係式如下：

$$zeE = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{L}{t}\right)^2 \qquad \frac{m}{z} = 2eE\left(\frac{t}{L}\right)^2$$

可以看到荷質比 (m/z) 與飛行時間的平方成正比，因此各離子會依其 m/z 的不同，在飛行管中會有不同的飛行時間，而分別到偵測器進而被偵測出來。

第三章 儀器和藥品

3-1 實驗儀器

3-1-1 氣相層析雷射/電游離飛行時間質譜儀

氣相層析飛行時間質譜儀(GC-TOF/MS)是由「氣相層析儀(Gas Chromatography, GC)」串聯「飛行時間質譜儀(Time of flight Mass spectrometry, MS)」所構成，兩者由一「界面(Interface)」加以連結。

3-1-2 氣相層析儀

氣相層析(Gas Chromatography)是色層分析法的一種，廣泛應用於揮發性與半揮發性有機化合物的檢測。原理是待測物成分在流動相的推送下，因與固定相中的物質極性與溶解度等特性的不同，因此分析物會產生不同的移動速率進而分離。近年來因為毛細管管柱的高解析度、高靈敏度，並且能分析含有低濃度成份的複雜樣品，因此對於微量化學的鑑定以及微量環境的分析上有顯著的貢獻。

氣相層析儀可分成二個部分：(一) 注入端、(二) 分離系統：

(一) 注入端

樣品以 GC 專用注射針注入汽化室，樣品在汽化室中因為高溫汽化或自然揮發汽化。而在汽化室有三種常見的注入系統：1. 分流 (split)、2. 不分流 (splitless)、3. 管端注射 (on-column)，其特性與優缺點如表 3-1。

	分流 (split)	不分流 (splitless)	管端 (on-column)
適用範圍	主要成分	微量與主要成分	微量與主要成分
精確度	不良	好	極佳
注入溫度 (°C)	250~320	200~280	注入器未加熱
可測最高濃度	決定於分流比	50 ng / 分析物	100 ng / 分析物
優點	控制節流比率防止管柱過渡負荷。	對微量樣品的定量較分流方式準確。	1. 能分析熱不穩定樣品。 2. 精準度與準確度佳。 3. 直接定量。
缺點	1. 分流時樣品會散失。 2. 瞬間揮發。 3. 間接定量。 4. 微量分析效果不佳。	1. 瞬間揮發。 2. 樣品需藉由溶劑效應或加以濃縮。	1. 未揮發性物質會累積在管柱前端。 2. 部分溶劑會傷害管柱。

表 3-1 注射技術的比較

(二) 分離系統

分離的機制是因為流動相與固定相交互作用下的結果。一般而言氣相層析中所使用的流動相必須是不易與固定相和樣品作用的鈍性氣體，如 H₂、He、N₂、Ar 及 N₂ 等。而流動相的控制方式可分成固定壓力與固定流速的方式，視實驗條件來取決。

3-1-3 界面 (Interface)

氣相層析質譜儀操作的環境是在 700~3500 mbar，而質譜儀的操作環境是在高真空 (1×10^{-5} torr)，因此界面就扮演著能移除大部分來自氣相層析儀的載流氣體並且將待測物導入質譜儀的任務。

界面直接與飛行時間質譜儀的離子源相連結，優點在於管柱所層析分離出的物質直接到達離子源離化並沒有樣品的散失，可避免波峰變寬。但由於直接進入高真空離子源的影響解析度會降低，且置換管柱時必須先將飛行時間質譜儀洩真空。

3-1-4 飛行時間質譜儀

圖 3-1 為本實驗室自組裝的飛行時間質譜儀裝置圖。使用的直線型飛行管(Linear TOF)夠自 R.M. Jordan Corporation(Grass Valley, CA, USA), 飛行管長度為 1.3 米, 使用兩顆分子渦輪幫浦(turbo molecular pump)以及兩顆真空幫浦(rotary pump), 確保飛行管至少維持在 1.5×10^{-5} torr 中。

待測物進入質譜儀時先將待測物以電子、離子、分子或光子撞擊, 經過此離子化步驟可將其轉化成帶電荷的狀態被分析。最常見的離子化方式: 電子衝擊式離化法(Electron Impact, EI)、化學離化法(Chemical Ionization, CI)。本儀器使用雷射離化法(Laser-enhanced Ionization)。

雷射光源為 Nd:YAG Laser 的第四倍頻波 266 nm (Fourth Harmonic Generation; FHG), 使用雷射的 Q-switch 作為 trigger 的來源, 雷射光經過數個反射鏡的反射後, 最後經由透鏡 ($f = 20$ cm) 聚焦, 此透鏡放置在可微調的 Translation stage, 經調整在最佳位置後, 將光源聚焦導入 GC-Laser-TOF/MS 的游離區。

3-1-5 資料處理

本實驗高壓電源施加的電場分別是：加速電場（acceleration voltage）為 $V_1 = 1450\text{ V}$ 、 $V_2 = 1300\text{ V}$ ，與 XY 平面電場（ion extraction grid voltage） $V_{XY} = 200\text{ V}$ ，游離的離子經過電場加速及偏移後，等速飛行通過飛行管，並撞擊在離子偵測器（微通道片，microchannel plate）上。質譜儀所得到的資料，在經由數位數波器（LeCroy 9350A digital oscilloscope, 500 MHz）的觀察，選擇要觀察的訊號譜峰，由訊號積分儀（boxcar averages and gated integrators）進行訊號譜峰積分處理，最後在經由 LabVIEW 軟體做訊號擷取。



圖 3-1 為本實驗室自組裝的飛行時間質譜儀裝置圖

3-1-6 質量校正檢量線製作

已知質量與飛行時間的平方成正比，圖 3-2 即為所要偵測對-二氯苯標準品的蒸氣壓，使用雷射波長為 266 nm，所打出來的斷裂峰及飛行的距離的圖譜。圖 3-2 為已知 m/z 所做出對-二氯苯的校正標準曲線圖，可得一方程式 $t^2 = a\left(\frac{m}{z}\right) + b$ 。

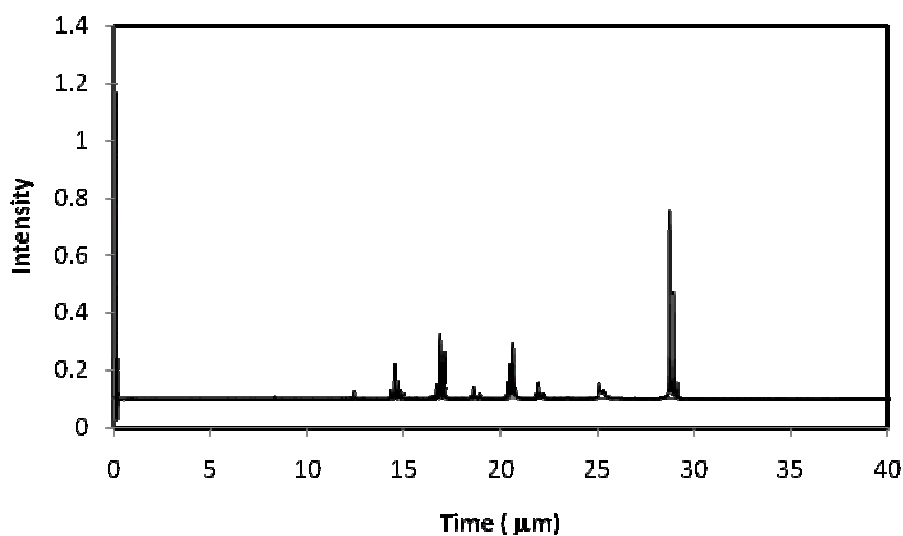


圖 3-2 對-二氯苯標準品的蒸氣壓

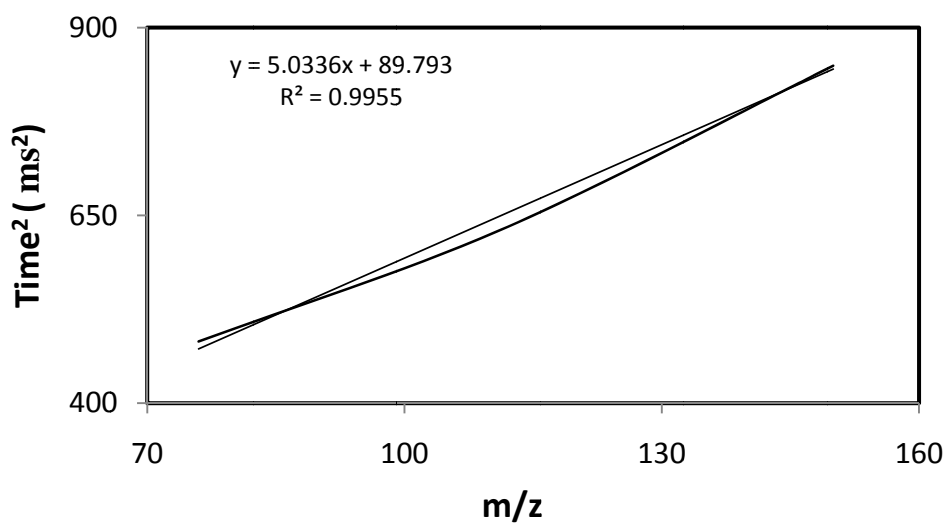


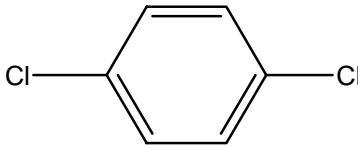
圖 3-3 對-二氯苯的校正標準曲線圖

3-1-7 儀器及週邊設備列表

名稱	型號	製造廠商	示意圖或規格
氣相層析儀	GC 5890 Hewlett-Packard	Avondale, PA	
飛行管 (Flight tube)	Modified Wilet-McLaren design (R.M. Jordan Co., Grass Valley, Ca)	-----	Flight distance : 1.3 m MS resolution : ~650
Nd:YAG Laser	Spectra-Physics	Model: GCR-170	
Oscilloscope 數位式波器	Lecroy	Model : 9350A 500MHz	
訊號積分儀	Model SR-250	Stanford Research Systems	
氣相層析 毛細管柱	DB-5MS	Angilent Technologies	I.D. = 250 μ m. Length = 30 m.
加熱器	HT-720	NEWLAB	
高純度 氦氣	-----	豐明氣體公司	純度 99.99 %
GC 注射針	# 5182-3499	Agilent Technologies	10 μ L

進樣毛細管	FS, Undeactivated 160-2650 (2644)	J&W Scientific, California	I.D. = 50 μ m O.D. = 360 μ m.
陶瓷套圈	# 5062-3508	Agilent Technologies	0.4 mm 85% / 15% Precond Vespel / Graphite
電磁閥	VX2110	SMC	For air 0~15 MPa
直流電源 供應器	LOKO-3050	廣華電子	In put: AC 110V or 220V \pm 10% Out put: DC 0~50V 可調式
超音波 震盪器	DG-1	MINI	100/110 V 50 W, 50/60 Hz operating frequency 43 kHz
微量吸量器	research micropipet	Eppendorf	1000-100 μ L 100-10 μ L 10-0.5 μ L
高速離心機	Micro Centrifuge SD mode	Serial no : 026702	speed : 6000 rpm/min /1.5 mL
震盪混合器	FN-4S	FINEPCR	Range : 4 mm Speed : 0~3000 rpm
泡沫式 流量計	0101-0113	Hewlett-packard	1-10-100 mL
微量天平	ER-120A	AND	max : 120 g d=0.1 mg
電腦	自組	-----	Windows XP

3-2 實驗藥品列表

類別	藥名	來源	化學式	結構式
分析物	1,4-dichlorobenzen	Aldrich	$C_6H_4Cl_2$	
	dichloromethane	Aldrich	CH_2Cl_2	
溶劑	Acetonitrile (ACN)	J.T.Baker	CH_3CN	

第四章 研究過程和結果討論

4-1 GC-EI-TOFMS

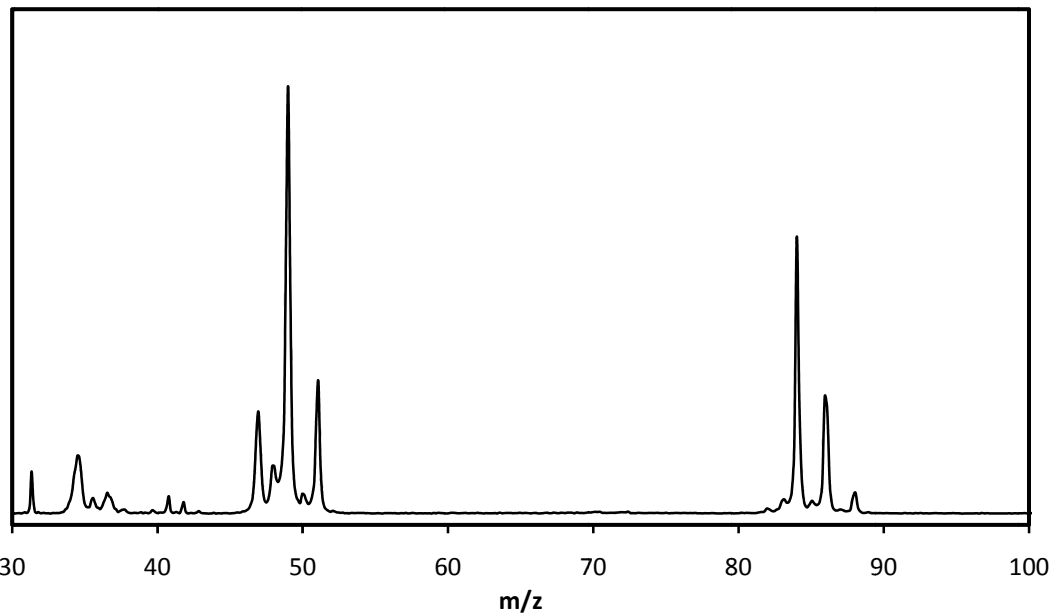
在阿達瑪轉換—氣相層析儀／飛行時間式質譜儀中由於界面（Interface）是連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀重要的一部分。因此，連接此界面是實驗很重要的一環。

運用兩種脈衝閥連接此界面，分別是脈衝高速閥（pulse supersonic valve, PSV）與電磁閥（electromagnetic valve），藉由脈衝閥的瞬間累積大量噴發來提高訊號強度。

4-1-1 脈衝閥延遲時間（delay time）

延遲時間是樣品從閥門打開到游離所需的飛行時間，藉由樣品的訊號確認最佳延遲時間，當母離子峰訊號最大時有最佳延遲時間。所使用的樣品為對-二氯甲烷。圖 4-1 為對-二氯苯的質譜圖，使用脈衝高速閥連接飛行時間質譜儀，與各項實驗參數設定，後續脈衝高速閥或電磁閥連接氣相層析儀／飛行時間質譜儀的參數設定為此設定。附錄（一）為脈衝高速閥連接飛行時間質譜儀的接線配置圖。利用脈衝高速閥為基準來做比較，作為電磁閥是否可當作用來連結氣相層析儀與飛行時間質譜儀的界面。圖 4-2 為脈衝高速閥的延遲時間圖。取母離子峰最強訊號（ $m/z = 47$ ）對延遲時間做圖。脈衝高速閥在真空

4×10^{-6} torr 中最佳延遲時間為 $400 \mu\text{s}$ ，其母離子峰 ($m/z = 47$) 訊號強度為 600 mV 以上。



樣品：1,4-dichloromethane (室溫)

脈衝頻率：10 Hz

加速電壓： $VA_1 / VA_2 = +1550 \text{ V} / +1400 \text{ V}$

偏向板電壓 (V_{xy2}) / 聚焦鏡電壓 (V_F) = $+45 \text{ V} / +699 \text{ V}$

微通道板偵測器電壓：- 2900 V (0.436 mA)

電子槍：E. Energy = $+46 \text{ eV}$; Focus = $+50 \text{ V}$; Emission = 1.4 mA

真空：脈衝高速閥-關 / 開 = $1.2 \times 10^{-6} \text{ torr} / 1.0 \times 10^{-5} \text{ torr}$

解析度 = 550~600

圖 4-1 對-二氯甲烷在脈衝高速閥連接飛行時間質譜儀為實驗裝置的蒸氣壓質譜圖與實驗各項參數設定。

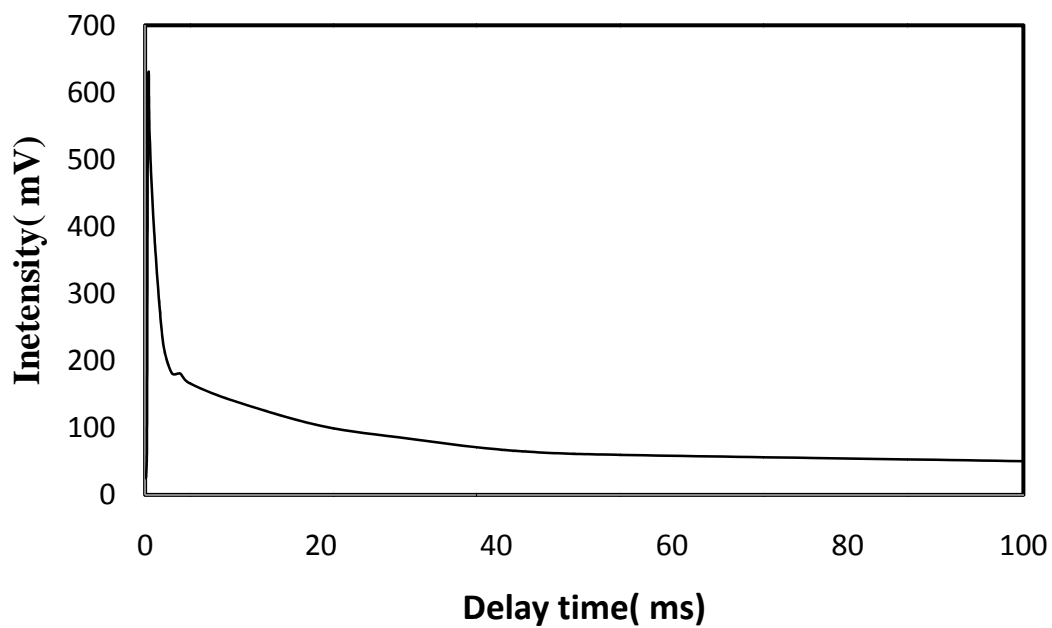


圖 4-2 脈衝高速閥的延遲時間對母離子峰訊號的關係圖。閥口開啟到游離端，當延遲時間為 $400 \mu\text{s}$ 有最佳母離子峰訊號強度，以脈衝高速閥連接飛行時間質譜儀為實驗裝置。

4-1-2 脈衝高速閥連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀

脈衝高速閥雖然有良好的訊號強度，但是在當作連接氣象層析儀與飛行時間質譜儀的界面時，有很大的問題就是死腔體積 (dead volume)。儀器連接配線為附錄(二)，各項儀器參數設定同脈衝高速閥連接飛行時間質譜儀，並且使用附錄(三)的 LabVIEW 程式擷取訊號。圖 4-3 為氣相層析儀與飛行時間質譜儀連接使用脈衝高速閥當作界面所得到的層析圖譜，圖中第一個波峰為一開始溶劑氣體堆積在脈衝高速閥腔體內，中間凹下去是將脈衝高速閥腔體內的溶劑氣體去除，雖然圖譜訊號有往下掉，但是在之後又因為氣相層析管柱的氣體一直在進樣，使得溶劑氣體又堆積在脈衝高速閥腔體內使得死腔體積的情形無法改善，因此脈衝高速閥無法運用在氣象層析儀與飛行時間質譜儀的界面上。

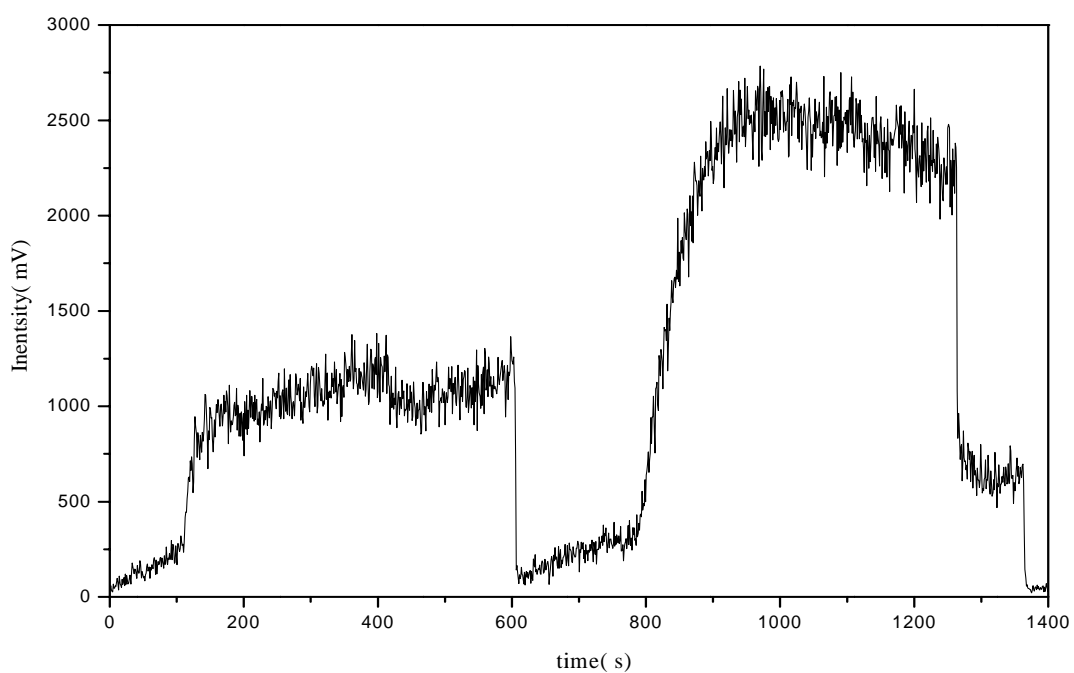


圖 4-3 以脈衝高速閥連接氣相層析儀／飛行時間質譜儀為裝置得到圖譜，第一個波峰為溶劑氣體的訊號，中間的波谷為清除脈衝高速閥腔體內的氣體，之後溶劑氣體又堆積在腔體內產生第二個波峰。

4-1-3 電磁閥

電磁閥改進脈衝高速閥無法大量進樣跟死腔體積過大。圖 4-4 為改進後的電磁閥圖，縮小脈衝高速閥裡面可容納的體積。儀器配置圖為附錄（四），使用附錄（五）LabVIEW 程式，首先脈衝訊號進入 NI 卡（PCI-6221）的 PFI3 通道，調整脈衝訊號的時間差，經由 NI 卡（PCI-6221）的 ctr1 與 ctr0 通道輸送電磁閥與 high voltage pluser 脈衝訊號，再利用 LeCroy 程式存取示波器訊號。首先測試每種電磁閥的最佳延遲時間相對母離子峰訊號。分別有以下幾種進樣器：電磁閥（一），出口端未連接毛細管直接將樣品送到游離區，出口端開口大小 0.4 mm。圖 4-5 為電磁閥（一）所測試出來的延遲時間與相對於訊號強度；電磁閥（二）出口端未連接毛細管直接將樣品送到游離區，出口端開口大小 0.6 mm。圖 4-6 為電磁閥（二）所測試出來的延遲時間相對於訊號強度。

從表 4-1 發現電磁閥（一）、（二）訊號強度都沒有脈衝高速閥的一半，是否因為洞口太大噴發的位子不夠集中在游離端，因此在電磁閥前端加入毛細管使其延長到距離游離端 1 cm 處進行噴發，分別使用 250 μm 跟 530 μm 內徑的毛細管，為電磁閥（三）（四）。圖 4-7 為電磁閥（三）在前端加入內徑為 250 μm 毛細管，在距離游離端 1 cm 處噴發，得到延遲時間對母離子峰訊號的關係圖。圖 4-8 為電磁閥（四）

在前端加入內徑為 530 μm 毛細管，在距離游離端 1 cm 處噴發，得到延遲時間對母離子峰訊號的關係圖。

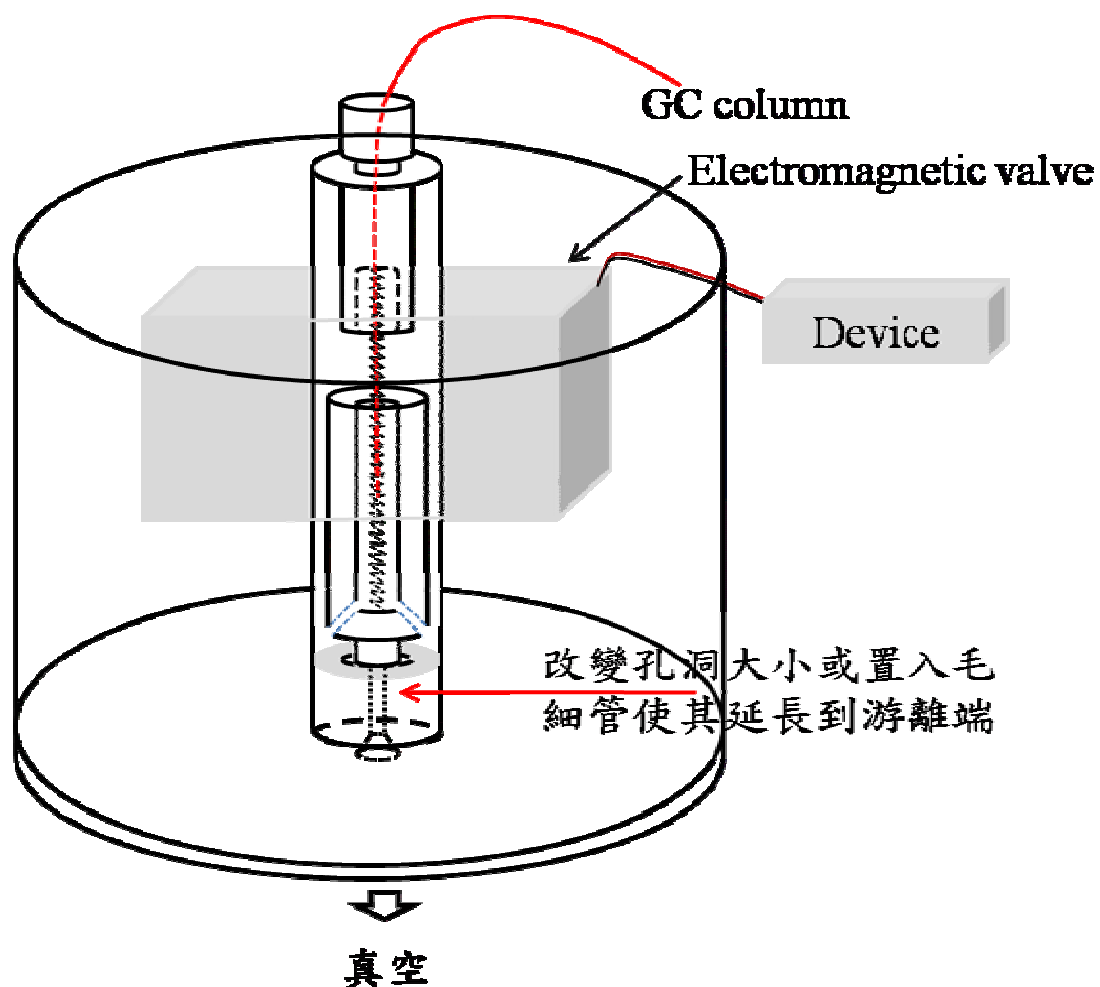


圖 4-4 進樣器的儀器裝置簡圖

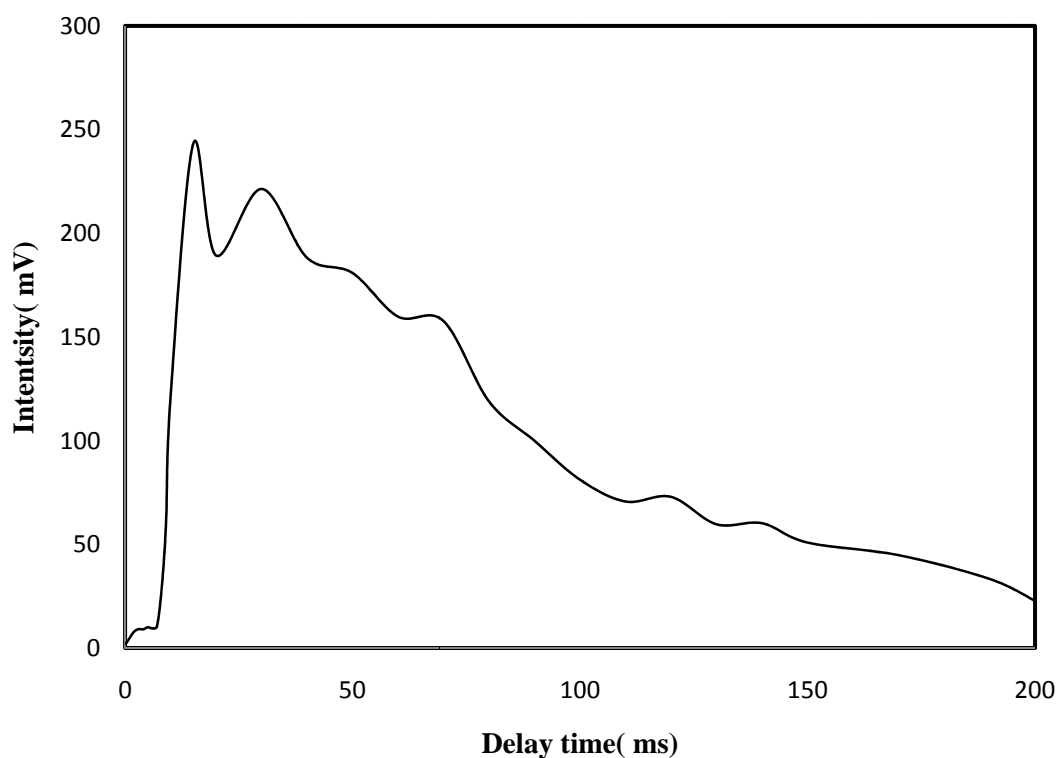


圖 4-5 電磁閥（一）的延遲時間對母離子峰訊號的關係圖。閥口開啟到游離端，當延遲時間為 15 ms 有最佳母離子峰訊號強度，以電磁閥（一）連接飛行時間質譜儀為實驗裝置。

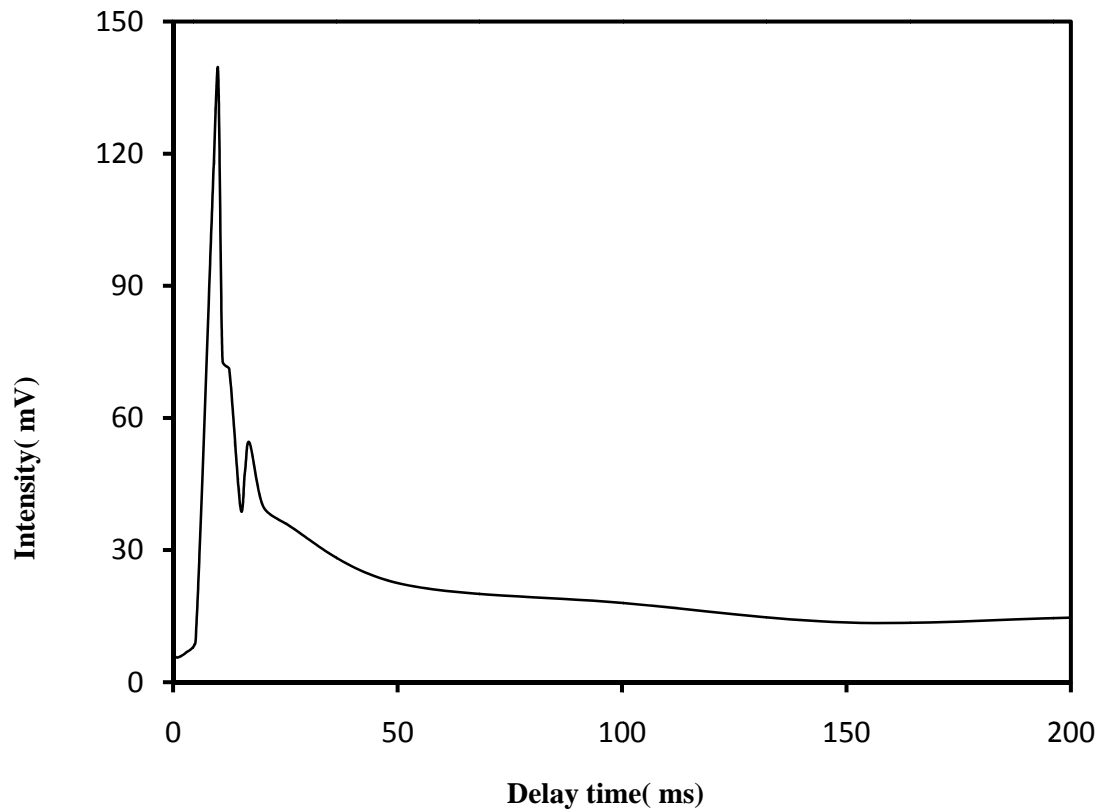


圖 4-6 使用電磁閥（二）的延遲時間對母離子峰訊號的關係圖。閥口開啟到游離端，當延遲時間為 10 ms 有最佳母離子峰訊號強度，以電磁閥（二）連接飛行時間質譜儀為實驗裝置。



	Delay Time (ms)	Intensity (mV)	Vacuums (torr)
脈衝高速閥	0.4	630.9	4×10^{-6}
電磁閥 (一)	15	243.2	4×10^{-6}
電磁閥 (二)	10	139	5×10^{-6}
電磁閥 (三)	30	151.6	7×10^{-6}
電磁閥 (四)	23	337.4	7×10^{-6}

表 4-1 脈衝高速閥與電磁閥的各項數值比較

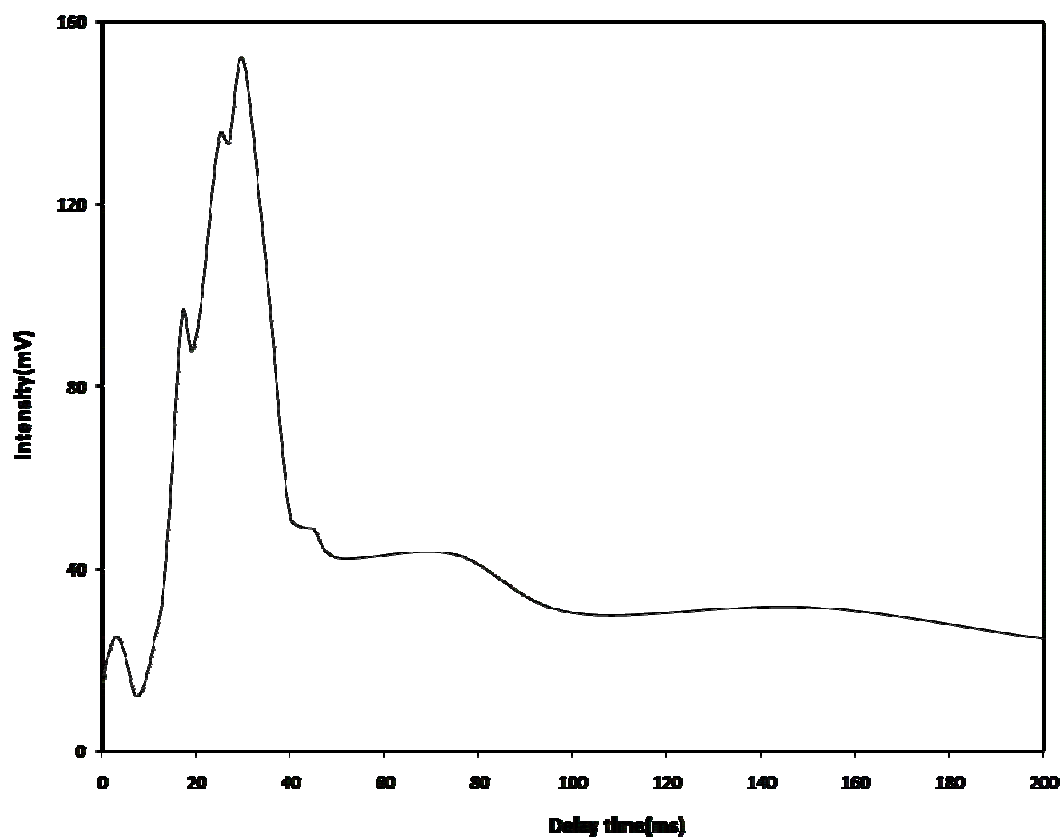


圖 4-7 電磁閥（三）的延遲時間對母離子峰訊號的關係圖。閥口開啟到游離端，當延遲時間為 30 ms 有最佳母離子峰訊號強度，以電磁閥（三）連接飛行時間質譜儀為實驗裝置。

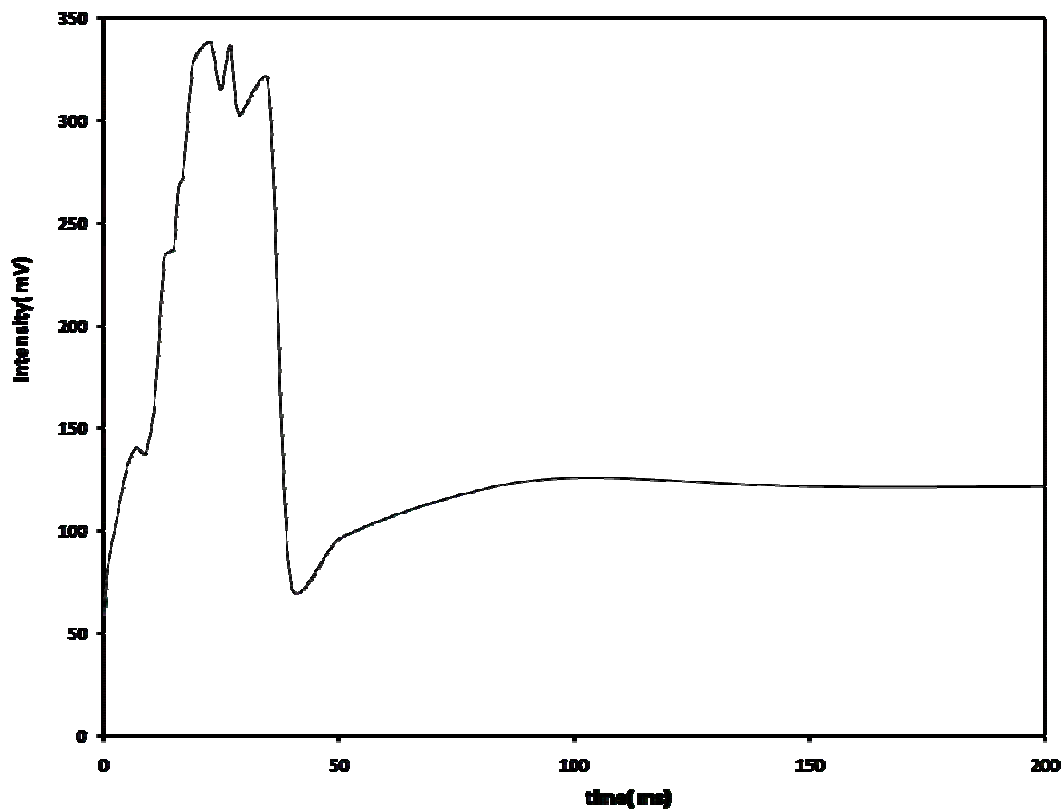


圖 4-8 電磁閥（四）的延遲時間對母離子峰訊號的關係圖。閥口開啟到游離端，當延遲時間為 23 ms 有最佳母離子峰訊號強度，以高速閥（四）連接飛行時間質譜儀為實驗裝置。

4-1-4 連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀

從表 4-1 可以發現電磁閥（四）的訊號強度有脈衝高速閥的一半訊號強度，將電磁閥（四）當作連接氣象層析儀與飛行時間質譜儀的介面。

將 0.0001 g 對-二氯苯溶在乙氫中，注入實驗裝置中，圖 4-9 為實驗結果質譜圖，從圖中發現雖然有效改進死腔體積的問題，卻無對-二氯苯的訊號，且其雜訊嚴重影響干擾判斷，沒有辦法進行應用。電磁閥雖然改進了死腔體積的問題，但是偵測極限卻無法有效提升。附錄（六）為儀器裝置圖，使用附錄（三）的 LabVIEW 程式來擷取訊號，訊號從示波器經由 GPIB 卡儲存到電腦。由於脈衝閥無法有效的被應用，尋找其它有效應用的方法，Tomohiro Uchimura 教授將毛細管燒結[52-53]磨平使毛細管孔徑變小，應用在飛行時間質譜儀，藉此提升訊號強度並且改進連接介面的方法，對於之後的研究提供了不錯的想法。

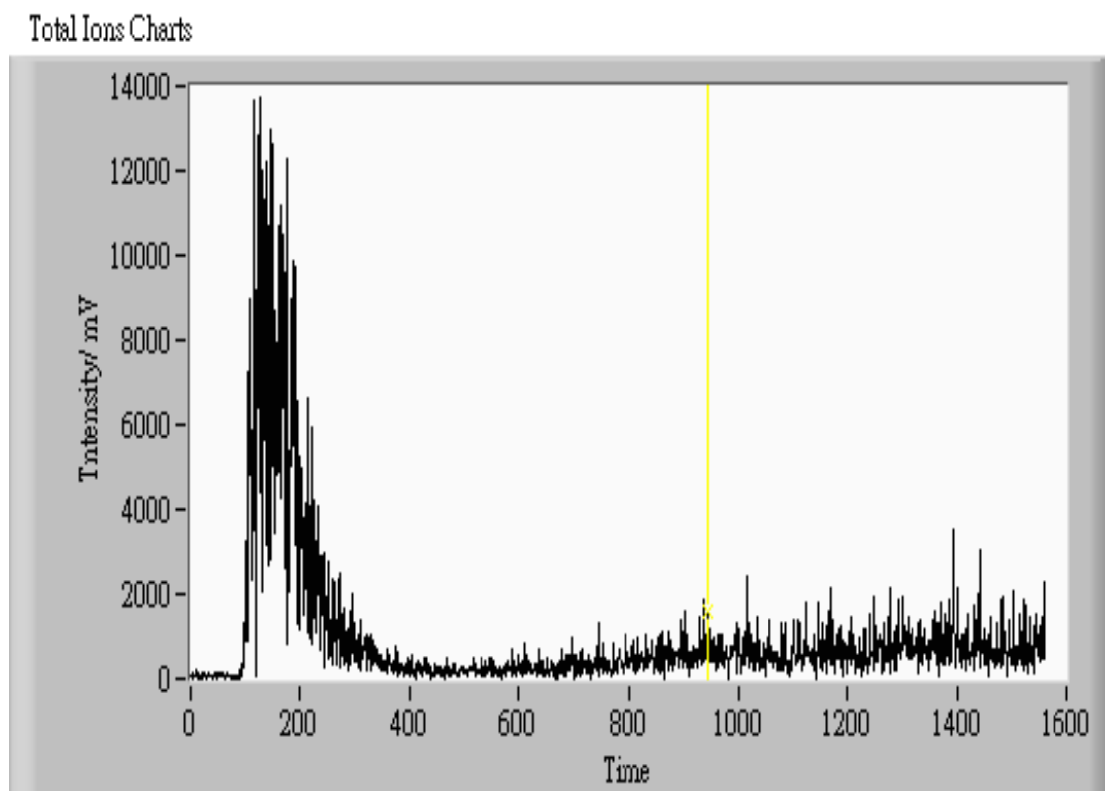


圖 4-9 使用電磁閥（四）連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀所得的質譜圖圖譜。從圖中可以發現雜訊太大，使電磁閥無法有效的被運用。

4-2 HT-GC-Laser-TOFMS

運用 LabVIEW 程式控制阿達瑪進樣器進樣，得到原始圖檔，再運用阿達瑪數學矩陣進行轉換，來提升訊噪比值小於 3 時的訊號，藉此改進儀器本身得偵測極限。利用阿達瑪進樣器進行多重進樣以達成實驗目的，並運用在氣象層析雷射飛行時間質譜儀。

在手動進樣氣相層析雷射飛行時間質譜儀時，由於是採用注射針的進樣方式，除了每次所吸取的量無法固定外，且當進樣頻率較小時（一個 bin 為 5 秒，電磁閥開口時間為 50 ms），這是人工的進樣方式無法達成。本實驗以氣壓的自動進樣方式，配合 LabVIEW 程式控制電磁閥開關，使其可依照阿達瑪序列進行進樣。

4-2-1 標準品之配製

1. 利用微量天秤秤取對-二氯苯 0.001 g 配置於光譜級乙氫 1 mL 溶液中，置於離心管中，瓶口以 PARA-Film 封緊。
2. 置入超音波震盪器中，震盪 3 分鐘。最後放入 -4 °C 的冰箱中保存，即為 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之儲備液。
3. 開始實驗前以乙氫稀釋至所需濃度。

4-2-2 進樣器的改進

由於本實驗需以多重進樣的方式進行實驗，除了達到多重進樣的目的外，能夠固定進樣量及減少完成進樣一次阿達瑪序列的時間便成為另一個研究的方向。

如圖 4-10，在已發表論文[51]中此進樣器為第一次所設計的進樣器，由於此進樣器需要一個洩壓閥來控制氣壓的大小，會因為壓力無法宣洩乾淨產生樣品的外漏，可能造成效果變差更可能無法表現出阿達瑪矩陣所提升的訊噪比，有了改進的想法，圖 4-11 為改進之後的阿達瑪進樣器簡圖。

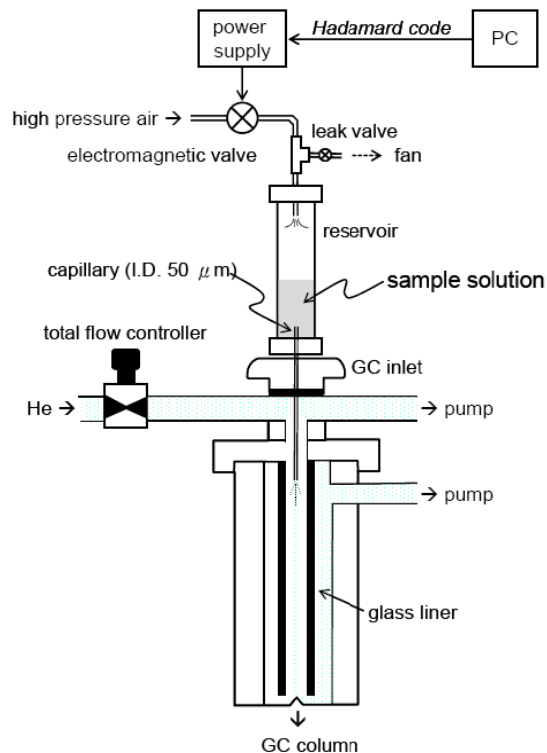


圖 4-10 已發表過的阿達瑪進樣器簡圖

使用的毛細管依舊為內徑 $50\ \mu\text{m}$ 的直徑，有所改變的是在進樣器液體儲存槽內有一撞針，此撞針上方有一彈簧，藉由彈簧讓電磁閥進樣時，不會因為壓力造成樣品經由毛細管滲漏到注入端內。電磁閥的控制是由光藕合電晶體所製作的驅動器來控制，如圖 4-12 所示。由於電腦所輸出電壓無法提供驅動器開關，因此需要外接電壓的幫助，從電腦輸出觸發訊號經由 NI 介面卡 (PCI-6211)，將訊號傳送至光藕合電晶體開關，在將訊號放大號，輸出給電磁閥控制開關。附錄 (七) 為實驗儀器接線配置圖。

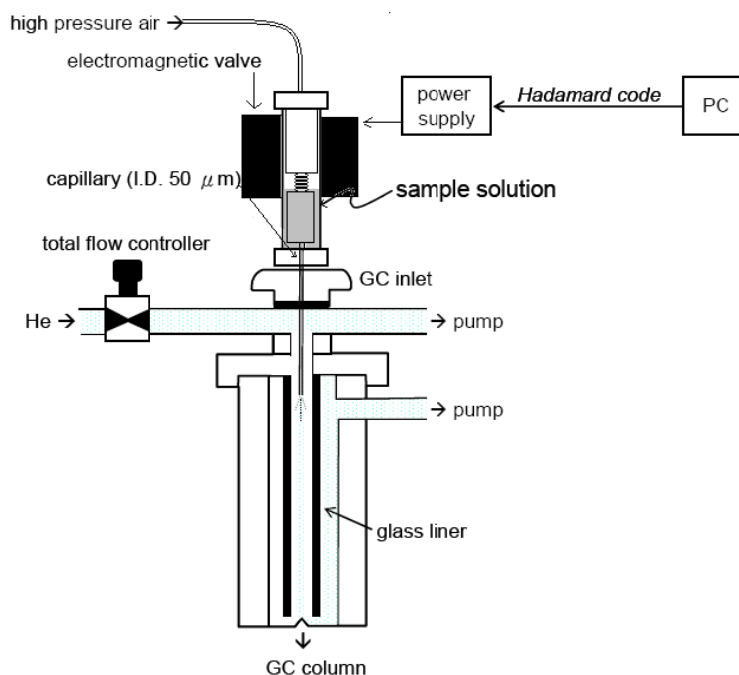


圖 4-11 新式阿達瑪進樣器簡圖

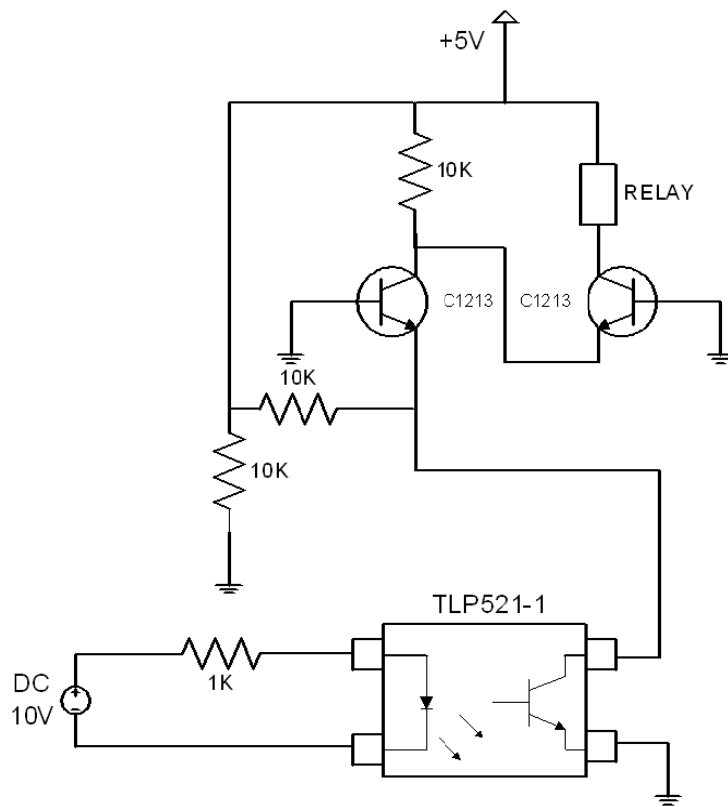


圖 4-12 控制電磁閥開關驅動器內部線路圖

此進樣方式的優點：

可避免訊號因為壓力過大造成液體隨著毛細管滲透到注射端，也可以調節樣品的進樣量，有助於 S/N 值的提升。

此進樣方式的缺點：

進樣器為銅柱所製作由於無法觀測到樣品是否消耗完畢，因此在進樣一段時間之後需補充樣品進入阿達瑪進樣器中。

阿達瑪進樣器各部位功能如下：

(一) 樣品儲存裝置

為一中空的銅管，如圖 4-11 簡圖，由於無法直接觀察及判斷毛細管堵塞與否，只能從進樣後從所得到的層析圖判斷。因為樣品會被撞針堵在毛細管外並不會順著毛細管進入層析儀中。

(二) 毛細管長度

毛細管長度影響到樣品進樣的效率，使用的毛細管越短相對的在進樣頻率秒數上也會隨之減少。

(三) 毛細管內徑

毛細管內徑為 50 μm ，進樣壓力雖然需加大些，但所進樣的量可減少。這在多重進樣時，不失為減少樣品使用量的一個方法。

4-2-3 阿達瑪進樣器的穩定性

當進樣裝置設置好後，本實驗利用液態乙醇做為測試樣品，來測試本實驗裝置阿達瑪進樣器的穩定性與再現性是否良好。運用 LabVIEW 程式控制開關的時間，使用附錄（六）LabVIEW 程式來控制電磁閥的開關，測試進樣的時間分別為 100 ms、200 ms、400 ms、600 ms、800 ms 跟 1000 ms，進樣壓力為 2.5 kg/cm^2 之後再用（重量/次數）對進樣時間作圖。如圖 4-14，從 4-14 圖中我們可以發現此進樣器有良好得再現性而且穩定，不會有過大的差異性，可以運用來做阿達瑪進樣器的使用。

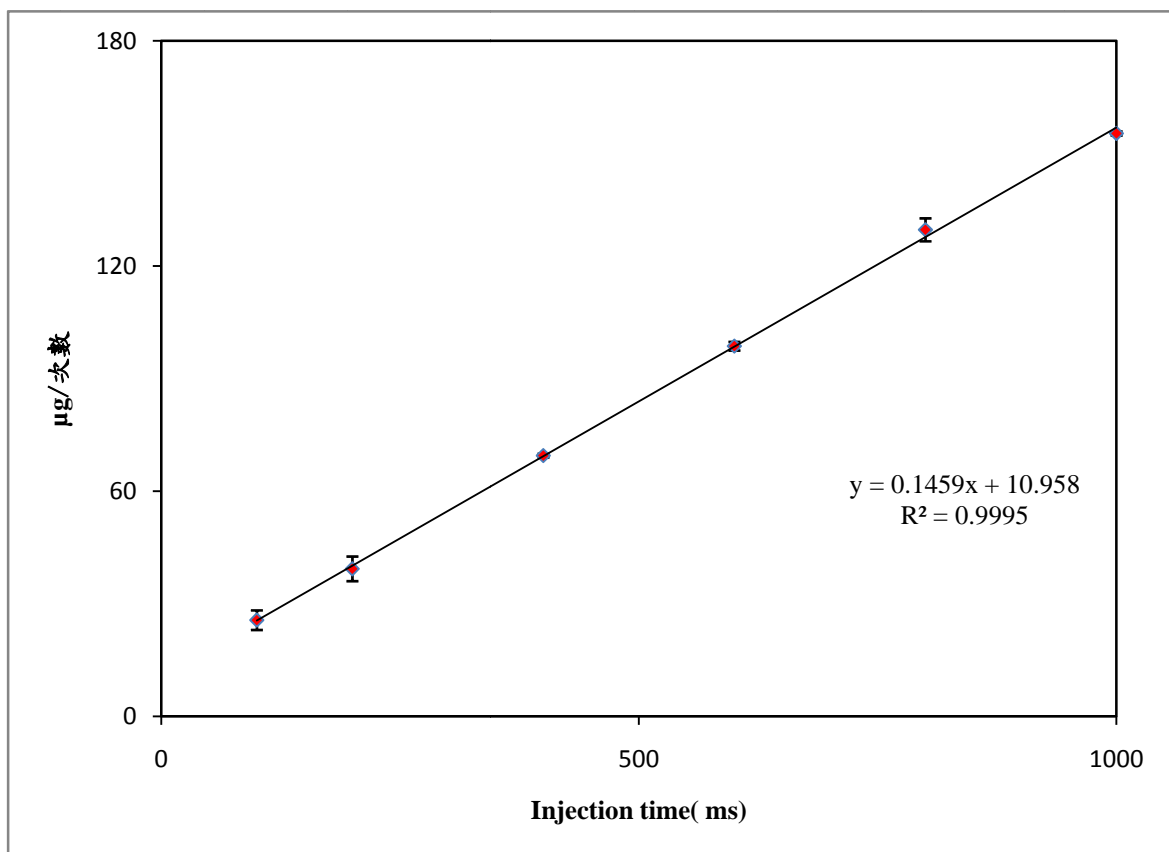


圖 4-13 阿達瑪進樣器進樣時間對進樣量作圖，從圖中可看出此進樣器有良好的穩定性與再現性。

4-2-4 調控飛行時間質譜儀的真空度

在控制系統的真空穩定度是一件很重要的事。有研究報告[52-53]指出將毛細管內徑 530 μm 燒結，然後將毛細管燒結部分開孔，使開孔端孔徑大小小於 50 μm ，訊號強度將有所提升。

系統所能抽取的真空度不同，本實驗用內徑 250 μm 的毛細管取代內徑 530 μm 的毛細管，首先使用乙炔氧焰將內徑為 250 μm 毛細管燒結，之後使用 2000 號優質砂紙將開孔磨至約為 50 μm ，將磨好的毛細管放入自組裝飛行時間質譜儀系統，當系統真空度約為 2×10^{-5} torr，即可進行接下來的實驗。如圖 4-14 為 250 μm 的毛細管燒結之後的情形；

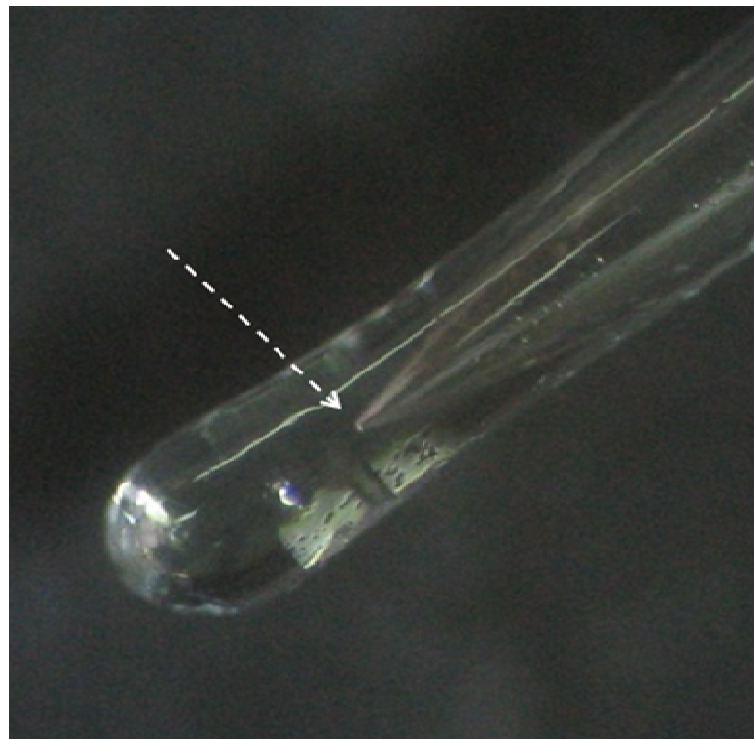


圖 4-14 使用乙炔氧焰燒結毛細管之後的尖端，箭頭處為要使用 2000 號砂紙磨擦到的開孔處。

圖 4-15 為毛細管用 2000 號砂紙磨擦過後的情況，根據開口的大小會使訊號強度有所改變。在圖 4-16 為兩種不同開孔大小下所偵測對-二氯苯的圖譜，可以發現當孔徑越大訊號強度越低，而且其解析度越差，因此控制孔洞大小就變成一個很重要的問題。

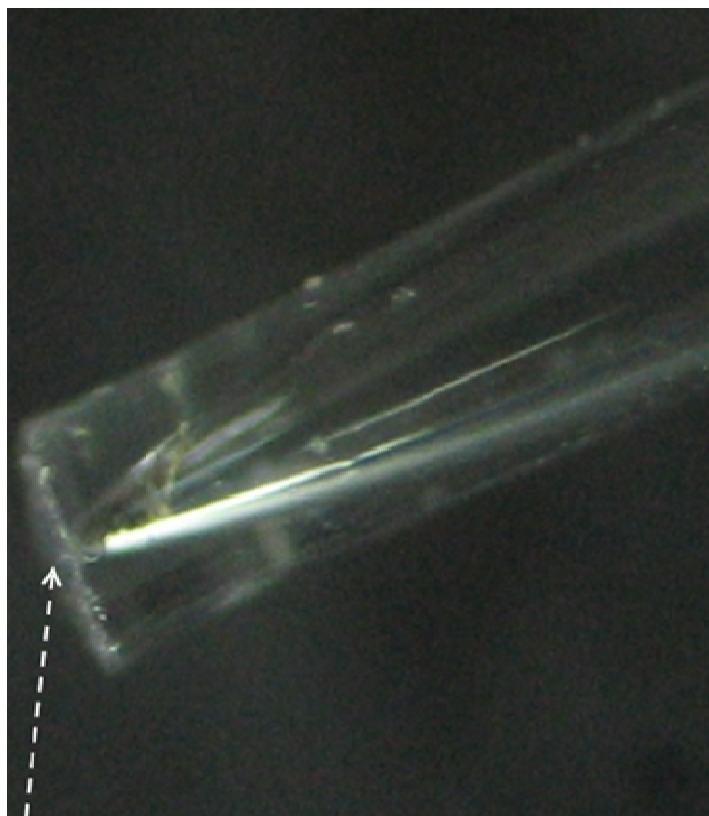


圖 4-15 使用 2000 號砂紙磨開燒結毛細管之後的頂端圖，箭頭處為其開口，藉由開口大小來控制飛行時間質譜儀的真空度。

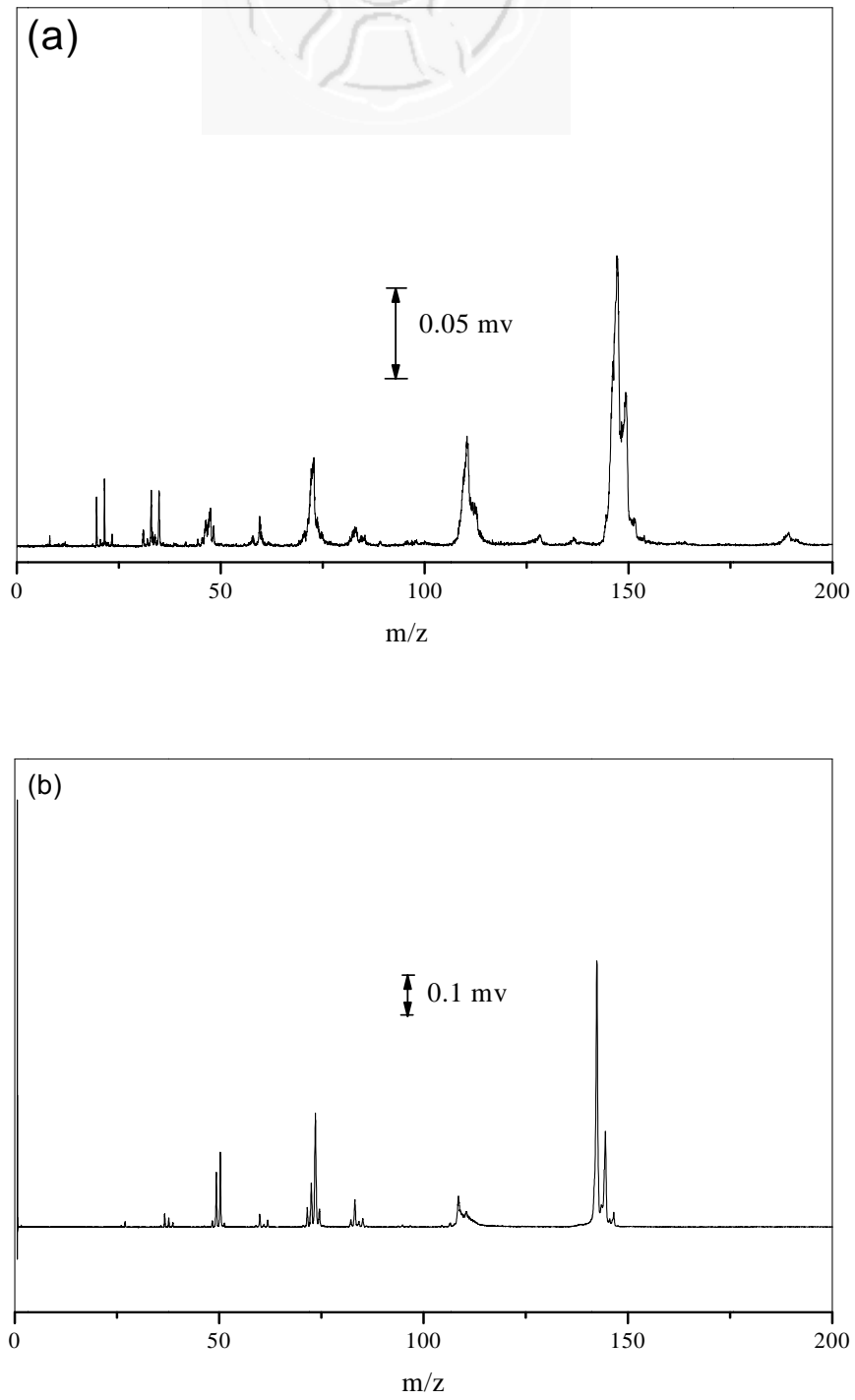


圖 4-16 (a) 毛細管開孔孔徑超過於 $50\ \mu\text{m}$ ，解析度變差 (b) 毛細管開孔孔徑適中小於或等於 $50\ \mu\text{m}$ ，解析度較佳。

4-2-5 毛細管開孔孔徑在真空下噴出寬度

為了得知毛細管開孔孔徑在飛行時間質譜儀系統中所噴出寬度，經由移動平台來調整雷射光進入真空中，訊號會因為雷射光的聚焦位子的不同有所改變，從而得知毛細管開孔孔徑噴發出來訊號強度最高的雷射光進入真空的位子。

首先將移動平台移動到最左邊，當偵測訊號強度接近於零設為起始點，然後將平台慢慢向右邊移動，以此測試訊號強度的變化，從圖 4-17 中看出毛細管尖端噴出樣品寬度約集中在中間 2 mm 的地方，有效寬度約為 4 mm。圖 4-17 為 (a) 觀測窗處裝置示意圖與 (b) 毛細管進入飛行時間質譜儀的可量測有效偵測寬度圖。

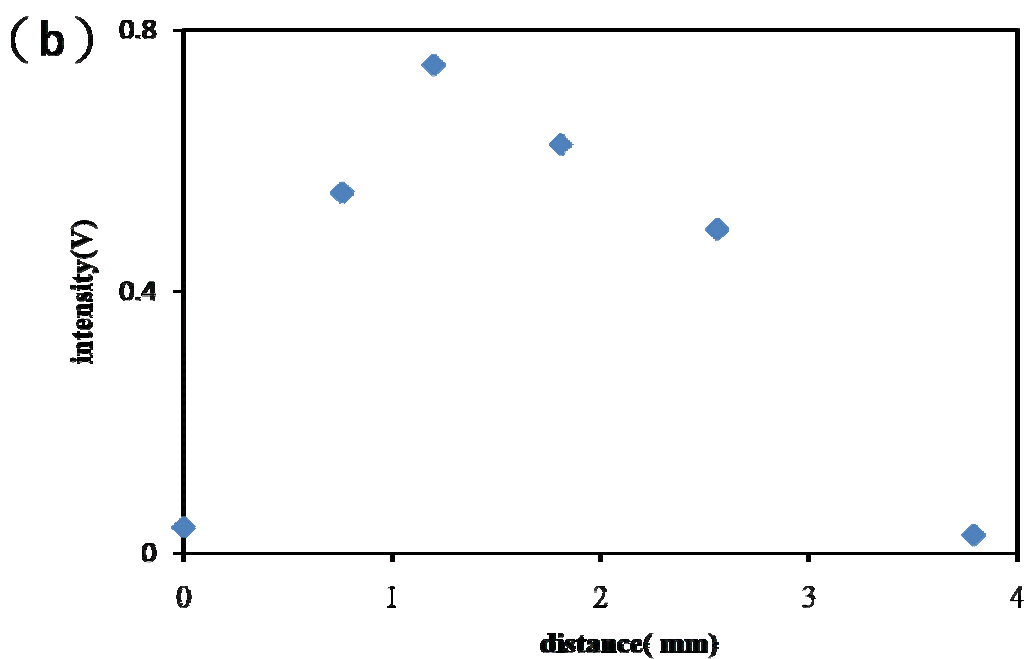
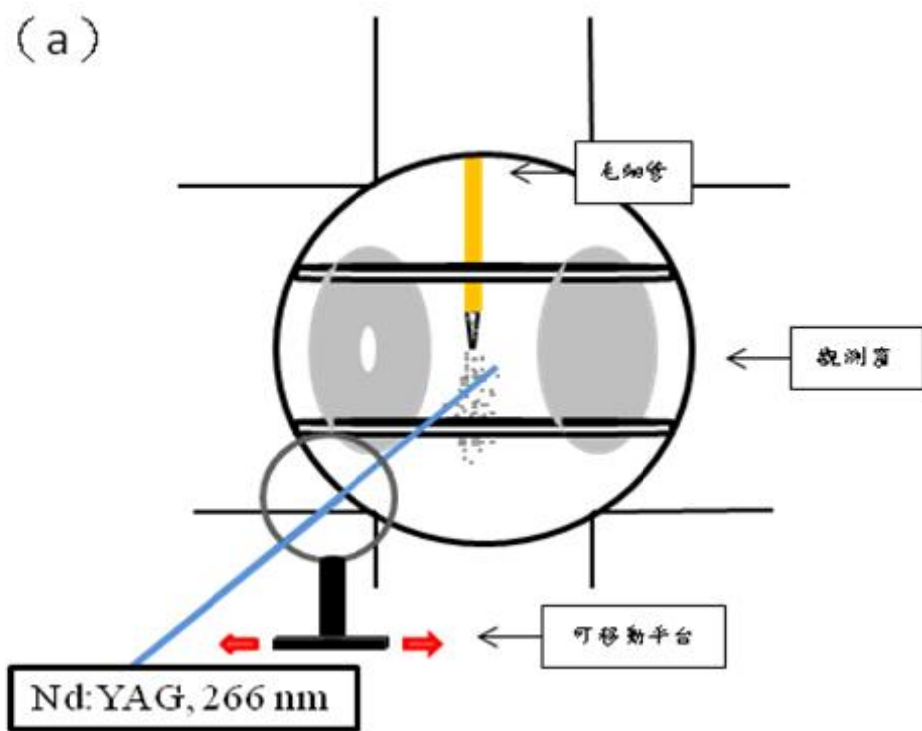


圖 4-17 (a) 觀測窗處裝置示意圖 (b) 毛細管進入飛行時間質譜儀的有效偵測寬度。

4-2-6 阿達瑪進樣的最佳條件設定

當實驗可進行之後，以對-二氯苯做為進樣樣品。對於阿達瑪進樣實驗來說，進行實驗的時間越短偵測效率上是越好，但是也有沒辦法突破限制的時候。由於在進行阿達瑪進樣實驗的時候 bin 與 bin 之間的差異越明顯越好，因此在追求數據的完美性同時，也可能放棄了縮短時間。本實驗採用一個 bin 的時間為 5 秒鐘，由於毛細管開孔孔徑小於 50 μm ，會使得氣體在開口端流速變慢，經由多次實驗之後發現無法使得進樣時間縮短在 5 秒鐘以下，因此本實驗選擇得進樣條件為每一個 bin 的時間為 5 秒，氣相層析儀開分流進行阿達瑪進樣實驗。其它條件設定為烘箱溫度為平溫 150 $^{\circ}\text{C}$ ，注射端溫度為 250 $^{\circ}\text{C}$ ，偵測端溫度為 200 $^{\circ}\text{C}$ 。飛行時間質譜儀 MCP 電壓為 -2900 V，第一道加速電壓為 1500 V，第二道加速電壓為 1200 V，XY 平面跟聚焦的電場電壓均為可調整電壓，當訊號有最大值方可進行實驗。附錄（七）為儀器裝置接線配置圖。使用附錄（八）LabVIEW 程式收集經由箱車波形器所積分的訊號。



4-2-7 數據分析

4-2-7-1 校正儀器

HT-GC-TOF/MS 首先須確認其偵測極限，使用對-二氯苯的蒸氣壓來作校正，雷射波長為 266 nm，調整儀器設定參數使得對-二氯苯的母離子峰 ($m/z = 146$) 訊號強度有最大值。圖 4-18 三根訊號 m/z 分別為 146、148 跟 150。

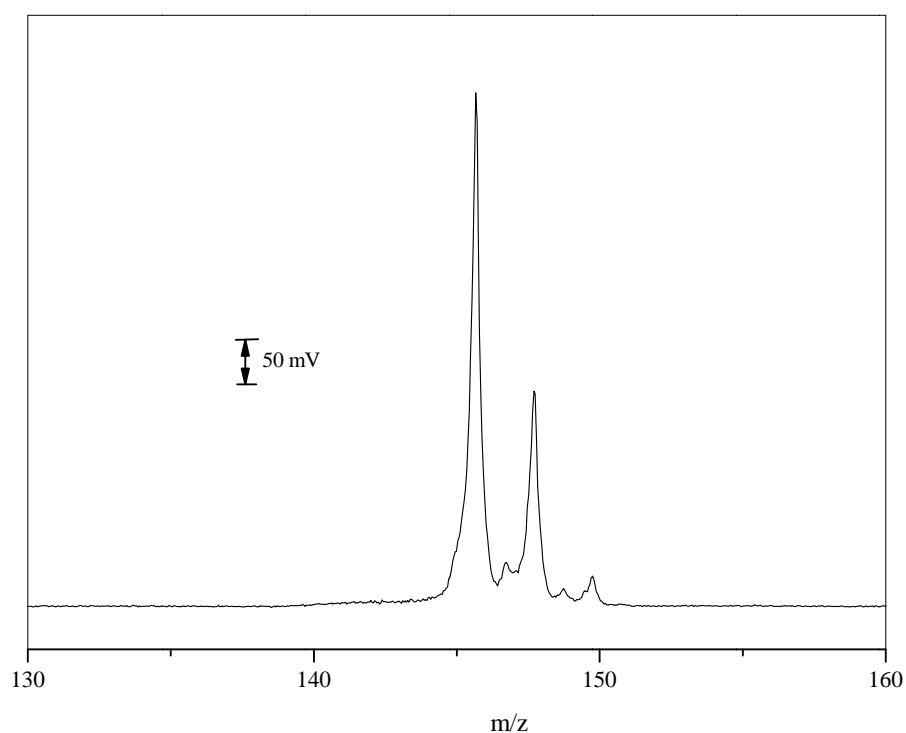


圖 4-18 對-二氯苯的主要離子訊號，取 $m/z = 146$ 為實驗觀測目標。

4-2-7-2 檢量曲線圖

取配好的 1000 mg/L 對-二氯苯溶液，分別稀釋為 10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、75 mg/L 跟 100 mg/L 的對-二氯苯溶液做檢量曲線圖。使用訊號積分器（boxcar averages and gated integrators）將 $m/z = 146$ 的母離子峰積分，gated 積分寬度為 $200 \mu\text{m}$ 。如圖 4-19 所示：為對-二氯苯的標準曲線圖，以 mg/L 對訊號高度作圖。

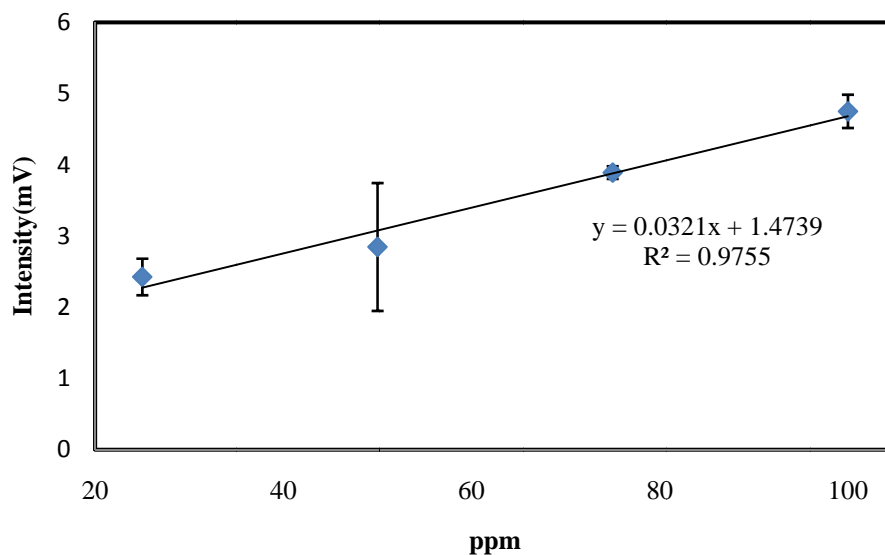


圖 4-19 對-二氯苯濃度對訊號強度作圖的回歸曲線圖。

4-2-8 阿達瑪進樣與理論值比較

使用 LabVIEW 程式來處理進樣完的數據，雖然進樣在程式設計上是使用每秒取十個點所以一個 bin 理論上來說要有 50 個點，但是程式不會那麼剛好一個 bin 就是 50 個點，因此在處理數據的時候，取一個 bin 分別為 49 點、50 點跟 51 點的數據比較。

圖 4-21 (a) 為阿達瑪序列進行 103 次進樣的原始圖譜，在進行阿達瑪單點進樣時的訊噪比值為 1.76，(b) 阿達瑪序列 $n = 103$ 原始圖進樣進行轉換後的圖譜，轉化後的訊噪比為 4.45。當阿達瑪序列 $n = 103$ 次時，轉化後訊噪比理論值為 5.12。當 LabVIEW 程式設定取點數有所不同，其訊噪比分別是當取點數為 49 點時訊噪比值為 7.10；取點數為 50 時訊噪比值為 4.45；取點數為 51 時訊噪比值為 3.76。以取點數為 49 時最接近理論值 5.12 倍。當阿達瑪序列 $n = 255$ 次時，訊噪比為 11.58 與理論值 8.02 倍相當接近。附錄 (九) 為阿達瑪序列進樣 255 次的原始圖譜與轉換過後的圖譜。

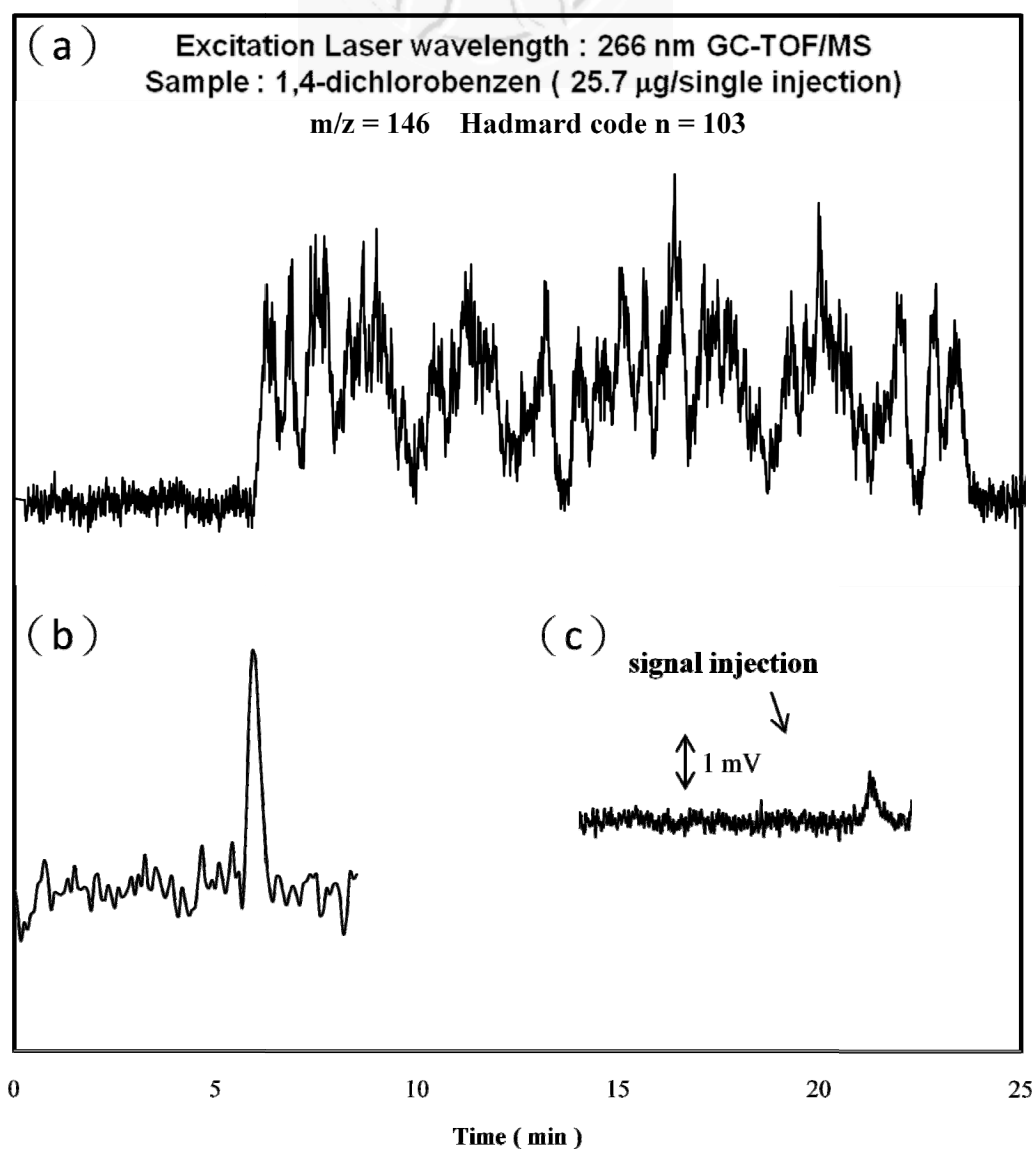


圖 4-20 (a) 阿達瑪序列進樣進行 $n = 103$ 次之後的原始圖檔。(b) 轉檔之後圖譜(c)阿達瑪序列單點進樣的圖譜 單點進樣訊噪比為 1.76，轉換後訊噪比為 7.10 非常接近理論值 5.02 倍。

第五章 結論和展望

5-1 阿達瑪轉換進樣方面

- (一) 本研究嘗試使用脈衝紫外雷射 (Nd:YAG, 266 nm) 為光源，以非共振式多光子離子化法 (non-resonant multi-photon ionization)，配合阿達瑪轉換-氣相層析/飛行時間式質譜 (Hadamard transform-gas chromatography/time-of-flight mass spectrometer, HT-GC/TOFMS)，針對戴奧辛前驅物之一的二氯苯進行測量。經過阿達瑪轉換後，成功地提高了訊噪比值。
- (二) 樣品以阿達瑪序列的方式，當 $n = 103$ 與 $n = 255$ 次時，編碼的層析圖譜經阿達瑪轉換後，訊噪比值分別可以得到 4.05 與 6.61 倍的改良效果。理論值為 5.12 與 8.02

5-2 未來展望


本實驗所研發之分析方法雖然具有提高訊噪比值的功用，但對於在氣相層析飛行時間質譜儀中常用於幫助分離混合物的升溫程式跟提高訊噪比值的縮短進樣頻率秒數皆有遇到些困難需要解決。

(一) 升溫程式

由於分析物目前只能和平溫狀態下進行阿達瑪進樣，當兩混合物分離溫度很接近時需要在升溫條件下才會有良好的效果，因此可能需要尋找其他解決方法來解決此問題。

(二) 縮短進樣秒數


縮短進樣秒數，除了可減少實驗時間，還可接近理論值這是最理想的狀態。但是在分析物進入 TOF/MS 裡面被雷射離化需要有一定的量才能被偵測到，目前尚尋求最佳解決方式。



參考資料

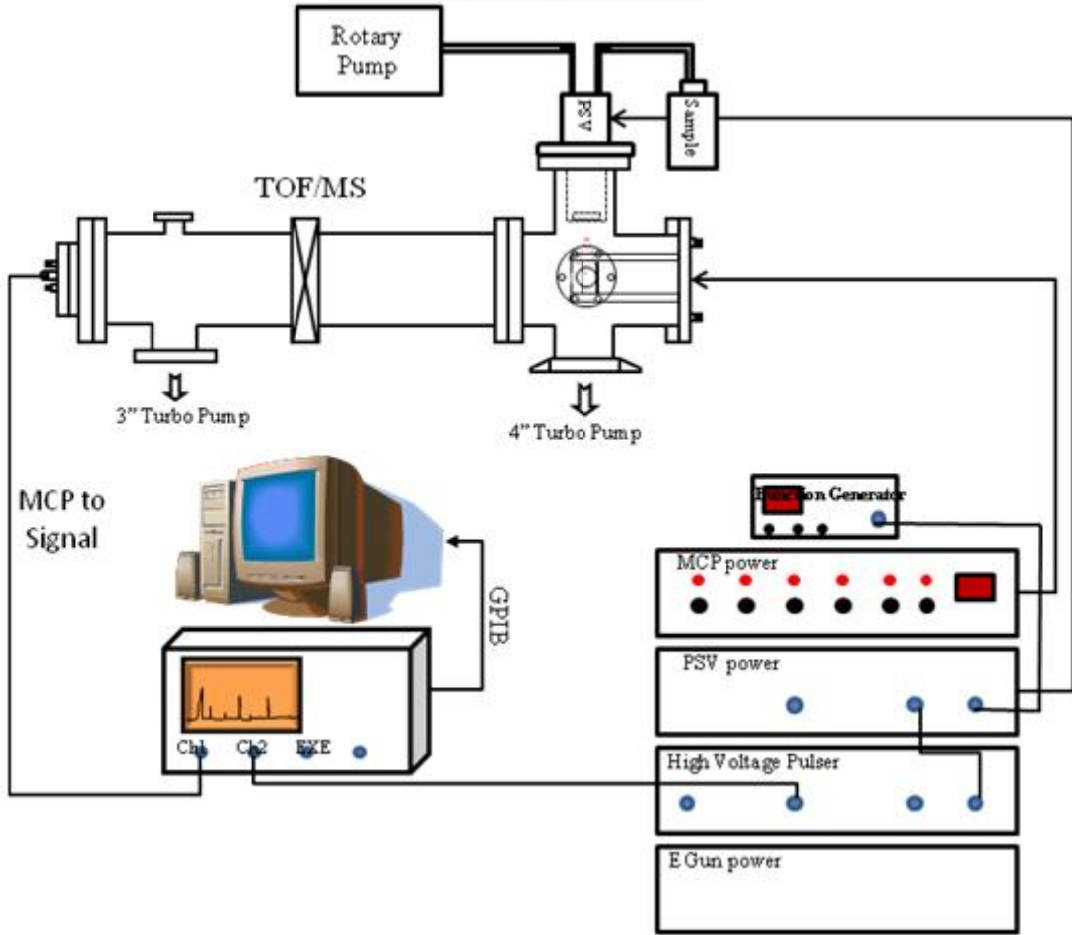
- [01] Kim SR, Park KH, Kim D, et al. *Food science and biotechnology*, **2008**, **17**,971-975.
- [02] ISHIDA H, SUGIYAMA N, HATTO M, et al. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, **1993**, **34**, 434-438.
- [03] Kumar N, Dale LC, Wijdicks EFM, *Annals of Internal Medicine*, **2009**, **150**, 362-363.
- [04] Lui WB, Zheng MH, Xing Y, et al, *Journal of Environmental Sciences-China*, **2005**, **17**, 113-114.
- [05] Liu WB, Zheng MH, Wang DS, et al, **CHEMOSPHERE**, **2004**, **57**, 1317-1323
- [06] Zhu LZ, Shen XY, Liu YJ, *Journal of Environmental Science and Health. Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **2003**, **38**, 779-792.
- [07] Insley MC, *Canadian Journal of Economics-Revue Canadienne D Economique*, **2003**, **36**, 860-883.
- [08] Van Winkle MR, Scheff PA, *Indoor air-international journal of indoor air quality and climate*, **2001**, 11, 49-64.
- [09] Heiler C, Schieberle P, *International Dairy Journal*. **1997**, **7**, 659-666.
- [10] Sylvester, J. J. *Philosophical Magazine*. **1867**, **34**, 461-475.
- [11] Hadamard, J. *Bulletin des Sciences Mathemaiques*. **1893**, **17**, 240-248.
- [12] Abramowitz, M.; Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions*. Washington, D.C.; U. S. Dept. of Commerce, 10-th printing, 1972
- [13] Harwit, M. D.; Sloane, N. J. *Hadamard Transform Optics*. Academic Press: London, 1979
- [14] Griffiths, P. R., Ed. *Transform Techniques in Chemistry*. Modern Analytical Chemistry Series; Plenum Press: New York, 1978.
- [15] Gottlieb, P. *IEEE Trans. Info. Theory*. **1968**, **IT-14**, 428-433.
- [16] Literature Seminar, Changqing Pan, *Applications of The Hadamard Transform in Analytical Chemistry*. 2007, 3rd, p. 3.
- [17] Yates, F. *J. Roy. Stat. Soc. Supp*. **1935**, **2**, 181-247.
- [18] Cramér, H. *Mathematical Methods of Statistics*. Princeton: Princeton University Press, 1946
- [19] Papoulis, A. *Probability, Random Variables, and Stochastic Processes*. New York: McGraw-Hill, 1965.
- [20] Fellgett, P. *J. de Physique et le Radium*. **1958**, **19**, 187-191.
- [21] Hotelling, H. *Ann. Math. Stat*. **1944**, **15**, 297-306.
- [22] Zupan, J.; Bohanec, S.; Razinger, M.; Novic, M. *Analytical Chimica Acta*. **1988**,

- 210, 63-72.
- [23] Smit, H. C. *Chromatographia* **1970**, *3*, 515-518.
- [24] Wiely, W. C.; McLaren, I. H. *Review of Scientific Instruments*. **1955**, *26*, 1150-1157.
- [25] Brock, A.; Rodriguez, N.; Zare, R. N. *Anal.Chem.* **1998**, *70*, 3735-3741.
- [26] Trapp, O.; Kimmel, J. R.; Yoon, O. K.; Zuleta, I. A.; Feranadez, F. M.; Zare, R. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6541-6544.
- [27] Fernández, F. M.; Vadillo, J. M.; Kimmel, J. R.; Wetterhall, M.; Markides, K.; Rodriguez, N.; Zare, R. N. *Anal.Chem.* **2002**, *74*, 1611-1617.
- [28] Treado, P. J.; Govil, A.; Morris, M. D.; Sternitzke, K. D.; McCreery, R. L. *Soc. Appl. Spectrosc.* **1990**, *44*, 1270-1275.
- [29] DeVerse, R. A.; Hammaker, R. M.; Fateley, W. G. *J. Mol. Struct.* **2000**, *521*, 77-88.
- [30] Chen, G.; Mei, E.; Gu, W.; Zeng, X.; Zeng, Y. *Anal.Chim. Acta.* **1995**, *300*, 261-267.
- [31] Mei, E.; Chen, G.; Zeng, Y. *Microchem. J.* **1996**, *53*, 316-325.
- [32] Tang, H.; Chen, G.; Zhou, J.; Wu, Q. *Anal.Chim. Acta.* **2002**, *468*, 27-34.
- [33] Clowers, B. H.; Siems, W. F.; Hill, H. H.; Massick, S. M. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 44-51.
- [34] Szumlas, A.W.; Ray, S. J.; Hieftje, G. M. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 4474-4481.
- [35] Fletcher, D. W.; Haselgrove, J. C.; Bolinger, H. *Magn. Reson. Imaging.* **1999**, *17*, 1457-1468.
- [36] Kupce, E.; Freeman, R. J. *Mag. Reson.* **2003**, *163*, 56-63.
- [37] Kaneta, T.; Yamaguchi, Y.; Imasaka, T. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 5444-5446.
- [38] Kaneta, T. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 540A-547A.
- [39] Hata, K.; Kichise, Y.; Kaneta, T.; Imasaka, T. *Anal.Chem.* **2003**, *75*, 1765-1768.
- [40] Hata, K.; Kaneta, T.; Imasaka, T. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 4421-4425.
- [41] Braun, K. L.; Hapuarachchi, S.; Fernandez, F. M.; Aspinwall, C. A. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 1628-1635.
- [42] Zhang, T; Fang, Q; Fang, Z.-L. *Chem. J. Chinese Universities.* **2003**, *10*, 1775-1778.
- [43] Annino, R.; Gonnord, M.-F.; Guichon, G. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 379-382.
- [44] Phillips, J. B. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 468A-478A.
- [45] Kaljurand, M.; Küllik, E. J. *Chromatogr.* **1979**, *171*, 243-247.
- [46] Villalanti, D. C.; Burke, M. F.; Phillips, J. B. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 2222-2225.
- [47] Kaljurand, T.; Smit, H. C. *Chemometr. Intell. Lab.* **2005**, *79*, 65-72.
- [48] Kaljurand, M.; Küllik, E. J. *Chromatogr.* **1979**, *171*, 243-247

- 
- [49] 黃世光, 王丕承, 超飽和設計的研究, 國立中央大學統計研究所, 2000 年 6 月.
- [50] Wiley, W. C., McLaren, I. H. *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, 26, 1150-1157.
- [51] Cheng-Huang Lin, Takashi Kaneta, et al, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 5755–5759.
- [52] Klaus Hafner, Ralf Zimmermann, Egmont R. Rohwer, Ralph Dorfner, and Antonius Kettrup, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 4171–4180
- [53] Tomohiro Uchimura, Yuji Sakoda and Totaro Imasaka, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 3798–3802

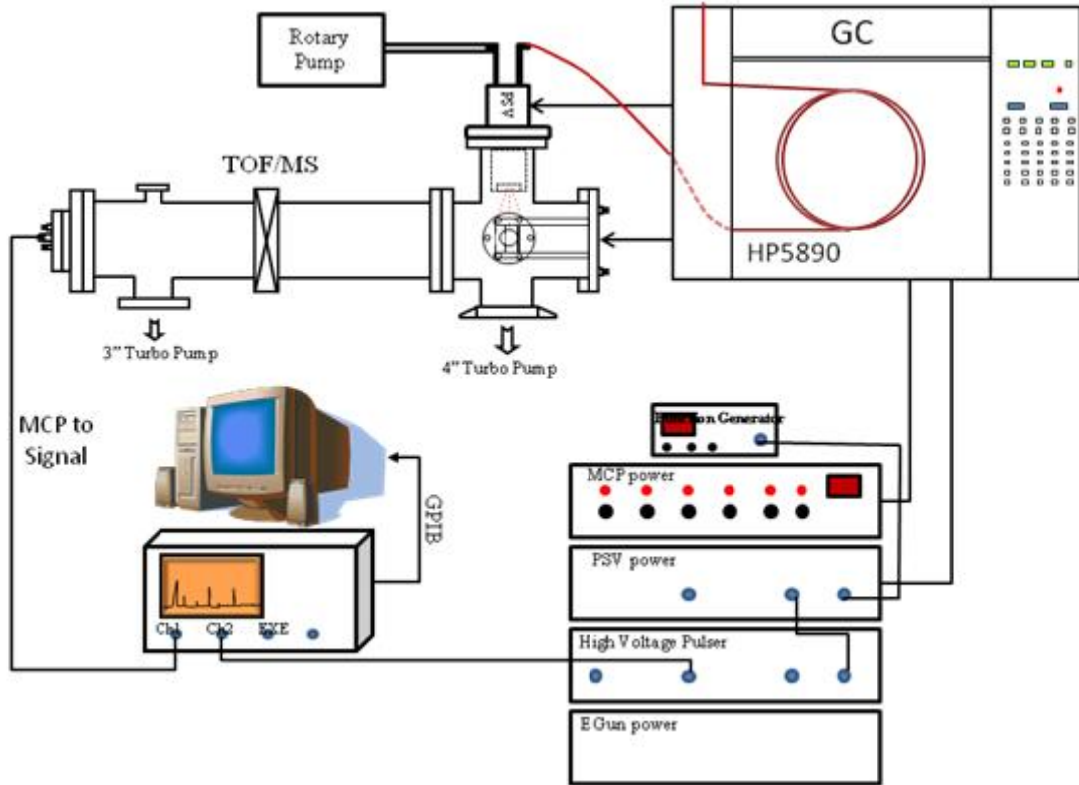
附錄

附錄（一）脈衝高速閥連接飛行時間質譜儀的儀器配置圖

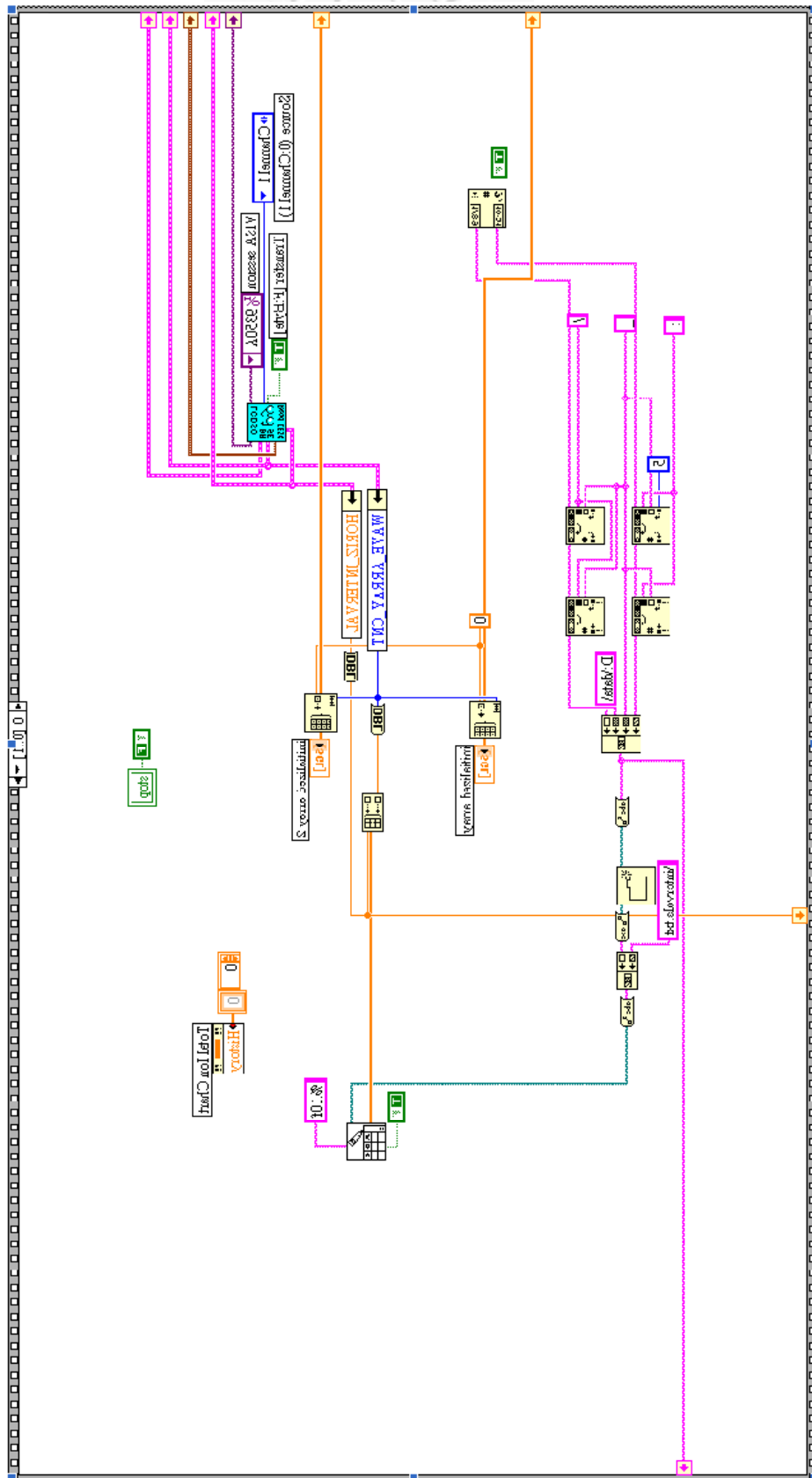


附錄(二)脈衝高速閥連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀的儀器配置

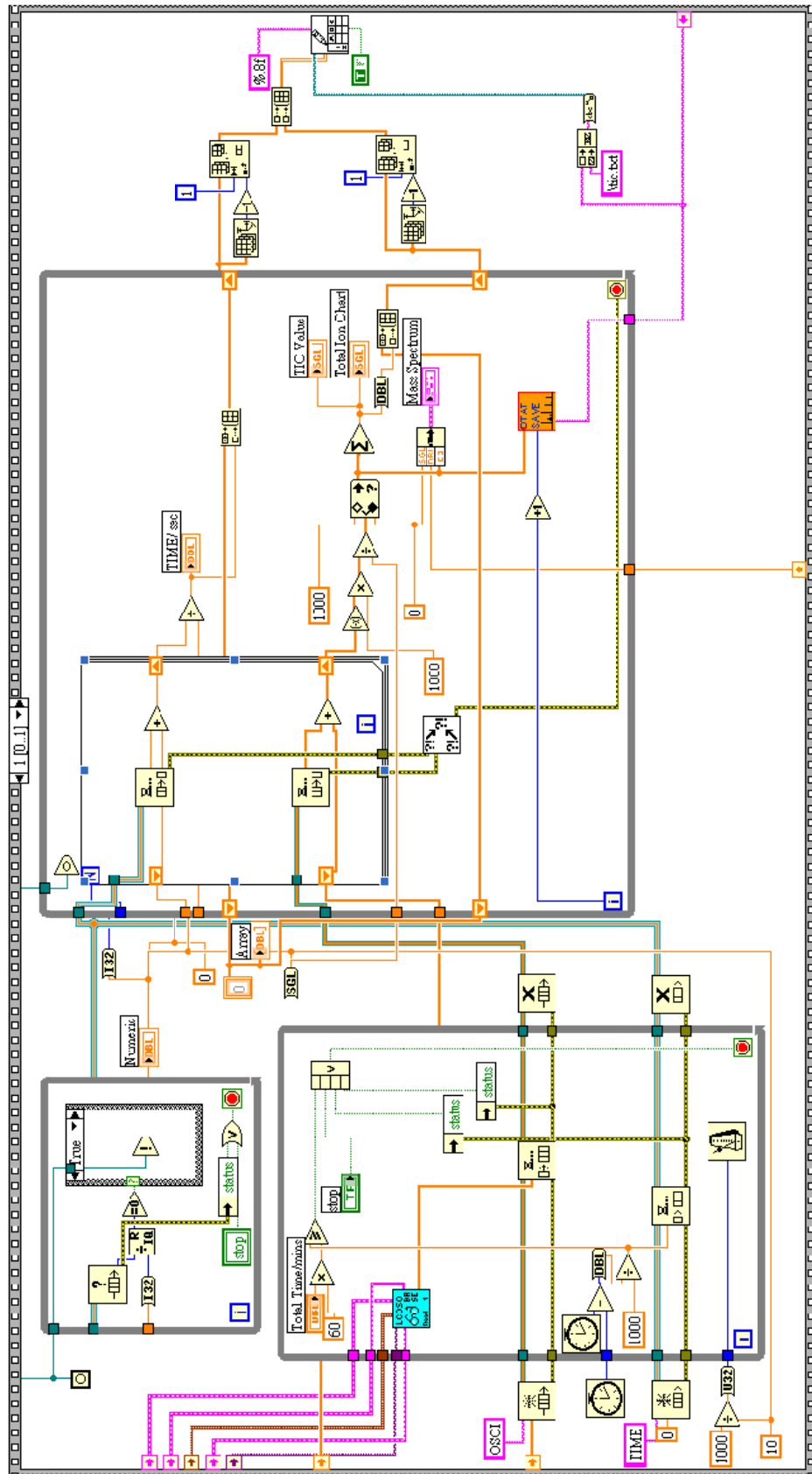
圖



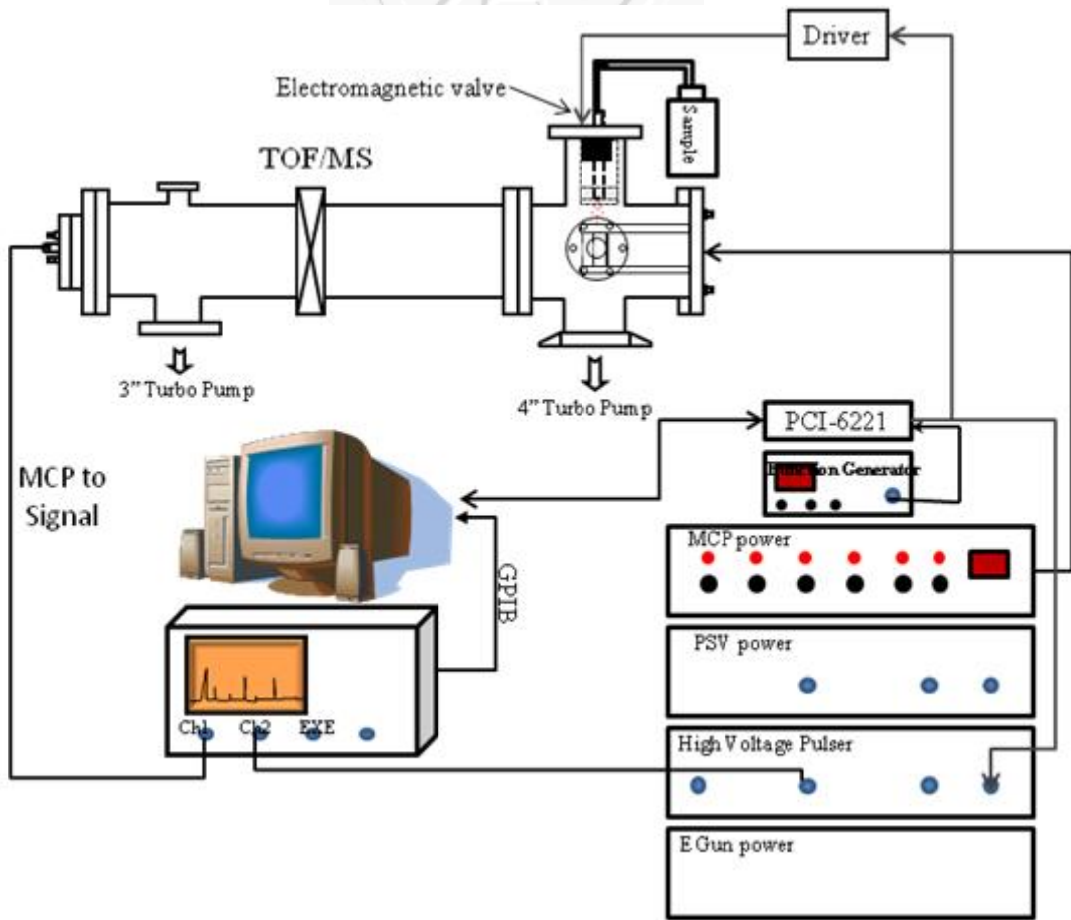
附錄 (三)擷取示波器上訊號的 LabVIEW 程式-1



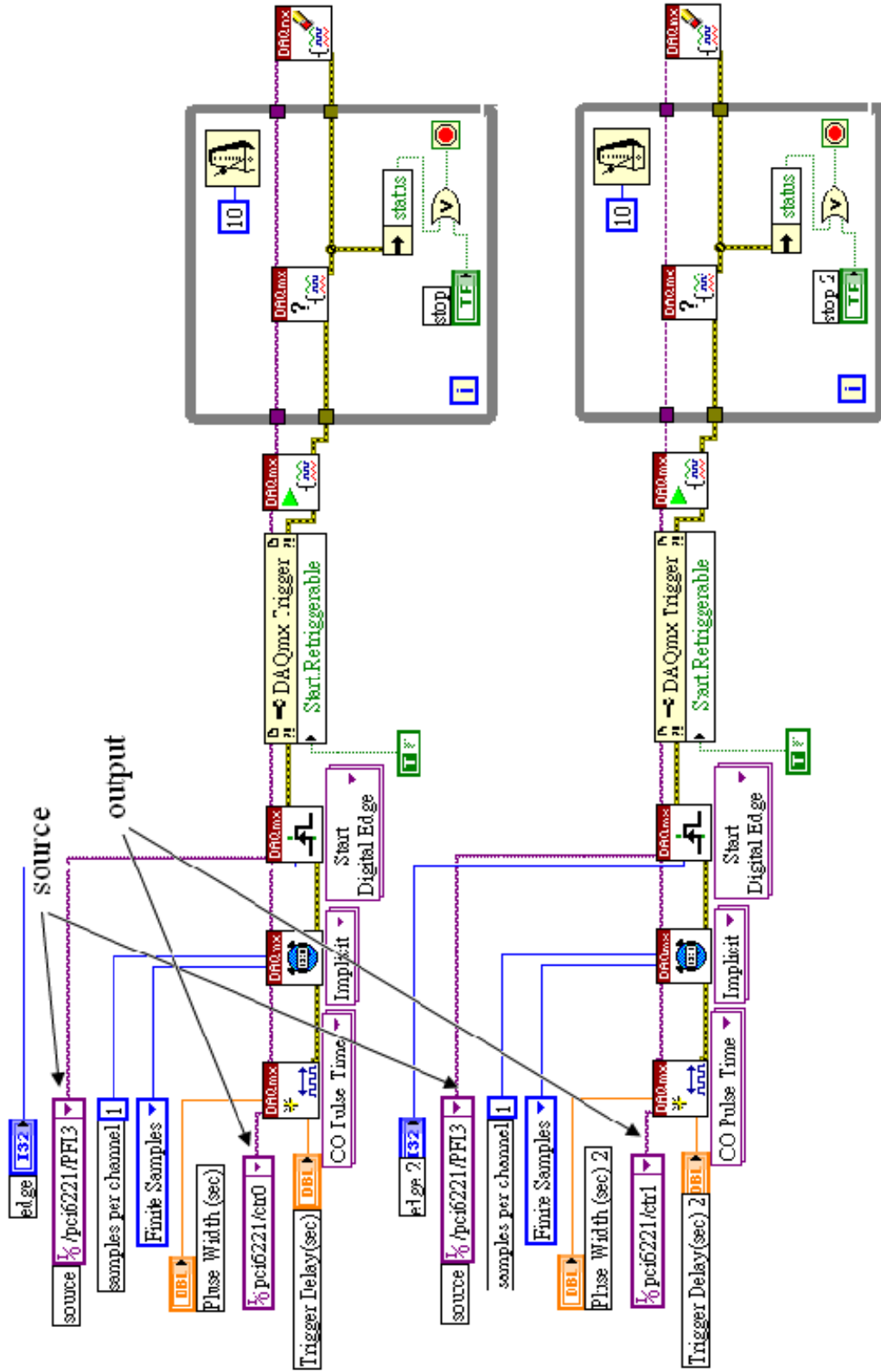
擷取示波器上訊號的 LabVIEW 程式-2



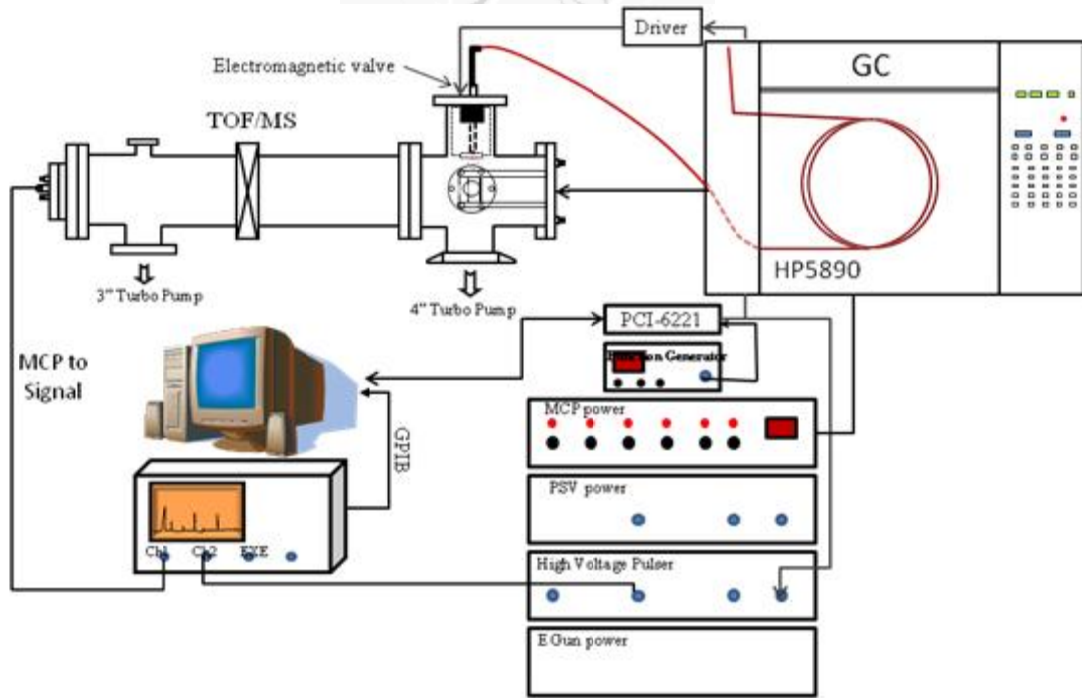
附錄（四）電磁閥連接飛行時間質譜儀的儀器配置圖



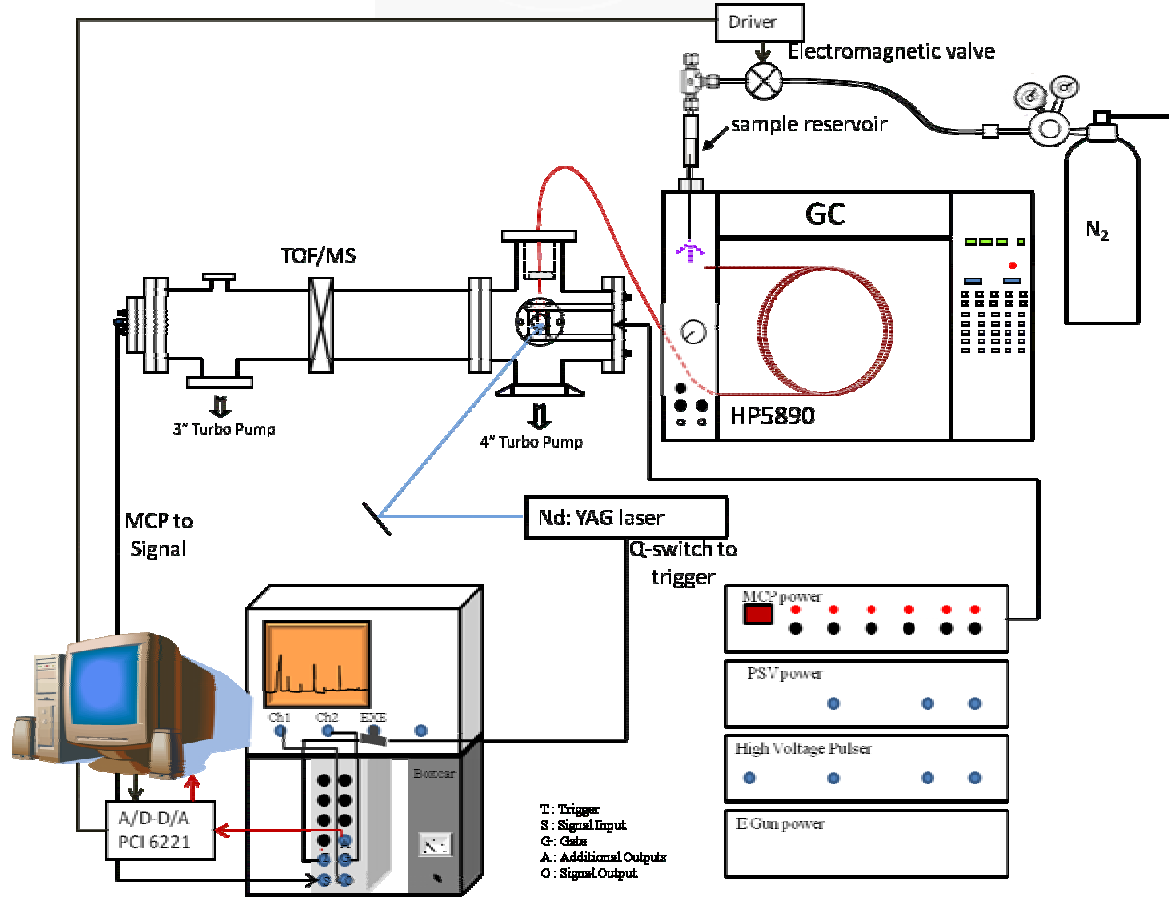
附錄 (五) 使用 LabVIEW 程式來調控延遲時間



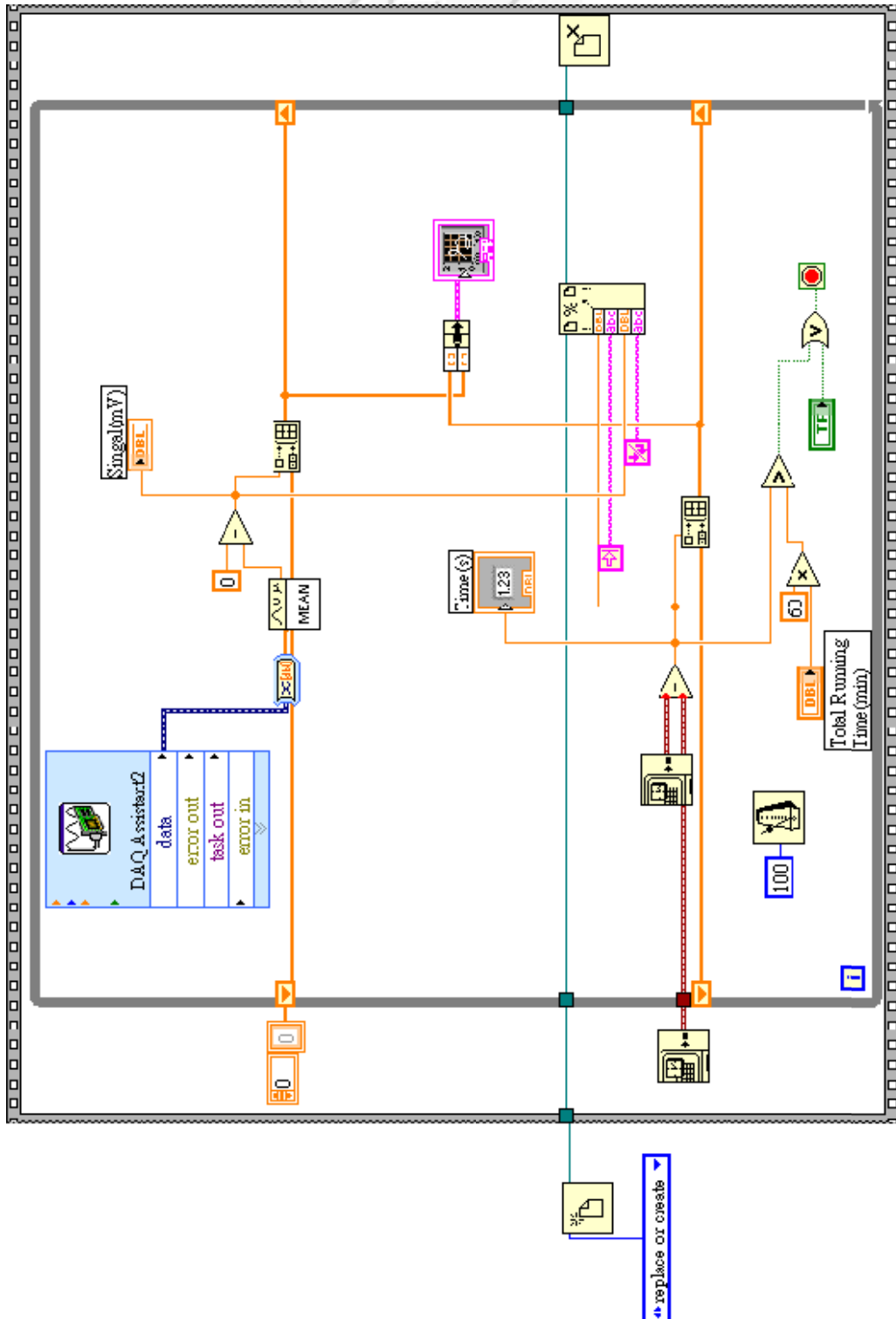
附錄（六）電磁閥連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀的儀器配置圖



附錄(七) 阿達瑪進樣器連接氣相層析儀與飛行時間質譜儀的儀器配置圖



附錄（八）使用 LabVIEW 程式來擷取箱車波形器所積分的訊號



附錄(九) 進樣阿達瑪序列 255 次之後的原始圖檔與轉檔之後的圖檔

