

濾毒罐壽限指示器(ESLI)發展回顧與現況

作者簡介

作者林炯志少校，畢業於中正理工學院應用化學系正 83 年班、中正理工學院應用化學研究所 88 年班、中正理工學院應用化學博士班 95 年班、化校正規班 96-2 期，歷任排長、工程官、所長，現任本校化學組教官。

提要

- 一、濾毒罐壽限指示器(End of Service Life Indicator, ESLI)可作為使用者更換濾毒罐時機的參考，可分為主動式與被動式2種。
- 二、主動式壽限指示器的優點是藉由電子感測，以燈光、聲號告知使用者，適用範圍廣，成本與複雜性為其主要缺點。便宜是被動式壽限指示器的優點，但易受個人感官(視覺、嗅覺)的影響，且僅適用於特定化合物。
- 三、目前壽限指示器的發展正朝向多重感測、縮小體積、降低功率以及無線傳輸發展。發展便宜、可靠及可拋棄的壽限指示器，將可明顯有效改善在化學戰(CW)環境中的個人與軍事單位防護。

壹、前言

一般的防護面具之濾毒罐內含活性碳，用以阻隔大範圍之呼吸性危害物質，包含具毒性與致病性之灰塵、煙霧、口沫、蒸汽或氣體。雖然這些濾毒罐可對危害性物質提供絕佳防護，惟其防護效果隨使用時間的增加而逐漸降低，甚至對危害物質不具任何防護效果，除非更換濾毒罐。

濾毒罐之壽限為防護面具使用安全與效率之關鍵因素。預測濾毒罐的壽限極為困難，因為它與許多因素相關，如環境溫度（註1）、相對濕度（註2）、危害物質的本質與濃度（註3）及使用者之呼吸速率（註4）。在許多例子中，當聞到危害物質的氣味或感到刺激時，就是濾毒罐到達飽和的首次指示（註5）。不幸的是，這項指示是高度危險的，因為許多危害物質的氣味門檻是在可允許

註1 Wood, G. O. Estimating service lives of organic vapor cartridges. American Industrial Hygiene Association Journal, 55, 1994, 11-15.

註2 Cohen, H. J., Zellers, E. T., and Garrison, R. P. "Development of a field method for evaluating the service lives of organic vapor cartridges: Results of laboratory testing using carbon tetrachloride." Part II: Humidity effects. American Industrial Hygiene Association Journal, 51, 1990, pp.575-580.

註3 Wood, G. O., and Lodewyckx, P. "An extended equation for rate coefficients for adsorption of organic vapors and gases on activated carbons in airpurifying respirator cartridges." American Industrial Hygiene Association Journal, 64, 2003, pp.646-650.

註4 Osmond, N. M., and Phillips, P. L. "Pressure drop and service life predictions for respirator canisters." American Industrial Hygiene Association Journal, 62, 2001, pp.288-294.

註5 Reist, P., and Rex, F. "Odor detection and respirator cartridge replacement." American Industrial Hygiene Association Journal, 38, 1997, pp.563-566.

的曝露極限之上(註6)。健康組織所建議的濾毒罐更換流程與程序冗長且耗時。理想的濾毒罐必須具有壽限指示器，以提醒配戴者注意濾毒罐的更換時機。

濾毒罐的壽限指示器可區分為被動及主動式 2 種。典型的被動指示器係採用指示紙方式，當濾毒罐內之吸附材料幾乎失效時，指示紙便會產生顏色變化。被動指示器的主要優點是將它併入濾毒罐的價錢非常便宜。然而，大部份被動指示器的主要缺點是，它們必須由使用者主動監視，且這些指示器一般僅針對特定的化學官能基，同時必須在有足夠燈光下才能進行觀察。相對的，主動指示器結合電子感測器來監視存在的污染，並可藉視訊或聲光信號主動警告使用者。大部份主動指示器的主要優點是限制較少，因此可在不同環境範圍中使用；而其主要的缺點是製作成本高。本文主要目的，在藉回顧過往 ESLIs 之濾毒罐發展歷程，作為國軍未來發展濾毒罐 ESLIs 技術的基礎。

貳、被動式壽限指示器介紹

呼吸器上的壽限指示器並不是新的概念。一次世界大戰後，Yablick (註7)發表用來量測濾毒罐剩餘壽限內建顏色指示器(如圖 1)的專利。Yablick 提出的指示紙可以將「有毒的或刺鼻的氣體」吸附在濾毒罐的側邊。1957 年 Dragerwerk (註8)申請了位於面具內部，使用者視線內的比色指示器。此項設計的缺點是，當明顯有害的濃度氣體已經進入面具內部時，它才會警告使用者。(如圖 2)

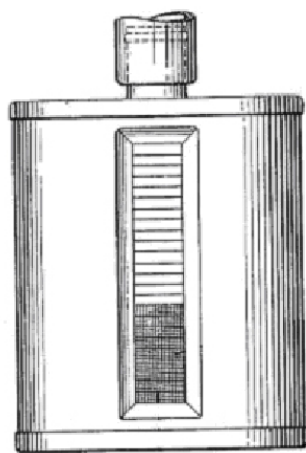


圖 1 指示型氣體面具濾毒罐

資料來源：Yablick, M. “Indicating gas-mask canister”, Mine Safety Appliances Co, 1929, Patent No. US1725893.

註6 Corbitt, S. M., Heger, E. A., and Sarvadi, D. G. “Use of air-purifying respirators for substances with limited or poor warning properties”, Isocyanates: Sampling, Analysis, and Health Effects, ASTM STP 1408, Vol., American Society for Testing and Materials, 2002, West Conshohocken, PA, United States.

註7 Yablick, M. “Indicating gas-mask canister”, Mine Safety Appliances Co, 1929, Patent No. US1725893.

註8 Dragerwerk, H., and Bernh, D. L., 1957, Patent No. GE962313.

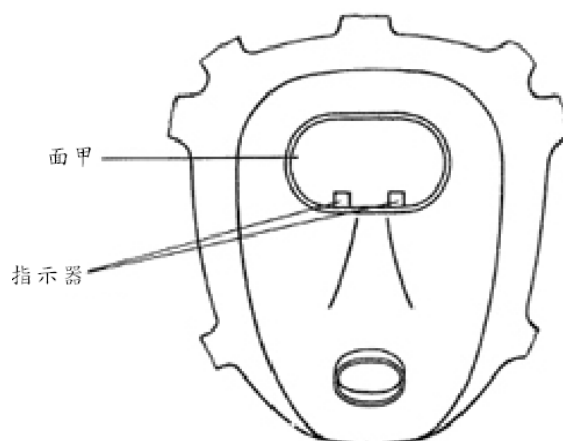


圖 2 位於面具內部的指示器

資料來源：Dragerwerk, H., and Bernh, D. L., 1957, Patent No. GE962313.

1960 年 Wiswesser (註9) 發明了可用來偵測濕度或蒸汽的濾毒罐視窗指示器。濾毒罐視窗的獨特設計是由兩片半圓盤所構成。其中一片半圓盤的顏色是不變的，另一片半圓盤則含有指示紙。當兩者顏色一致時，表示濾毒罐的壽限已到。目前 North Safety Products 也使用類似的 ESLI 原則。(如圖 3)

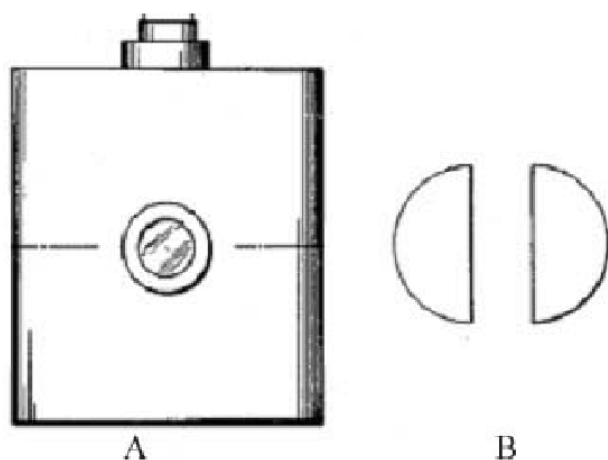


圖 3 (A)具有視窗指示器的濾毒罐 (B)構成 ESLI 的兩片半圓盤

資料來源：Wiswesser, W. J. “Window canister assembly”, Electric Storage Battery Co., 1960, Patent No. US2961303.

同樣地，Robert (註10) 於 1976 年設計了用來過濾乙烯有機物質的濾毒罐壽限指示器(如圖 4)。

註9 Wiswesser, W. J. “Window canister assembly”, Electric Storage Battery Co., 1960, Patent No. US2961303.

註10 Roberts, C. C. “Colorimetric vinyl chloride indicator”, Catalyst Research Corporation, 1976, Patent No. US3966440.

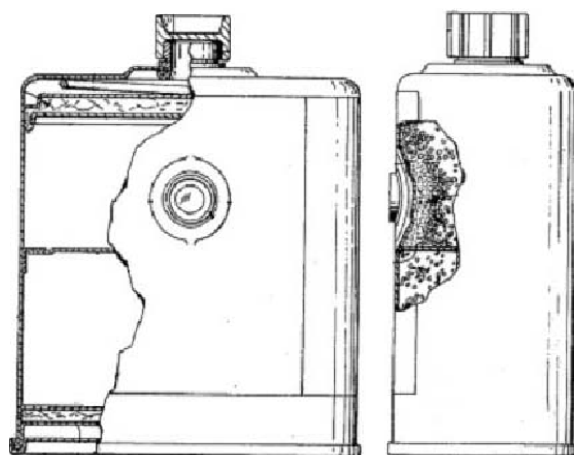


圖 4 氯乙烯比色指示器(Robert, 1976)

資料來源：Roberts, C. C. “Colorimetric vinyl chloride indicator”, Catalyst Research Corporation, 1976, Patent No. US3966440.

1978 年 Auergesellschaft GMBH (註11) 發表可以提升作業效率並增加濾毒罐壽限的補充型附加過濾連接器(如圖 5)。

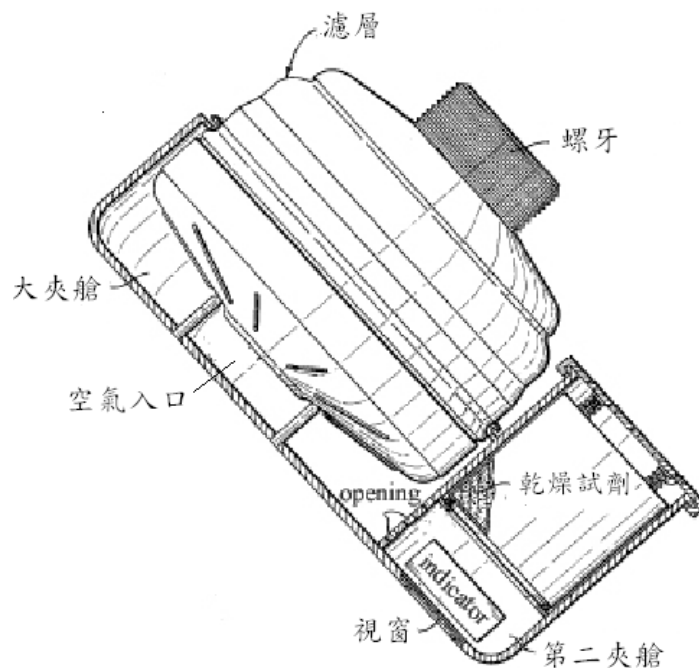


圖 5 含有乾燥試劑與比色指示器的補充型附加過濾連接器

資料來源：Brauer, L. W. “Combination of a supplementary filter and respirator filter”, Auergesellschaft GMBH, 1978, Patent No. US4088461.

註11Brauer, L. W. “Combination of a supplementary filter and respirator filter”, Auergesellschaft GMBH, 1978, Patent No. US4088461.

在濾層前方加裝的補充型附加過濾連接器，內含乾燥試劑以及用來顯示試劑耗盡的比色視窗。這項專利宣稱它可以增加濾毒罐內催化劑的殘餘壽限，然而這項設計的主要缺點是當濾毒罐主體完全耗盡時，它無法通知使用者。1979年 McAllister(註12)等人發表用來過濾氯乙烯單體的 ESLI。這項專利與 Roberts 的專利相似，然而主要的不同是將氧化錳(MnO_2)加入過錳酸鉀($KMnO_4$)中。氧化錳與過錳酸鉀同時存在的好處是提供較大的色差，使得指示器更容易被讀取。

美國光學公司於 1979 年申請了許多濾毒罐 ESLIs 的專利。他們的首項發明(註13)類似於 Yablick，特別的是它可同時運用在水溶性與非水溶性的有機氣體上。在這專利中，芳香族(aromatics)、氯化物及脂肪酮存在下，鉻酸鉀($K_2Cr_2O_7$)或鉻酸鈉便會產生顏色變化。在超過門檻極限值(Threshold Limit Value, TLV)前，指示器便會顯示濾毒罐(如圖 6)壽限已到。

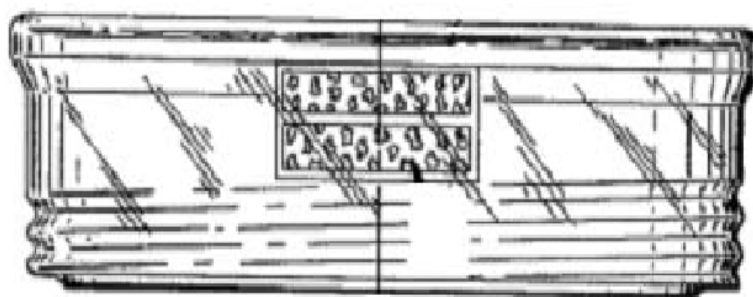


圖 6 針對有機氣體的 ESLI

資料來源: Corporation, A. O. Respirator cartridges, American Optical Corporation, 1979, Patent No. GB1554542.

不幸的是，此項設計的主要缺點是 ESLI 的外殼壽命明顯比濾毒罐的吸附材質短。美國光學公司於 1985 年更新他們的專利，將獨特的吸水功能材質併入指示器內(註14)。乾燥的化學試劑提供了更快的反應時間，在 ESLI 上有較佳的顏色變化解析度，以及明顯改善 ESLI 的外殼壽命。

註12McAllister, J. W., Ord, J. A. J., Anders, L. W., and Kohler, G. A. Respirator, Minnesota Mining and Manufacturing Company, 1979, Patent No. US4155358.

註13Corporation, A. O. Respirator cartridges, American Optical Corporation, 1979, Patent No. GB1554542.

註14Jones, J. A. "Respirator cartridge end-of-service life indicator", American Optical Corporation, 1985, Patent No. US4530706.

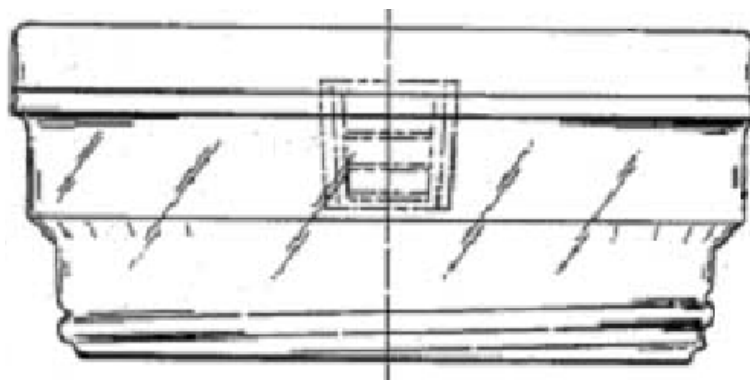


圖 7 在指示器前增加吸水篩的濾毒罐

資料來源: Jones, J. A. “Respirator cartridge end-of-service life indicator”, American Optical Corporation, 1985, Patent No. US4530706.

Eian (註15) 於 1981 年沿著濾毒罐內部透明邊，放置比色指示紙(如圖 8)。此項發明的新奇處在於濾毒罐內部的透明邊，它可以顯示整個吸附床的剩餘能力，而不是僅顯示指示視窗部份。

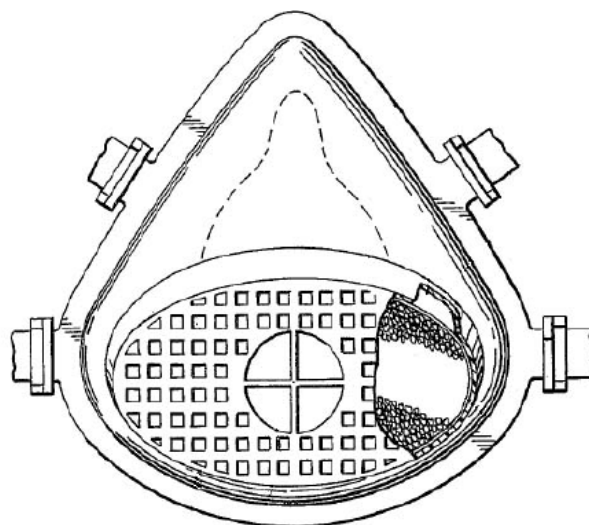


圖 8 Eian 設計的濾毒罐

資料來源: Eian, G. L. “Cartridge respirator with service life indicator”, Minnesota Mining and Manufacturing Company, 1981, Patent No. EP0042736.

Dragerwerk (註16) 1986 設計內建比色指示器的濾毒罐(如圖 9)。

註 15 Eian, G. L. “Cartridge respirator with service life indicator”, Minnesota Mining and Manufacturing Company, 1981, Patent No. EP0042736.

註 16 Lechnitz, K. “Colorimetric indicator for the indication of the exhaustion of gas filters”, Dragerwerk AG, Germany, 1987, Patent No. US4684380.

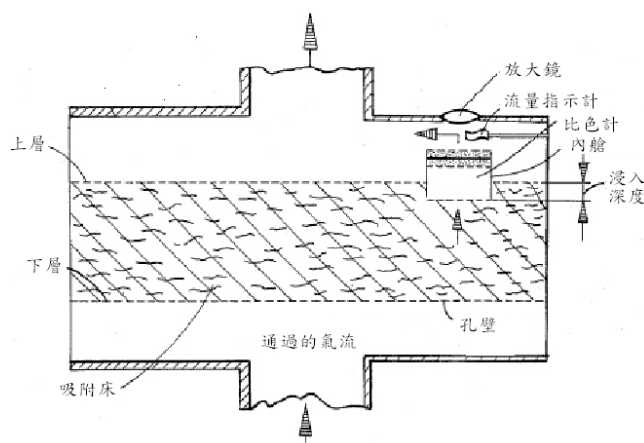


圖 9 濾毒罐內的比色計

資料來源：Leichnetz, K. “Colorimetric indicator for the indication of the exhaustion of gas filters”, Dragerwerk AG, Germany, 1987, Patent No. US4684380.

其獨特的設計是將指示器夾於，置於吸附床與上方無用空間之間。濾毒罐外的放大鏡可協助觀察比色計與流量計的變化。此外，可將指示器夾於，以不同深度浸入吸附床內，便可知道危害蒸汽通過濾毒罐的流程。Dragerwerk (註17) 於 1994 年改良了原本的設計，在戴面具之前避免毒氣進入指示器，當在穿戴時仍可保有指示器的功能(如圖 10)。然而此項設計與原設計相同，皆無法提供適當的警告，因為當顏色改變時，毒氣已進入面具內。

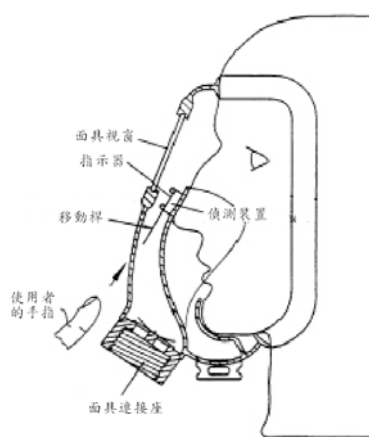


圖 10 偵測進入面具內部的毒氣指示器

資料來源：Fehlauer, K. U. “Breathing mask with an indicator signalling penetration of a toxic substance into the mask”, Dragerwerk AG, 1994, Patent No. US5323774.

註17Fehlauer, K. U. “Breathing mask with an indicator signalling penetration of a toxic substance into the mask”, Dragerwerk AG, 1994, Patent No. US5323774.

Haddington (註18) 於 1995 年取得了濾毒罐指示器的世界專利(如圖 11)。Haddington 設計的獨特概念是將指示器(例如：過錳酸鉀)置於面具與濾毒罐之間。

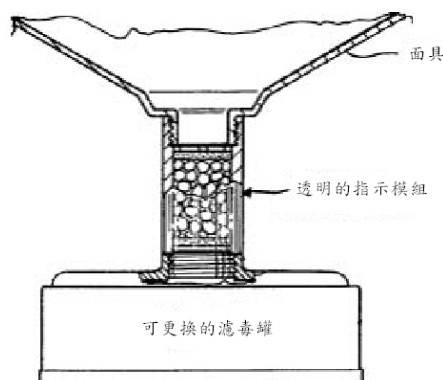


圖 11 連接濾毒罐與面具的指示器模組

資料來源: Haddington, D. W. "Respiratory filter indicator", Purecab Australia Pty Ltd, 1995, Patent No. WO9512432.

2002 年 North Safety Products (註19) 申請了許多具有壽限指示器的濾毒罐專利。它與 Yablick 的設計類似，使用指示紙偵測酸性試劑的存在與否。主要的不同是它的機械設計，穿戴者可以同一方向連續旋轉濾毒罐，直到顏色變化出現在視線內(如圖 12)。

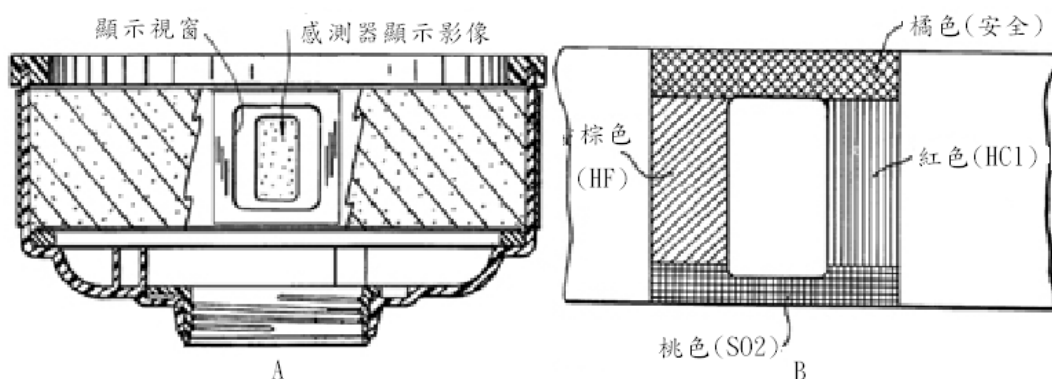


圖 12 (A)濾毒罐與指示紙位置 (B)特定酸性試劑的顏色變化

資料來源: Curado, L., and deMedeiros, E. "Service life indicator for respirator cartridge", North Safety Products, Inc., 2002, Patent No. US6497756 B1.

註18 Haddington, D. W. "Respiratory filter indicator", Purecab Australia Pty Ltd, 1995, Patent No. WO9512432.

註19 Curado, L., and deMedeiros, E. "Service life indicator for respirator cartridge", North Safety Products, Inc., 2002, Patent No. US6497756 B1.

2003 年與 2004 年間，美國 Scentczar Corp（註20）發表用來量測吸附揮發性有機化合物吸附床殘餘壽命的簡易廉價指示帶(如圖 13)。這家公司宣稱亦可將此指示帶應用至濾毒罐，而其主要的問題是指示帶無法適切地反應濾毒罐的殘餘壽命。原因是每個人的呼吸速率不同，特別是在不同的作業條件下。雖然以上這些專利對 ESLIs 的技術有著明顯的貢獻，但是對於濾毒罐吸附床的敏感度以及適用的毒物環境範圍，仍有極大的改進空間。

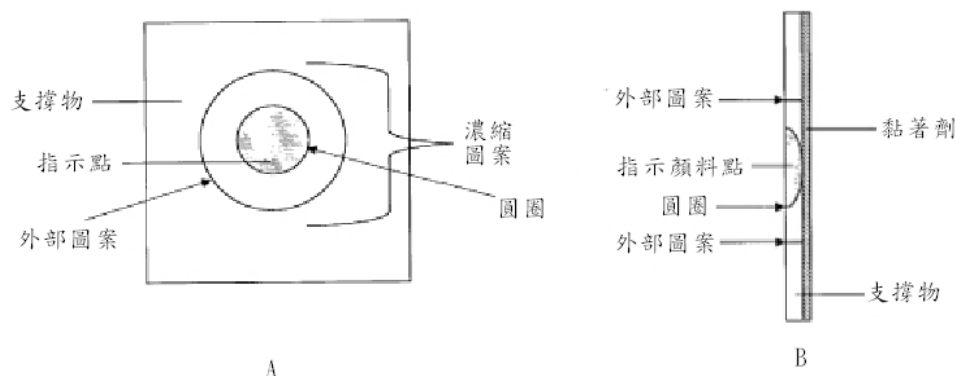


圖 13 Scentczar Corp 的壽限指示器(A)前視圖 (B)側視圖

資料來源：Watson, E. J., Caraher, T. W., Bennett, M. R., Roehl, J. E., Greenfield, M. J., and Ericsson, A. J. “Residual Life Indicator”, Scentczar Corporation, 2004, Patent No. US6701864.

二、商業上可獲得的被動式比色 ESLI 濾毒罐

1998 年，職業安全與健康部門(OSHA)建議使用者針對可能的污染，提供配有國家職業安全與健康學院所核定的 ESLI，或者運用濾毒罐的更換流程，以確保能夠在危害物質突穿之前更換濾毒罐。（註21）2002 年 2 月，從市場上撤回許多含有被動式 ESLI 的面具，因為在戴上全罩式面具時，無法看到這些在濾毒罐上的指示器。（註22）目前，North Safety Products 是唯一提供含有各種 ESLI 濾毒罐的公司。目前銷售的 4 種型態濾毒罐(如表 1，註23)適用於有機氣體、酸(HCl、HF、SO₂、H₂S)、鹼(氨)或在有水銀/氯的環境。這些濾毒罐的設計可是他們的專利。

註20 Watson, E. J., Caraher, T. W., Bennett, M. R., Roehl, J. E., Greenfield, M. J., and Ericsson, A. J. “Residual Life Indicator”, Scentczar Corporation, 2004, Patent No. US6701864.

註21 Regulations predating the January 1998 OSHA Revision, Regulations predating the January 1998 OSHA Revision, Federal Register, 63, 29 C.F.R. 1910.134, Jan 8, 1998, 1152

註22 Metzler, R. W. (2002) Withdrawal of Aearo Company's full facepiece respirators with the R59A mercury vapor/chlorine cartridge. National Institute for Occupational Safety and Health.

註23 North Safety Products homepage, 2004, <http://www.northsafety.com>.

濾毒罐	描述
	Organic vapour (Toluene Diisocyanate)
	HCl, HF, SO ₂ , H ₂ S
	Ammonia
	Mercury, chlorine

表 1 North Safety Products 所銷售 4 種含有 ESLI 型態的濾毒罐

資料來源: North Safety Products homepage, 2004, <http://www.northsafety.com>.

這些 ESLI 設計主要缺點就是它們僅能偵測特定的化學官能基。因此，當同時存在多種不同官能基的危害性化學物質時，這些 ESLI 都將無法適用。(註24)

三、非比色被動指示器

Wollin 等人(註25)於 1932 年提出一項獨特的 ESLI 概念，當曝露在污染環境中且濾層失效時，指示器便會釋放一種化學物質，使穿戴者能夠聞到。在這專利中，以氰酸氣體為例，當它穿透濾床，被指示器偵測到時，指示器便會產生尼古丁的氣味，通知使用者應該要更換濾毒罐。1998 年 TNO(註26)將此概念發揚光大，藉由氣味通知使用者，濾毒罐差不多要失效了(如圖 14)。

註24 NIOSH White paper: respirators, Control of Workplace Hazards for the 21st Century: Setting the Research Agenda, 1998, Chicago, Illinois.

註25 Wollin, K., Smolczyk, E., and Engelhard, H. “Method for indicating the exhaustion of substances used for cleaning gases”, Gasgluhlicht Auer GmbH Deutsch, 1932, Patent No. US1845000.

註26 Jager, H., and Van de Voorde, M. J. “Device for removing one or more undesirable or dangerous substances from a gas or vapor mixture and a gas mask comprising such a device”, Nederlandse Organisatie Voor Toegepastnatuurwetenschappelijk Onderzoek TNO, 1998, Patent No. EP0838243.

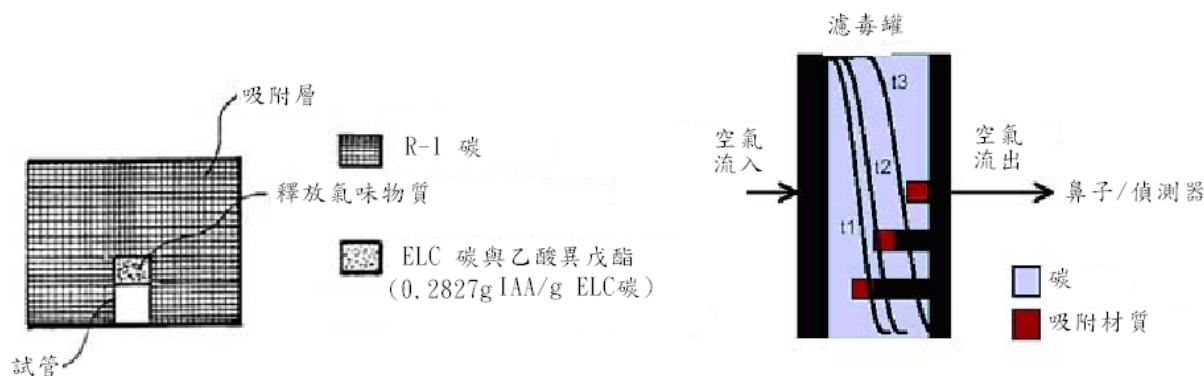


圖 14 濾毒罐的側視圖

資料來源: Jager, H., and Van de Voorde, M. J. “Device for removing one or more undesirable or dangerous substances from a gas or vapor mixture and a gas mask comprising such a device”, Nederlandse Organisatie Voor Toegepastnatuurwetenschappelijk Onderzoek TNO, 1998, Patent No. EP0838243.

此項專利宣稱當濾毒罐吸入有機氣體與危害物質，並與氣味活性碳接觸達到飽和時，氣味便會到達使用者。使用者聞到此味道時，就知道濾毒罐已經失效。儘管這項濾毒罐 ESLI 指示器的技術概念是獨特的，但對於濾毒罐的適當更換時機仍是值得懷疑的。身體因子在不同呼吸速率與不同健康條件下(例如感冒造成鼻塞)，因為個人的藥物效應以及嗅覺的降低，可能造成太早或太晚丟棄濾毒罐。太早丟棄會造成成本增加，太晚丟棄則會造成呼吸道危害。再者，使用者對濾毒罐效率一旦產生懷疑，可能會造成使用者在危害條件下執行任務的障礙。

參、主動式壽限指示器(AESLI)

AESLI 系統是由電子元件所組成，用以監視污染程度，並以視訊或聲號主動發出警報告知使用者。1965 年 Loscher (註27) 發展出用以偵測濾毒罐內有機氣體的機械電子警報裝置(如圖 15)。在這設計中，使用蠟來連接兩條電極彈簧。在有機氣體存在的情況下，造成蠟的強度減弱，接著釋放彈簧啟動警示燈。此項設計的缺點是它的複雜性，以及在環境溫度改變下可能造成的誤警。

註27 Loscher, R. A. “Gas contaminant sensing device”, Selas Corp of America, 1965, Patent No. US3200387.

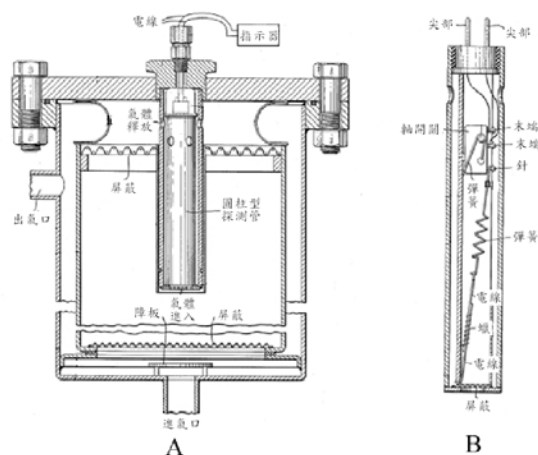


圖 15 機械電子式的 ESLI (A) 濾毒罐 (B) 探針

資料來源: Loscher, R. A. "Gas contaminant sensing device", Selas Corp of America, 1965, Patent No. US3200387.

1973 年 Wallace 的第 1 項專利 (註28) 是藉由將電極插入過氧化鉀吸附床，來量測氧氣罐的剩餘能力。Wallace 的獨特設計是隨吸附水量的增加，量測電阻的變化情形，當吸附床趨近飽和時便會啟動警報器。主要缺點是相較於活性碳濾毒罐，它的壽命太短(僅約 25 分鐘)。1975 年 Wallace 的第 2 項專利 (註29) 是藉由量測含高分子氮的電阻變化，來偵測毒性氣體(酸、酸的前驅物以及烷基鹵化物)的電子式安全警報系統(如圖 16)。

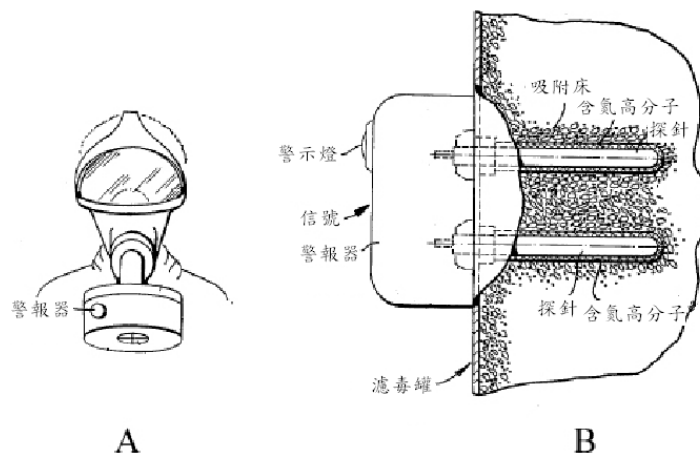


圖 16 電子式警報系統(A) 濾毒罐(B) 偵測系統

資料來源: Wallace, R. A. "Chemically activated warning system", Wallace, R. A., 1975, Patent No. US3902485.

濾毒罐內的毒性氣體會將含有高分子的氮轉換成四氮鹽基，會明顯地降低電阻。同樣地於 1975 年 Wallace 獲得濾毒罐警報系統的第 3 項專利 (註30)。

註28 Wallace, R. A. "Chemical breathing apparatus with alarm device", Wallace, R. A., 1973, Patent No. US3773044.

註29 Wallace, R. A. "Chemically activated warning system", Wallace, R. A., 1975, Patent No. US3902485.

註30 Wallace, R. A. "Thermally activated warning system", Wallace R. A., 1975, Patent No.

在這設計中，將 2 電極(其中一電極必須覆蓋上低熔點的絕緣材料(例如：蠟))放入活性碳濾床中(如圖 17)。

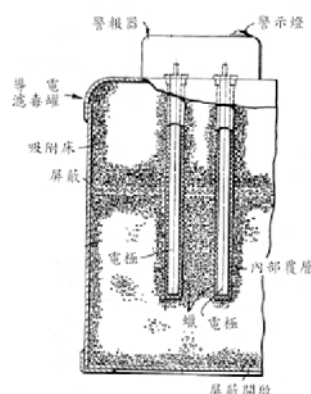


圖 17 熱啟動濾毒罐警報系統

資料來源：Wallace, R. A. “Thermally activated warning system”,
Wallace R. A., 1975, Patent No. US3911413.

此項專利宣稱當有毒氣存在時，活性碳床會產生熱，接著將蠟熔化而形成電通路，進而啟動警報器。1978 年，NIOSH 以金屬氧化物氣體感測器(MOGS)作為有機氣體濾毒罐之壽限指示器（註31）。選擇 MOGS 是因為它的成本低、易獲得以及適用於大部份的氣體。而其缺點是高操作溫度(約 200°C)會造成大電流洩漏。

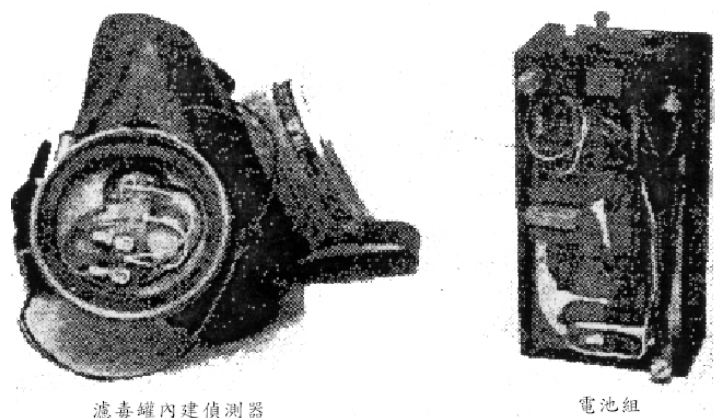


圖 18 含有金屬氧化物氣體感測器之濾毒罐警報系統

資料來源: NIOSH Development of a prototype service-life indicator for organic vapor respirators, PB91-136309, NIOSH, 1978, Cincinnati, OH, USA.

1979 年，美國光學公司的專利是將放熱感測器置於濾毒罐承接管內或面具凹槽內(如圖 19)。

US3911413.

註31 NIOSH Development of a prototype service-life indicator for organic vapor respirators, PB91-136309, NIOSH, 1978, Cincinnati, OH, USA.

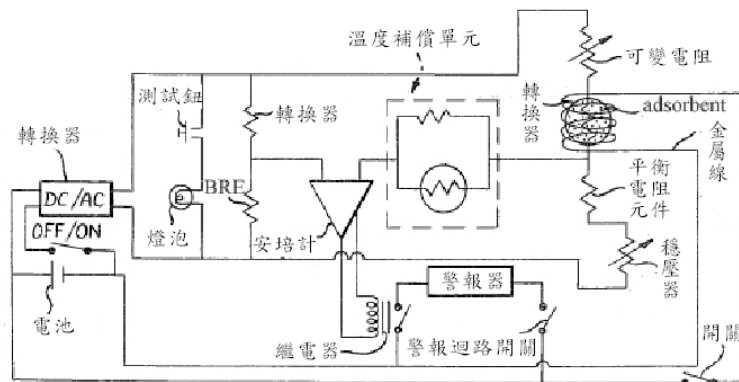


圖 19 偵測濾毒罐壽限之電路圖

資料來源：Magnante, P. C. “Respirator cartridge end-of-service life indicator”, American Optical Corporation, 1979, Patent No. US4146887

這項發明的主要架構是當氣體被活性碳吸附時就會放熱。當氣體被吸附期間，感測器監視放熱情形。活性碳吸附有機氣會產生明顯的放熱，約 10~15℃。此項設計亦將參考元件併入，以消弭因環境波動溫度所造成的誤鳴。主要缺點是在低濃度期間的持續曝露，活性碳吸附床逐漸飽和造成些微溫度的改變，以致於無法啟動警報。

1984 年，NIOSH 建議當消耗 90% 的濾毒罐時，AELIs 應該提供使用者進一步的警告。1989 年，Auergesellschaft GMBH 發表的警告裝置是使用標準電化學量測元件(如圖 20)偵測危險氣體。(註32)

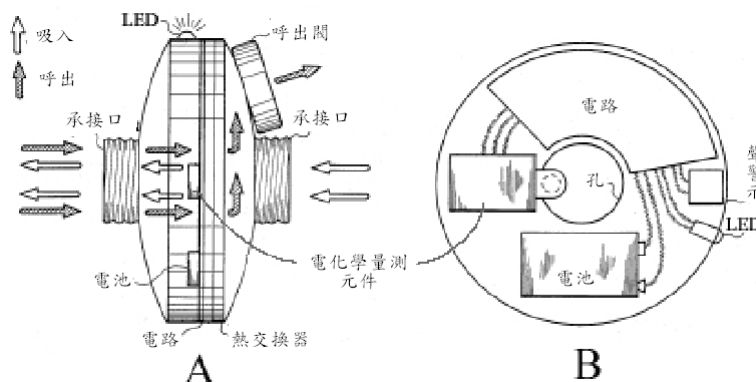


圖 20 含有電化學感測器的警報裝置(A) 側視圖(B) 俯視圖

資料來源：Freidank, M., Coym, J., and Schubert, A. “Warning device to indicate the state of gases exhaustion of a gas filter retaining dangerous gases”, Auergesellschaft GMBH, 1989, Patent No. US4873970.

註32 Freidank, M., Coym, J., and Schubert, A. “Warning device to indicate the state of gases exhaustion of a gas filter retaining dangerous gases”, Auergesellschaft GMBH, 1989, Patent No. US4873970.

此警報裝置是介於濾毒罐與面具之間(如圖 21)。電化學量測元件持續量測毒性氣體(例如：一氧化碳、氯氣、硫化氫以及氫化氰)的濃度，直到這些氣體濃度高於預設值時，便發出警報(燈號與聲響)。此項設計可能的缺點是，只有當毒氣穿過濾毒罐後才能被偵測到，因此無法適時警告使用者逃離危險環境，並更換濾毒罐。

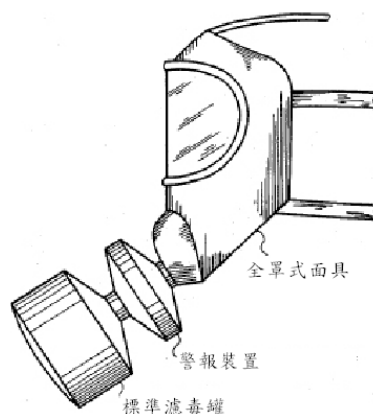


圖 21 警報裝置

資料來源: Freidank, M., Coym, J., and Schubert, A. “Warning device to indicate the state of gases exhaustion of a gas filter retaining dangerous gases”, Auergesellschaft GMBH, 1989, Patent No. US4873970.

1989 年，Stetter 發表了化學電阻感測裝置(如圖 22)。

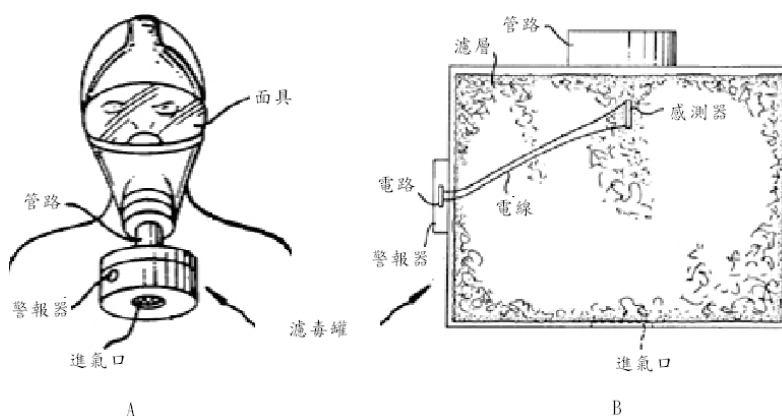


圖 22 (A) 面具與濾毒罐(B) 濾毒罐內的化學電阻感測裝置

資料來源: Stetter, J. R. “ Sensor for detecting the exhaustion of an adsorbent bed”, Transducer Research Inc., 1989, Patent No. US4847594.

指示裝置乃藉量測化學活性覆層的導電性，當吸附飽和時，便提供即時性的警報。此項裝置的優點是對許多危害物質都能夠有反應，且能降低因環境不同(例如：溫度與相對濕度)所造成基線偏移。1991 年，Stetter 將警報裝置從面具

側邊(如圖 22)移至面具前方(如圖 23)。新的位置不會妨礙使用者的視線，且能清楚地看見閃光。(註33)

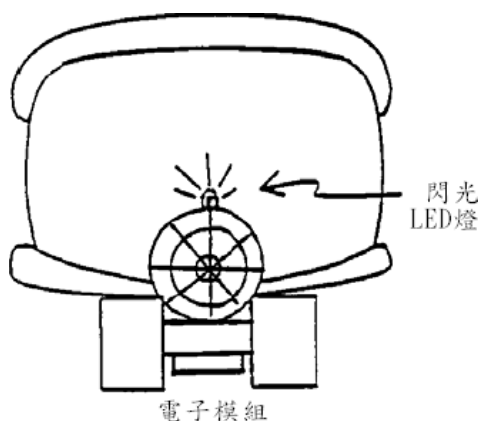


圖 23 面具上 ESLI 的原型

資料來源: Stetter, J. R. “ Sensor for detecting the exhaustion of an adsorbent bed”, Transducer Research Inc., 1989, Patent No. US4847594.

1991 年，Geraetebau GMBH 將許多氣體感測器(如圖 24)置於濾毒罐與面具之間。指示器監視氣體的電阻、電壓或電容的變化，當其超過預設範圍後馬上發出警報。

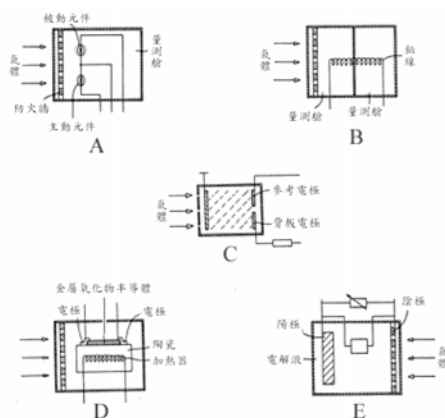


圖 24 五種感測器(A) 熱反應型的爆炸感測器(B) 熱導感測器 (C) 一氧化碳感測器(D) 毒化物半導體感測器(E) 氧濃度感測器

資料來源: Hubner, H. J. “ Gas work with sensing and alarm means”, Geraetebau GMBH, 1991, Patent No. US5018518.

1994 年，Dragerwerk 發表控制吸入氣體通過指示器的專利。指示器同時調節濾毒罐的滯留效應以及面具邊緣的密封效應。再者，微電腦類晶片指示器能

33 Maclay, G. J., Yue, C., Findlay, M. W., and Stetter, J. R. “ A prototype active end-of-service-life indicator for respirator cartridges”. Applied Occupational and Environmental Hygiene, 6, 1991, pp.677-682.

夠偵測不同等級的污染。指示器本身含有光源與偵測器(如圖 25)。指示器利用吸收的光強度(穿透或反射)來量測危害物質的量。

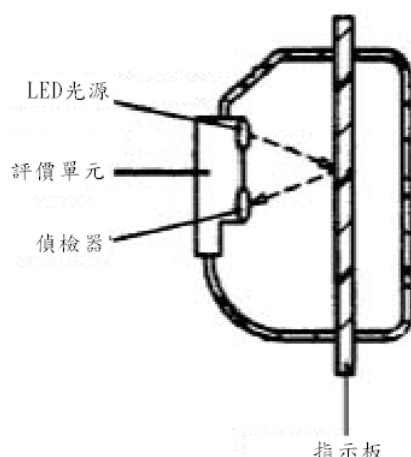


圖 25 電子指示器(光源與偵測器)

資料來源: May, W., Bather, W., van der Smitten, C. E., and Muhmel, G. “Respirator with inner half mask and pollutant indicator”, Dragerwerk AG, 1994, Patent No. US5297544.

3M 公司於 1996 年獲得的濾毒罐 ESLI 專利是非常複雜的。這項發明的獨特概念是將取樣裝置(如圖 26)接在濾毒罐旁。吸附材質持續對通過空氣取樣處理，並提供濃度主動指示(聲光、視訊或觸覺)。指示器產生訊號的速率，隨著目標化合物濃度而不同。這發明亦允許更換不同的試劑曝露指示器，而不會干擾空氣流量。此外，可以將處理器卸下，量測環境中目標化合物的濃度，接著再將處理器裝回去，量測通過濾毒罐的化合物濃度。此外，可以將大範圍的感測器接至呼吸單元，來監視危害試劑的濃度。

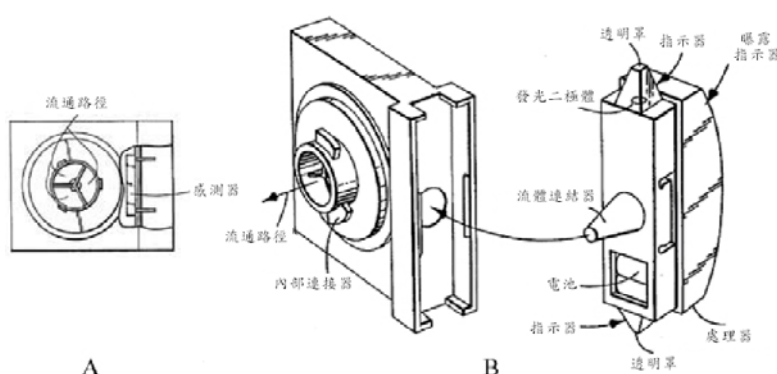


圖 26 空氣取樣 ESLI

資料來源: Debe, M. K., Yuschak, G., Parsonage, E. E., Poirier, R. J., and Miller, L. R. “Exposure Indicating Apparatus”, Minnesota Mining and Manufacturing Company, 1996, Patent No. WO9612524.

此項指示單元唯一的限制就是指示器直接位於濾毒罐的後方(如圖 27)，當指示器發出警報時，若未及時更換濾毒罐，則可能會有潛在的危險。ESLI 系統在濾毒罐達到 90%飽和時通知使用者，因此才能允許使用者有足夠的時間更換濾毒罐，或從危害環境中逃脫。

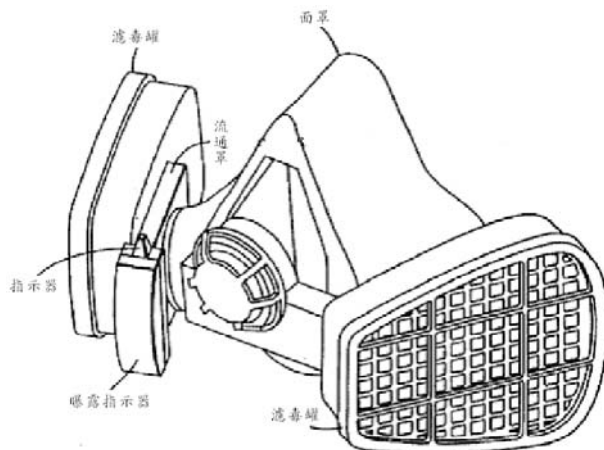


圖 27 ESLI 相對於面具與濾毒罐的位置

資料來源: Debe, M. K., Yuschak, G., Parsonage, E. E., Poirier, R. J., and Miller, L. R. “ Exposure Indicating Apparatus”, Minnesota Mining and Manufacturing Company, 1996, Patent No. WO9612524.

Bernard 等人於 2002 年發表含有相當簡單光纖化學感測器(FOCS)的濾毒罐壽限指示器。這指示器的設計概念類似於 Dragerwerk 的專利。也就是當偵測器量測到的光強度低於預設值時，氣體/蒸汽飽和以及濾毒罐過期就會啟動警報。Bernard 等人宣稱這種偵檢危害物質的方法比之前所提的 ESLI 具有更大的範圍，因為它無針對性，且適用於所有可被活性碳與多孔矽吸附的化合物(如圖 28、29)。也就是說，當多孔矽吸附飽和時，通過指示器的光強度就會減弱。

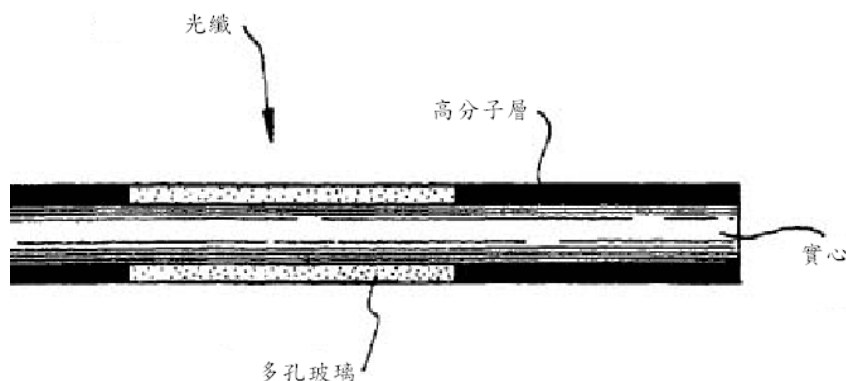


圖 28 含有多孔玻璃的光纖(表面積約 250m²/g)

資料來源: Bernard, P., Caron, S., St.Pierre, M., and Lara, J.” End-of-service indicator for a respirator cartridge”, Institut National D'Optique, Quebec, 1999, Patent No. WO9927352.

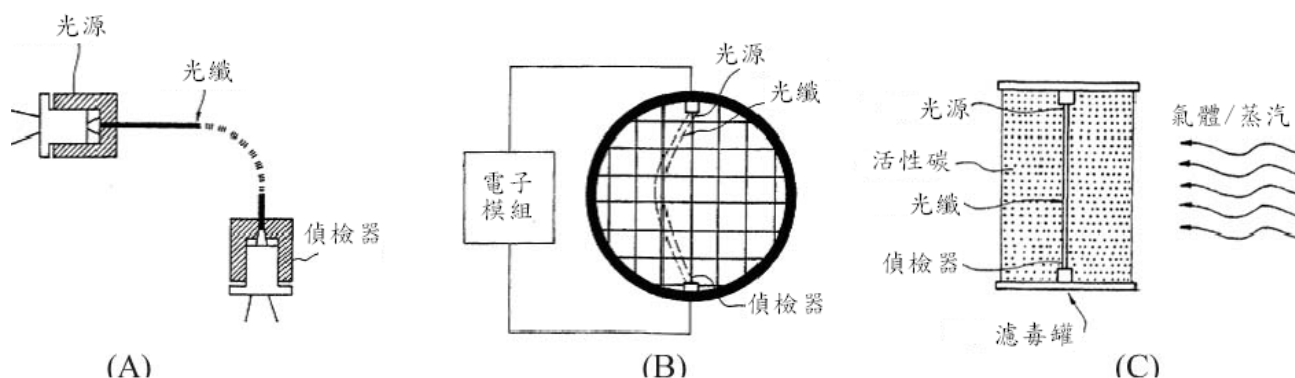


圖 29 濾毒罐之光纖化學感測器(FOCS)(A)光源與偵檢器(B)連接 FOCS 的電子模組(C)濾毒罐內的感測器。

資料來源:同圖 28。

此外，Bernard 等人的專利是使用相當便宜且常見的電子元件(也就是光轉換偵測器、紅外線(800nm)電光二極體以及 LED 警示燈)。其簡易的設計、廉價的製造成本，以及有效偵檢危害物質，成為 ESLI 商業化的首選。2001 年，中國健康與疾病防治站發表了適用於有機毒性氣體濾毒罐的壽限指示器。這項設計的特徵為電子氣體感測裝置，當濾毒罐吸附飽和時便發出警報。它是將感測器直接放置於濾毒罐後方(類似於 1997 年 3M 公司所發表的專利)，並將聲音警報系統置於濾毒罐旁(如圖 30)。

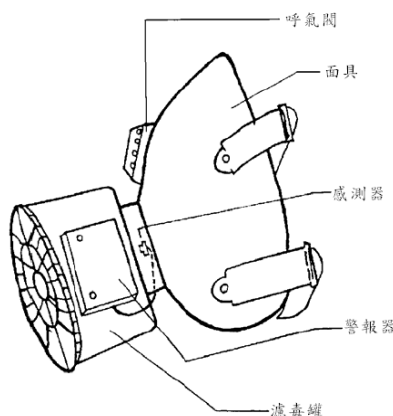


圖 30 適用於有機氣體的濾毒罐壽限指示器

資料來源: Wu, T., Li, Q., Li, S., Wan, C., Lin, B., She, Q., Zhang, Q., Chen, S., Zhong, T., Zhao, H., Wang, J., and Wu, L. "Filter-mask with expiry indication for organic toxic gas", Health and Epidemic Prevention Station, 2001, Patent No. CN1281738.

2002 年，Shigematsu 等人也將感測器置於濾毒罐與面具之間(如圖 31)。

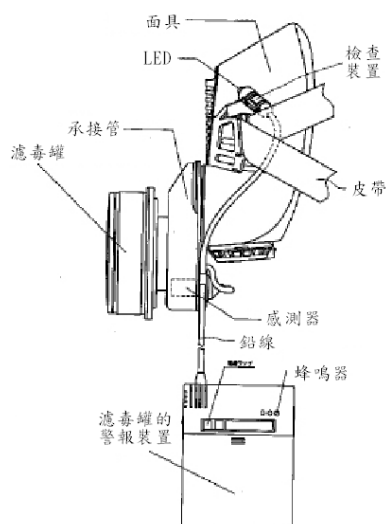


圖 31 日製適用於有機氣體的濾毒罐壽限指示器構造圖

資料來源: Shigematsu, Y., Kurano, R., and Shimada, S. “Gas mask having detector for detecting timing to exchange absorption can”, Shigematsu Works Co Ltd and New Cosmos Electric Corp., 2002, Patent No. JP2002102367.

此項日本專利是利用電子方式監視濾毒罐內指示紙的顏色變化來判斷有機氣體的存在與否。同時，利用連接至感測器的 LED 燈與警告裝置(如圖 31)通知穿戴者何時須更換濾毒罐。

2003 年，Hori 等人測試含有商業上可獲得的半導體氣體感測器呼吸器。這裝置(如圖 32)非常類似於 Shigematsu 等人的日本專利(如圖 31)。它可偵測不同濕度下的有機氣體，但對於氯仿是較鈍感的。電子式 ESLI 設計的主要缺點是高耗電(6V)；較短的操作時間(6~8 小時)；高成本(電池的更換頻率)；以及妨礙操作者效率的尺寸。

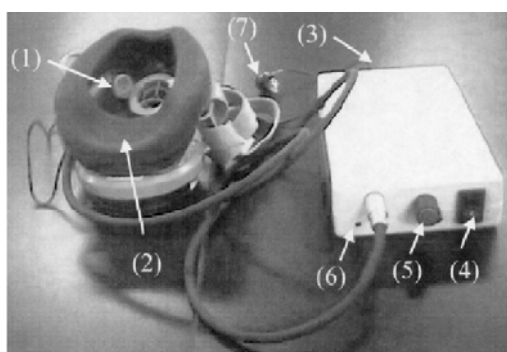


圖 32 Hori 等人設計的呼吸器(1)半導體感測器(2)面罩(3)警報系統控制盒(4)電源開關(5)敏感度調整鈕(6)警報指示器(7)耳機

資料來源: Hori, H., Ishidao, T., and Ishimatsu, S. “Development of a new respirator for organic vapors with a breakthrough detector using a semiconductor gas sensor”. Applied Occupational and Environmental Hygiene, 18, 2003, pp.90-95.

肆、ESLIs 發展現況

許多組織目前正在發展主動式 ESLIs，且世界各國的國防機構也正積極測試研發。Scentcar 公司目前正使用半導體感測器(如圖 33)，來評估偵測揮發性有機化合物(VOCs)的主動式殘餘壽限指示器。



圖 33 Scentcar 公司的主動式 ESLIs

資料來源: Roehl, J. E., Caraher, T. W., Kalmes, K. A., and Isley, E. A.

“Residual life indicators - point chemical detectors used to measure the capacity of activated carbon in protective garments, gas mask filters, and collective protection filters, Proceedings of the First Joint Conference on Point Detection for Chemical and Biological Defense”, 2000, Williamsburg, VA.

半導體感測器藉由電阻的變化來量測碳床上危害物質的濃度，並藉以評估它的殘餘能力。相較於 1975 年 Wallace 與 1990 年 Stetter 所發表的半導體主動式 ESLIs 專利，它無法量測危害物質濃度，僅能針對存在的危害物質發出警報。Scentcar 公司所發表的主動式感測器的可能限制為攜帶性、成本與高耗電。此項感測器目前正由美國海軍研究實驗室(NRL)作測試。

美國的 Cyrano Sciences 已將手持式的「電子鼻」商業化，稱作 Cyranose，其有能力分辨相似的氣體/蒸汽。Cyrano Sciences 的電子鼻主體是內含 32 種碳黑-有機高分子合成物化學電阻感測器（註34）。在氣體/蒸汽存在下，透過 32 種不同感測器反應產生的圖樣，再利用圖樣辨識軟體來鑑定。目前正在研究將類似的化學電阻器應用在 ESLIs 以及全裝防護與濾毒罐的殘餘壽限指示上(註35，如圖 34)。美國海軍研究實驗室(NRL)也正在評估 Cyrano Sciences 化學電阻器的技術。

註34 Stetter, J. R., and Penrose, W. R. “Understanding chemical sensors and chemical sensor arrays (electronic noses)”: Past, present and future. Sensors Update, 10, 2002, pp.189-229.

註35Cyrano Sciences, Array based chemiresistor sensors for residual life and end of service life indication, NIOSH presentation. (2002)



圖 34 Cyrano Sciences 的殘餘壽限指示器(A)濾毒罐內的化學電阻器(B)將化學電阻器或電子鼻整合至全裝防護(C)電子鼻晶片

資料來源: Lewis, N. S., Dixon, J., Grubbs, R. H., and Goodman, R. M. "Techniques and systems for analyte detection", Cyrano Sciences Inc, 2003, Patent No. NZ504675.

美國陸軍 Edgewood Chemical and Biological Centre(ECBC)與美國海軍研究實驗室(NRL)正在研究表面聲波(SAW)感測器、化學電阻(CR)感測器以及光離子(PID)偵測器作為呼吸器 ESLI 的可能。(註36)初步的測試結果顯示，這些感測技術可以偵測二甲基磷酯(DMMP)與模擬神經毒劑。(註37)

此外，ECBC 與 NRL 目前正在評估由 ChemMotif 公司發表的比色指示膜專利(註38)，用以偵測存在於碳床上的不同有機氣體。當染料被危害物質擠至可見的接收層時，就可看見顏色的變化(如圖 35)。這些化學指示膜正在對廣泛的化學戰劑與毒性工業化學物質作測試。

註36Gardner, P., McGill, R. A., Lawhon, S., Weir, D. W., Greenblatt, J., Chung, R., and Tevault, D. "End-of-service-life indicators for NBC protective filters", 7th International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents, Stockholm, Sweden, 2001

註37Lewis, N. S. "Electronic nose" chip microsensors for chemical agent detection, 23rd Army science conference, Orlando, Florida, 2002

註38Gardner, P. D. "Development of an end-of-service-life indicator for NBC mask filters", 23rd Army science conference, Orlando, Florida, 2002

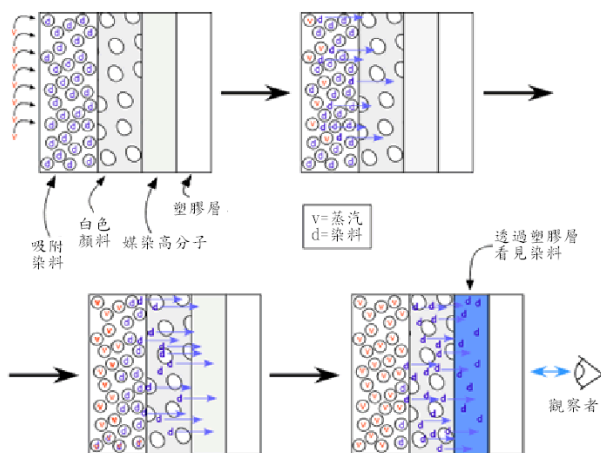


圖 35 比色指示膜染料釋出流程 (註39)

資料來源: Gardner, P. D. "Development of an end-of-service-life indicator for NBC mask filters", 23rd Army science conference, Orlando, Florida, 2002

TNO 是目前研究 ESLIs 的第 4 個執行組織。TNO 於 1998 年發表 ESLI 專利，從碳床內的特定區域內釋放出氣味，藉由氣味告知使用者濾毒罐快失效了。此項原始設計的限制因素，包括了個人嗅覺敏感度以及對此氣味所產生的效應。因此，TNO 已經發展了視覺化學感測器，用以偵測信號化合物的釋放(註40，如圖 36)。使用螢光指示染料取代氣味，從碳床釋放出螢光指示染料，接著被視覺化學感測器偵測到，於是發出警報。此外，這裝置含有脈衝式 LED 與時間控制電路，可以明顯降低能量的耗損。

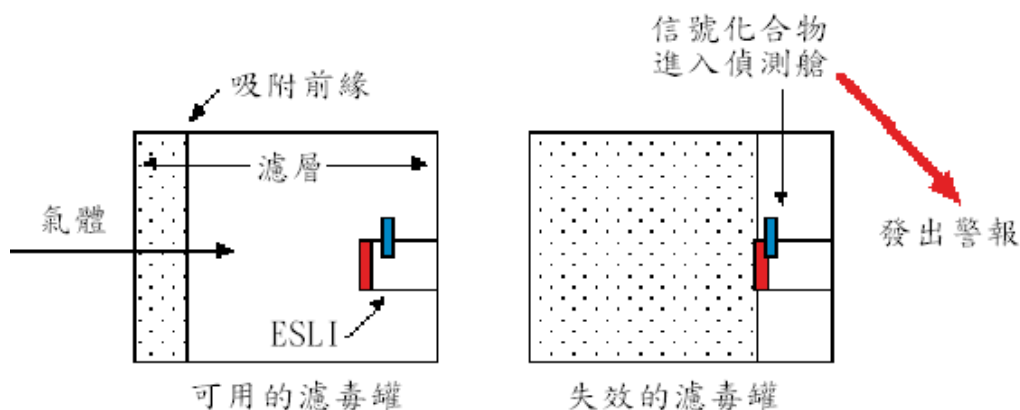


圖 36 視覺化學感測器

資料來源: End of service life indicator (ESLI) device for gas filters, TNO Nutrition and Food Research product sheet. 2004

註39ChemMotif Technology homepage, 2004, <http://www.chemmotif.com/technology.htm>.

註40End of service life indicator (ESLI) device for gas filters, TNO Nutrition and Food Research product sheet. 2004

伍、結語

針對可應用在混合化學物質的濾毒罐壽限指示器而言，目前尚未有可正確判斷與值得信賴的方法。因為壽限指示器是複雜的，需要周詳的專業判斷才能訂出合理的更換流程。對於複雜環境下的更換流程，必須以合理的假設為基礎，其中包括了對穿戴者的安全保證。且僅在空氣中危害物質的總濃度已知的條件下，才能作出最佳的評估。

儘管國外有大量的研究工作投注於濾毒罐壽限指示器的開發上，但尚未有能夠同時偵檢化學戰劑(神經/糜爛戰劑、酸性氣體，例如：HF、HCl 等等)或危害性毒性化學物質(碳氫化合物，例如：苯、甲苯)或含氯的碳氫蒸汽(例如：四氯化碳))的能力。最近幾年，由於微型感測技術的明顯進步，許多偵檢器(例如：ChemPro100 I)內的微型感測系統已具有同時偵檢這些危害氣體的潛能。因此，國軍對於濾毒罐壽限指示器的未來發展，可朝向將現行偵檢器的偵檢警報原理應用在濾毒罐內，以作為濾毒罐更換時機的參考。

參考資料

1. George Favas, "End of Service Life Indicator (ESLI) for Respirator Cartridges", Australian Government Department of Defence, July 2005, pp.1-28.
2. Wood, G. O. Estimating service lives of organic vapor cartridges. American Industrial Hygiene Association Journal, 55, 1994, pp.11-15.
3. Cohen, H. J., Zellers, E. T., and Garrison, R. P. "Development of a field method for evaluating the service lives of organic vapor cartridges: Results of laboratory testing using carbon tetrachloride." Part II: Humidity effects. American Industrial Hygiene Association Journal, 51, 1990, pp.575-580.
4. Wood, G. O., and Lodewyckx, P. "An extended equation for rate coefficients for adsorption of organic vapors and gases on activated carbons in airpurifying respirator cartridges." American Industrial Hygiene Association Journal, 64, 2003, pp.646-650.
5. Osmond, N. M., and Phillips, P. L. "Pressure drop and service life predictions for respirator canisters." American Industrial Hygiene Association Journal, 62, 2001, pp.288-294.
6. Reist, P., and Rex, F. "Odor detection and respirator cartridge replacement." American Industrial Hygiene Association Journal, 38, 1997, pp.563-566.
7. Corbitt, S. M., Heger, E. A., and Sarvadi, D. G. "Use of air-purifying respirators for substances with limited or poor warning properties", Isocyanates: Sampling, Analysis, and Health Effects, ASTM STP 1408, Vol., American Society for Testing and Materials, 2002, West Conshohocken, PA, United States.
8. Yablick, M. "Indicating gas-mask canister", Mine Safety Appliances Co, 1929, Patent No. US1725893.
9. Dragerwerk, H., and Bernh, D. L., 1957, Patent No. GE962313.

10. Wiswesser, W. J. "Window canister assembly", Electric Storage Battery Co., 1960, Patent No. US2961303.
11. Roberts, C. C. "Colorimetric vinyl chloride indicator", Catalyst Research Corporation, 1976, Patent No. US3966440.
12. Brauer, L. W. "Combination of a supplementary filter and respirator filter", Auergesellschaft GMBH, 1978, Patent No. US4088461.
13. McAllister, J. W., Ord, J. A. J., Anders, L. W., and Kohler, G. A. Respirator, Minnesota Mining and Manufacturing Company, 1979, Patent No. US4155358.
14. Corporation, A. O. Respirator cartridges, American Optical Corporation, 1979, Patent No. GB1554542.
15. Jones, J. A. "Respirator cartridge end-of-service life indicator", American Optical Corporation, 1985, Patent No. US4530706.
16. Eian, G. L. "Cartridge respirator with service life indicator", Minnesota Mining and Manufacturing Company, 1981, Patent No. EP0042736.
17. Leichnitz, K. "Colorimetric indicator for the indication of the exhaustion of gas filters", Dragerwerk AG, Germany, 1987, Patent No. US4684380.
18. Fehlauer, K. U. "Breathing mask with an indicator signalling penetration of a toxic substance into the mask", Dragerwerk AG, 1994, Patent No. US5323774.
19. Haddington, D. W. "Respiratory filter indicator", Purecab Australia Pty Ltd, 1995, Patent No. WO9512432.
20. Curado, L., and deMedeiros, E. "Service life indicator for respirator cartridge", North Safety Products, Inc., 2002, Patent No. US6497756 B1.
21. Watson, E. J., Caraher, T. W., Bennett, M. R., Roehl, J. E., Greenfield, M. J., and Ericsson, A. J. "Residual Life Indicator", Scentczar Corporation, 2004, Patent No. US6701864.
22. Regulations predating the January 1998 OSHA Revision, Regulations predating the January 1998 OSHA Revision, Federal Register, 63, 29 C.F.R. 1910.134, Jan 8, 1998, 1152
23. Metzler, R. W. (2002) Withdrawal of Aearo Company's full facepiece respirators with the R59A mercury vapor/chlorine cartridge. National Institute for Occupational Safety and Health.
24. North Safety Products homepage, 2004, <http://www.northsafety.com>.
25. NIOSH White paper: respirators, Control of Workplace Hazards for the 21st Century: Setting the Research Agenda, 1998, Chicago, Illinois.
26. Wollin, K., Smolczyk, E., and Engelhard, H. "Method for indicating the exhaustion of substances used for cleaning gases", Gasgluhlicht Auer GmbH Deutsch, 1932, Patent No. US1845000.

- 27.Jager, H., and Van de Voorde, M. J. “ Device for removing one or more undesirable or dangerous substances from a gas or vapor mixture and a gas mask comprising such a device”, Nederlandse Organisatie Voor Toegepast natuur wetenschappelijk Onderzoek TNO, 1998, Patent No. EP0838243.
- 28.Loscher, R. A. “ Gas contaminant sensing devic”, Selas Corp of America, 1965,Patent No. US3200387.
- 29.Wallace, R. A. “Chemical breathing apparatus with alarm device”, Wallace, R. A, 1973, Patent No. US3773044.
- 30.Wallace, R. A. “Chemically activated warning system”, Wallace, R. A., 1975, Patent No. US3902485.
- 31.Wallace, R. A. “Thermally activated warning system”, Wallace R. A., 1975, Patent No. US3911413.
- 32.NIOSH Development of a prototype service-life indicator for organic vapor respirators, PB91-136309, NIOSH, 1978, Cincinnati, OH, USA.
- 33.Magnante, P. C. “Respirator cartridge end-of-service life indicator”, American Optical Corporation, 1979, Patent No. US4146887.
- 34.Freidank, M., Coym, J., and Schubert, A. “Warning device to indicate the state of gases exhaustion of a gas filter retaining dangerous gases”, Auergesellschaft GMBH,1989,Patent No. US4873970.
- 35.Stetter, J. R. “Sensor for detecting the exhaustion of an adsorbent bed”, Transducer Research Inc., 1989, Patent No. US4847594.
- 36.Maclay, G. J., Yue, C., Findlay, M. W., and Stetter, J. R. “A prototype active end-of-service-life indicator for respirator cartridges”. Applied Occupational and Environmental Hygiene, 6, 1991, pp.677-682.
- 37.Hubner, H. J. “Gas work with sensing and alarm means”, Geraetebau GMBH, 1991, Patent No. US5018518.
- 38.May, W., Bather, W., van der Smissen, C. E., and Muhmel, G. “Respirator with inner half mask and pollutant indicator”, Dragerwerk AG, 1994, Patent No. US5297544.
- 39.Debe, M. K., Yuschak, G., Parsonage, E. E., Poirier, R. J., and Miller, L. R. “ Exposure Indicating Apparatus”, Minnesota Mining and Manufacturing Company, 1996, Patent No. WO9612524.
- 40.Bernard, P., Caron, S., St.Pierre, M., and Lara, J.” End-of-service indicator for a respirator cartridge”, Institut National D'Optique, Quebec, 1999, Patent No. WO9927352.
- 41.Wu, T., Li, Q., Li, S., Wan, C., Lin, B., She, Q., Zhang, Q., Chen, S., Zhong, T., Zhao, H., Wang, J., and Wu, L. “Filter-mask with expiry indication for organic toxic gas”, Health and Epidemic Prevention Station, 2001, Patent No. CN1281738.

42. Shigematsu, Y., Kurano, R., and Shimada, S. "Gas mask having detector for detecting timing to exchange absorption can", Shigematsu Works Co Ltd and New Cosmos Electric Corp., 2002, Patent No. JP2002102367.
43. Hori, H., Ishida, T., and Ishimatsu, S. "Development of a new respirator for organic vapors with a breakthrough detector using a semiconductor gas sensor". Applied Occupational and Environmental Hygiene, 18, 2003, pp.90-95.
44. Roehl, J. E., Caraher, T. W., Kalmes, K. A., and Isley, E. A. "Residual life indicators - point chemical detectors used to measure the capacity of activated carbon in protective garments, gas mask filters, and collective protection filters, Proceedings of the First Joint Conference on Point Detection for Chemical and Biological Defense", 2000, Williamsburg, VA.
45. Stetter, J. R., and Penrose, W. R. "Understanding chemical sensors and chemical sensor arrays (electronic noses)": Past, present and future. Sensors Update, 10, 2002, pp.189-229.
46. Lewis, N. S., Dixon, J., Grubbs, R. H., and Goodman, R. M. "Techniques and systems for analyte detection", Cyrano Sciences Inc, 2003, Patent No. NZ504675.
47. Cyrano Sciences, Array based chemiresistor sensors for residual life and end of service life indication, NIOSH presentation. (2002)
48. Gardner, P., McGill, R. A., Lawhon, S., Weir, D. W., Greenblatt, J., Chung, R., and Tevault, D. "End-of-service-life indicators for NBC protective filters", 7th International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents, Stockholm, Sweden, 2001
49. Lewis, N. S. "Electronic nose" chip microsensors for chemical agent detection, 23rd Army science conference, Orlando, Florida, 2002
50. Gardner, P. D. "Development of an end-of-service-life indicator for NBC mask filters", 23rd Army science conference, Orlando, Florida, 2002
51. ChemMotif Technology homepage, 2004,
<http://www.chemmotif.com/technology.htm>.
52. End of service life indicator (ESLI) device for gas filters, TNO Nutrition and Food Research product sheet. 2004