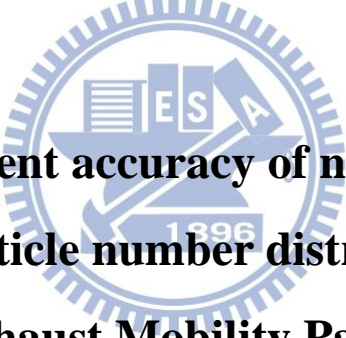


國立交通大學
環境工程研究所
碩士論文

引擎排氣電移動度分析儀的奈米微粒與次微米微粒數
目濃度分佈量測正確性



**The measurement accuracy of nanoparticle and
submicron particle number distributions by the
Engine Exhaust Mobility Particle Sizer**

研究生：吳栢森

指導教授：蔡春進教授

中華民國 101 年 8 月

引擎排氣電移動度分析儀的奈米微粒與次微米微粒數
目濃度分佈量測正確性

**The measurement accuracy of nanoparticle and
submicron particle number distributions by the
Engine Exhaust Mobility Particle Sizer**

研究生：吳栢森

Student : Bo-Sen Wu

指導教授：蔡春進

Advisor : Chuen-Jinn Tsai



**A Thesis
Submitted to Institute of Environmental Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of Requirements
for the Degree of
Master of Science
in
Environmental Engineering**

**August, 2012
Hsinchu, Taiwan, Republic of China**

中華民國 101 年 8 月

摘要

為評估引擎排氣電移動度分析儀(EEPS, Engine exhaust particle sizer)的奈米微粒與次微米微粒數目濃度分佈與微粒形貌的關係，本研究以蒸發/核凝法產生銀團粒，並使用燒結爐控制銀微粒之形貌(如鍊狀或球形)，比對 EEPS 與掃描式電移動度分析儀(SMPS, Scanning mobility particle analyzer)(參考儀器)量測不同形貌之銀微粒的微粒數目濃度分佈與粒徑量測值(d_{m2})，並與團粒單極充電理論(Chang, 1981；Brown and Hemingway, 1995)計算的 d_{m2} 預估值比較。

多徑銀團粒數目濃度分佈的比對結果顯示，SMPS 與 EEPS 微粒總數目濃度的相對差異約為 20%，且與 SMPS 相較之下，EEPS 的 NMD 量測值皆較小。而 SMPS 與 EEPS 的 d_{m2} 量測值與銀微粒 TEM 影像比對結果顯示，量測電移動度 30 與 80 nm 銀微粒時，EEPS 與 SMPS 量測值差異較小是由於微粒形貌為球形，而量測大於電移動度 80 nm 時，儀器量測值的差異持續存在是因為微粒形貌為橢圓形。因此，造成 SMPS 與 EEPS 的量測值差異的主因為微粒形貌並非球形，微粒形貌為團聚或橢圓形皆會影響 EEPS 的量測值。而本研究進一步以團粒充電理論與圓球充電理論(Fuch, 1963)預估 EEPS 量測之 d_{m2} ，結果顯示 d_{m2} 量測值與預測值之差異小於 10%，只有 80 nm 銀團粒的 d_{m2} 預測值高估約 16%。因此，根據實驗與理論計算的結果，微粒形貌是導致 EEPS 的數目濃度分佈偏移的原因。相同電移動度粒徑之團粒與圓球微粒經過 EEPS 的單極充電器充電後，電移動度 (Z_p)較高的團粒會坐落在 EEPS 中較上方的靜電計，造成粒徑的低估，進而影響到數目濃度分佈的偏移。因此使用者在使用 EEPS 時須注意此方面的問題。

關鍵字：奈米微粒、微粒形貌、團聚微粒、引擎排氣電移動度分析儀



Abstract

The influence of particle morphology on the nanoparticle size distributions measured by a fast mobility analyzer, the Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS, TSI 3090), was studied using the Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, TSI 3936) as a reference. The EEPS shows consistently smaller number median diameters (NMDs) (18.4 ± 0.5 , 33.43 ± 0.1 and 47.8 ± 1.04 nm) in comparison to the SMPS (21.8 ± 0.9 , 41.3 ± 0.2 and 66.8 ± 0.4 nm) for polydisperse silver nanoparticles generated from a tubular furnace at the temperature of 1000, 1100 and 1200 °C, respectively.

To provide quantitative explanation of the difference, generated polydisperse nanoparticles were further classified as monodisperse particles with the initial equivalent mobility diameter d_{m1} and sintered in the second furnace at different temperatures, from room temperature (no sintering) to 600 °C, to change their morphologies for the comparison tests. Without sintering, results show that the measured mobility diameter, d_{m2} , of the EEPS is smaller than that of the SMPS when d_{m1} is larger than 30 nm and the difference increases as d_{m1} is increased from 30 to 300 nm. But the difference decreases as the morphology of particles changes from agglomerates to spheres for d_{m1} less than 80 nm and the sintering temperature higher than 200 °C. In comparison, the difference between the d_{m2} of the EEPS and SMPS persists for d_{m1} larger than 80 nm even at the sintering temperature of 600 °C when the particles are still not sintered into spherical shape but appear to be oblate spheroids instead. The projected properties like the aspect ratio and primary particle

size of silver nanoparticles were used for the theoretical calculations of the mean charge per agglomerated particle ($N_{p, \text{agg}}$). Results show that the $N_{p, \text{agg}}$ is more than the mean charge per particle of sphere ($N_{p, \text{sphere}}$) with the same d_{m1} resulting in overestimation of the electrical mobility and underestimation of the d_{m2} by the EEPS. The present theory predicts the measured d_{m2} values by the EEPS quantitatively which agree well with the experimental data.

Keywords: nanoparticle; particle morphology; agglomerate particle; Engine Exhaust

Particle Sizer.



目錄

ABSTRACT.....	V
圖目錄.....	II
表目錄.....	IV
第一章 前言.....	1
1.1 緣起與背景說明	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 奈米微粒特性量測標準	4
核凝微粒計數器之校正	6
2.2 奈米微粒數目濃度的即時監測技術與儀器間的比對	10
2.3 奈米團粒的特性與充電理論	21
第三章 研究方法.....	36
3.1 SMPS 之校正比對.....	37
3.2 SMPS 與 EEPS 之量測比對.....	39
第四章 結果與討論	42
4.1 掃描式電移動度粒徑分析儀的校正與比對	42
4.1.1 SMPS 粒徑量測的正確性.....	42
4.1.2 核凝微粒計數器的數目濃度比對	46
4.2 銀微粒之型態參數分析與團粒充電理論計算	54
4.3 EEPS 與 SMPS 之量測數據比對.....	49
第五章 結論.....	58
附錄.....	66

圖目錄

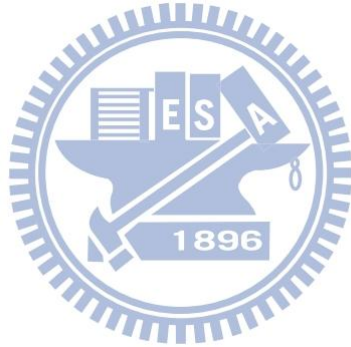
圖 2.1 同軸圓柱式 DEMC 示意圖 (ISO 15900, 2009)。	6
圖 2.2 使用參考 FCAE 進行校正之實驗設置圖 (ISO/WD 27891)。	7
圖 2.3 使用參考 CPC 進行校正之實驗設置圖 (ISO/WD 27891)。	8
圖 2.4 CPC 校正實驗時數據記錄方式(ISO/CD 27891)。	10
圖 2.5 掃描式微粒電動度分析儀 SMPS(資料來源：TSI Website, http://www.tsi.com/Model.aspx?Mid=145)。	14
圖 2.6 DEG SMPS 系統簡圖(Jiang et al., 2011)。	15
圖 2.7 快速微粒電動度粒徑分析儀 EEPS (TSI EEPS user manual, 2005)。	17
圖 2.8 EEPS 內部構造示意圖(TSI EEPS user manual, 2005)。	17
圖 2.9 TEM 成像之量測特性，原始微粒之投影面積(A_p)、投影面積(A_a)、最大投影長度(L)及最大投影寬度(W) (Park et al., 2004)。	22
圖 2.10 電動度 80 nm 的銀微粒之形貌(左)及原始顆粒之粒徑分佈(右) (Shin et al., 2009)。	23
圖 2.11 利用 TEM 影像分析 d_m 為 120 nm 銀團粒之 d_{pa} 分佈 (Shin et al., 2009)。	25
圖 2.12 L 與 d_{pa} 的關係(Park et al., 2004；Shin et al., 2009)。	27
圖 2.13 實驗系統圖(Shin et al., 2010a)。	28
圖 2.14 (a) Brown and Hemingway (1995)用於計算的團粒形貌，(b)鍊狀團粒(chain agglomerate)，(c)扁長球體，(d)十字形團粒(branched chain agglomerate)，(e) 長寬比為 L/W 的樹枝狀團粒(Shin et al., 2010)。	33
圖 2.15 當 $N_{it} = 2.5 \times 10^7 \text{ s/cm}^{-3}$ ， $d_p = 19.5 \text{ nm}$ 時，銀團粒 N_p 實驗值與理論值的比較(Shin et al, 2010b)。	35
圖 3.1 EEPS 量測正確性的實驗流程。	36
圖 3.2 結合靜電篩選技術(EC, electrostatic classification)與氣膠靜電器(Aerosol electrometer, TSI 3068)的奈米微粒濃度校正實驗系統圖。	38
圖 3.3 粒徑量測比對之實驗系統配置圖。	39
圖 3.5 加裝電場之 PNS。	41
圖 4.1 以 DMA 篩選出不同的單徑 PSL 微粒後，使用 SMPS 量測單徑 PSL 微粒的數目濃度分佈。	44
圖 4.2 DMA 篩選出電移動度直徑為(A) 20、(B) 40、(C) 64 (D) 82 與(E) 102 nm 的 PSL 微粒後，以 E-PNS 採集後，使用 SEM 觀察微粒的大小。	46
圖 4.3 使用 SMPS 量測以蒸發/核凝法產生的銀微粒數目濃度分佈，及使用 DMA 篩選出 60 nm 的銀微粒並以 SMPS 量測其分佈。	47
圖 4.4 DMA 篩選 60 nm 的銀微粒後，CPC 與 AE 量測的數目濃度。	49

圖 4.5 使用 EEPS 與 SMPS 量測不同產生溫度(1000、1100 與 1200 °C)的多徑銀微粒數目濃度分佈。	51
圖 4.6 高溫爐溫度設定 1150 °C 產生銀微粒，使用 DMA 篩選特定粒徑(30、80、150、250 與 300 nm)，再經過不同的燒結溫度(室溫、200、400 與 600°C)後，SMPS 與 EEPS 之 NMD 量測值。	52
圖 4.7 高溫爐溫度設定 1150 °C 產生銀微粒，使用 DMA 篩選特定粒徑(30、80、150、250 與 300 nm)，再經過不同的燒結溫度(室溫、200 與 600°C)後，銀微粒的 TEM 影像。	53
圖 4.8. Nit 為 9.5×10^7 s/cm ³ 時，分別以 Fuchs' 理論與 Chang 團粒充電理論計算圓球微粒與團粒的 N_p 與電移動度(Z_p)。	56
圖 4.9. EEPS 量測單徑銀團粒的 d_{m2} 量測值與預測值的比較。	57



表目錄

表 2.1 商用 CPC 的規格。.....	11
表 2.2 文獻中以蒸發/核凝法產生的銀團粒的原始微粒粒徑(d_p)。.....	23
表 2.3 比較不同 d_m 之銀團粒與柴油微粒的 d_{pa} 、 L 、 W 與 β 等參數 (Park et al., 2004; Shin et al., 2009)。.....	26
表 3.1 本實驗參考 Shin et al. (2010a) 之實驗參數。.....	40
表 4.1 水滴粒徑為微粒粒徑十倍時，懸浮液中之微粒體積濃度與所噴出水滴內部微粒數目之關係(Hinds, 1999)。.....	42
表 4.2 以 DMA 篩選出單徑 PSL 微粒的平均直徑、峰值直徑。.....	44
表 4.3 在不同產生溫度下，SMPS 與 EEPS 量測銀微粒的 NMD 與總數目濃度的比較。.....	50
表 4.4 d_m 為 80、150、250 與 300 nm 銀團粒的 L 、 W 、 β 、 N 與 d_{pa} 等型態參數。.....	54



第一章 前言

1.1 緣起與背景說明

以奈米物質生產的商業化商品數目目前正在快速的增加中，產品涵蓋健康、衣物、汽車等，使用的物質包括奈米銀、奈米金、奈米碳管(CNT)及奈米氧化鋅等。當奈米產品提供功能性的好處的同時，人們暴露在奈米物質下的風險也隨著增加，特別是從事與奈米科技產業相關的工作人員(產品的加工及包裝作業)，此外從產品中可能再釋出之奈米物質也會對消費者的健康造成威脅。為了確保工人和消費者的健康，奈米物質的吸入毒性測試為一項十分重要的工作。雖然目前奈米物質對人體毒理機制並沒有完全的釐清，不過很多相關的研究正在進行中。人體可能暴露奈米物質的途徑包含呼吸(inhalation)、皮膚接觸及食入(ingestion)，其中以呼吸為最容易進入人體的途徑。因此釐清奈米微粒對人體的危害為目前重要的工作，由於許多文獻指出吸入小微粒會對人體的健康有不良的影響(Atkinson et al., 2001; Dockery et al., 1993; Kreyling et al., 2002)，因此準確地分析並量測奈米微粒特性(如微粒數目濃度分佈、有效密度與形貌等)很重要，因為所得到的數據可供人體暴露及健康危害相關研究之用。

電移動度分析(Electrical mobility analysis)為目前廣泛使用且最有效量測微粒數目濃度分佈的技術，目前以此技術量測奈米微粒數目濃度分佈的儀器可根據充電方式分為兩類：單極充電器(unipolar diffusion charger)與雙極充電器(bipolar diffusion charger)。雙極微粒充電器通常利用一輻射源如 ^{85}Kr 、 ^{241}Am 或 ^{210}Po 游離出空氣正負離子，與微粒碰撞進行充電，常用的儀器如掃描式電移動度分析儀(Scanning mobility particle analyzer, SMPS) (Wang and Flagan, 1989)。但雙極微粒充電器最大的缺點在於充電效率不佳，且單極微粒充電方式較雙極充電的內在充電效率高，這使得後來研究的重心逐漸轉向於發展單極微粒充電器。而使用單極充電器的量測儀器有快速電移動度分析儀 (FMPS, Fast mobility particle sizer,

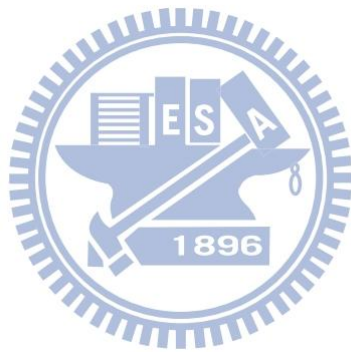
Model 3091, TSI Inc., St Paul, MN)與引擎排氣微粒分析儀(Engine exhaust particle sizer, EEPS)(Johnson et al., 2003)等。

SMPS 量測的粒徑範圍受限於使用的 DMA (例如 3-100 nm 或 5-200 nm, 依操作流量而變動), 且 SMPS 通常需花費 30 秒以上才能得到一個微粒數目濃度分佈。但許多文獻已驗證過 SMPS 的量測正確性(Wang and Flagan 1989), 因此 SMPS 已廣泛地用於量測大氣中或工程奈米微粒數目濃度分佈(Hussein et al., 2004; Jeong et al., 2006)。而 EEPS 每 0.1 秒可輸出 1 筆微粒數目濃度分佈(FMPS 為 1 秒 1 筆), 微粒粒徑偵測範圍為 5.6- 560 nm, 故較適合量測數目濃度分佈變動較大的場所, 如道路旁、隧道內等, 可觀察微粒數目濃度分佈的變化。曾有學者比對 SMPS, 以及與 EEPS 相同量測原理的 FMPS 之數目濃度分佈, 發現 SMPS 與 FMPS 的量測值間有差異。Leskinen et al. (2012)使用 SMPS 與 FMPS 量測團聚微粒時, 後者的 NMD 較小, 且有著較高的總數目濃度與較窄的數目濃度分布。根據實驗結果, 該研究團隊推斷儀器的量測數據可能會受到微粒種類及形貌影響。

1.2 研究目的

為了釐清微粒形貌與量測儀器數目濃度分佈的關係, 本研究使用 EEPS 與 SMPS 量測不同形貌微粒的數目濃度分佈, 確認微粒形貌是否會對量測值造成影響, 同時以單極充電理論與微粒形貌分析量測差異的原因。

本研究先針對常用於量測奈米微粒數目分佈的 SMPS 進行校正, 參考 ISO/WD 27891 校正數目濃度與使用 20、40、64、81 及 102 nm 的微粒粒徑標準品--聚苯乙烯乳膠(3000 Series Nanosphere Size Standards, Thermo Scientific, USA)比對 SMPS 量測的粒徑。待 SMPS 校正完成後, 本研究使用蒸發/核凝法產生的奈米銀團粒, 並以燒結爐控制其形貌, 進行 SMPS 與 EEPS 的量測比對, 以確認微粒形貌對 EEPS 量測值的影響, 並以理論計算之預測值比對。



第二章 文獻回顧

2.1 奈米微粒特性量測標準

在相同質量下，奈米微粒(nanoparticles，粒徑 $<100\text{ nm}$)因較大微粒具有更大的表面積及活性，所以被吸入人體並沉積於肺部時，將可能對呼吸及循環系統造成較大的危害(Oberdörster et al., 2005)，因此研究奈米微粒之數目濃度分佈、形貌及化學組成等物理化學特徵極為重要。Xia et al. (2006)比較環境奈米微粒與一些工程奈米微粒的細胞毒性，研究中使用的環境奈米微粒是加州都會區的大氣微粒，而工程奈米微粒則有：二氧化鈦(TiO_2)、碳黑(carbon black)、富勒醇(fullerol)及聚苯乙烯(polystyrene)等，結果發現環境奈米微粒因附著有毒有機物質、鹽類及重金屬等成份(Donaldson et al., 2002 及 Oberdörster et al., 2005)所以毒性較大多數的工程奈米粉體高，除了陽離子聚苯乙烯(polystyrene)外。環境奈米微粒和陽離子聚苯乙烯(如胺基聚苯乙烯)奈米微粒皆較有能力產生活性氧化物，進而導致粒腺體(mitochondrial)損害，因此毒性較大。因此為了可以準確地量測並分析環境奈米微粒的特性，國際標準組織 ISO TC229 正在進行奈米技術 EHS 相關標準的建立，而本研究針對標準中與奈米物質質量測相關的標準進行回顧。回顧的部分分別為微粒數目濃度分佈- 氣膠微分電移動度分析法與氣膠微粒數目濃度- 凝結微粒計數器之校正。

ISO 15900: 2009 (E) 微粒粒徑分佈- 氣膠微分電移動度分析法

微分電移動度分析系統(Differential Mobility Analyzing System, DMAS)已被廣泛用於氣體中各種奈米微粒之量測，此技術在許多氣膠科學與技術領域扮演著十分重要的角色，如氣膠儀器、氣膠製程、半導體廠內污染控制、大氣氣膠科學、工程奈米微粒的特性分析等。DMAS 主要由一個用來篩選粒徑的微分電移動度篩分器(Differential Electrical Mobility Classifier, DEMC)及一個用來量測微粒數目

的凝結微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC)所組成，可量測介於粒徑 1nm 至 1 μ m 之間的微粒粒徑分佈，也可針對帶電微粒進行電移動度篩選，以產生不同特定粒徑的單徑微粒，有助於氣膠儀器的研發及校正。

該系統在進行量測或數據逆算(data inversion)時仍有許多不確定的變數會影響結果的準確度，如滑動校正因子(C_c , slip correction factor)、離子/氣膠接觸係數(ion-aerosol attachment coefficient)、粒徑相關的帶電量分佈、電移動度分佈逆算成粒徑分佈的方法等，因此在不同量測系統之間的結果可能也會有差異存在。Helsper et al. (2008)比較 5 個不同電移動度分析儀（包含 4 組市售系統和 1 組 IfT Leipzig 的自建系統）之間的數目濃度量測結果，發現粒徑介於 40 至 350 nm 之間微粒的總數目濃度之誤差值在 12% 以內，在粒徑 20 至 200 nm 之間的數目濃度分佈誤差值小於 20%，然而當粒徑範圍大於或小於上述範圍時，誤差即會增加。該研究認為誤差主要可能來自於微粒損失的校正函數、計數統計、雙極電荷分佈及不同進口對微粒造成的損失等影響。

為了提升電移動度分徑技術的準確度，上述及另外一些參數均需審慎評估，以確保該系統可產生較一致的單徑微粒以精準地量測微粒數目濃度。ISO 15900 則提供了實驗系統內各個儀器的操作及校正方法，也介紹了 DEMC 分徑的方式、量測數據的逆算和微粒充電效率的理論等實際應用上的基本原理及計算方式，最後也列出了結果報告內需呈現的各項參數，並建議粒徑分佈結果的呈現方式可參照 ISO 9276-1。

以下為 DEMC 的原理簡介。圖 2.1 為同軸圓柱式的 DEMC，如圖所示該系統中央有一電極棒，用來產生圓柱壁面與中央電極棒間的電場，當帶電微粒進入 DEMC 後，微粒因電場作用而向中央電極移動，而根據不同大小的微粒具有不同電移動度的原理，僅有具特定電移動度的微粒會進入中央電極棒下方的狹縫而完成粒徑的篩選。該系統即利用控制中央電極電壓的方式進而篩選出各種不同粒徑的微粒。

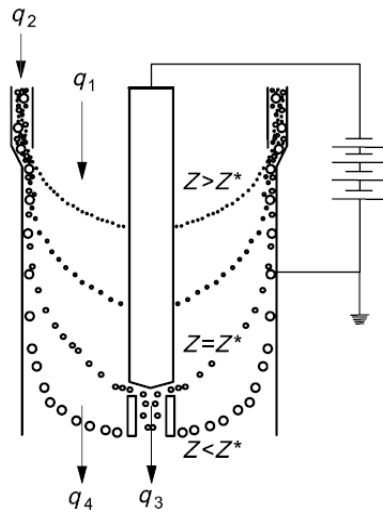


圖 2.1 同軸圓柱式 DEMC 示意圖 (ISO 15900, 2009)。

核凝微粒計數器之校正

CPC 利用光散射技術偵測並計數已知體積流量內的微粒數目。此技術和光學微粒計數器(Optical Particle Counter, OPC)類似，兩者的主要差異在於 CPC 多了微粒核凝成長的機制，讓 CPC 可偵測到更小的微粒。原理為讓微粒在通過偵測計數器之前因吸附酒精或水而長大，使得原本因粒徑太小導致散射光線不足的微粒成長至偵測器可測得粒徑。微粒計數的原理與粒子電荷無關，因此可偵測到絕對的微粒數目。CPC 的精確度受到很多因素影響，如流量、高濃度的計數損失、極小微粒的核凝效果不佳及微粒由進口到偵測部位的傳輸損失等因素，均會造成量測上的誤差。因此 CPC 需定期進行校正，才能確保量測結果的準確性。

CPC 通常以法拉第杯氣膠靜電計(Faraday-cup aerosol Electrometer, FCAE)作為其校正之參考標準。在許多情況下，校正的主要目的是為了確認 CPC 對極小微粒的偵測極限，而會選擇 FCAE 的原因是因為它對於任何粒徑微粒的偵測效率皆一致。所謂的 CPC 的偵測效率為偵測同一數目的單電荷單徑微粒時，CPC 測

出的濃度與參考 FCAE 所偵測出的濃度比值。

ISO/WD 27891 提供了兩種 CPC 的標準校正方法：參考 FCAE (reference FCAE)及參考 CPC (reference CPC)的比對，圖 2.2 及圖 2.3 分別為兩種方法的實驗設置圖(圖中以灰色字體的設備建議裝設在系統中，但可因實驗目的等需求更改)。若採用前者的比對方法，則還須對作為參考用的 FCAE 進行驗證。上述兩種作為參考驗證用的儀器對於偵測微粒數目濃度、粒徑大小以及微粒組成皆須要有標準的校正認證書，該證書必須出自於以下兩個單位其中之一：

1. 被 ISO/IEC 17025 認可的實驗室，所提供的校正種類以及範圍也需在認可的範圍之內。
2. 由國家量測機構(National Measurement Institute)所提供之相關校正服務。

CPC 與 FCAE 的量測差異主要來自於多重帶電微粒(Multiply-charged particles)以及校正時 CPC 和參考儀器的進口處的微粒濃度偏差，故 CPC 之校正程序須針對上述影響因素進行評估且須加以修正。

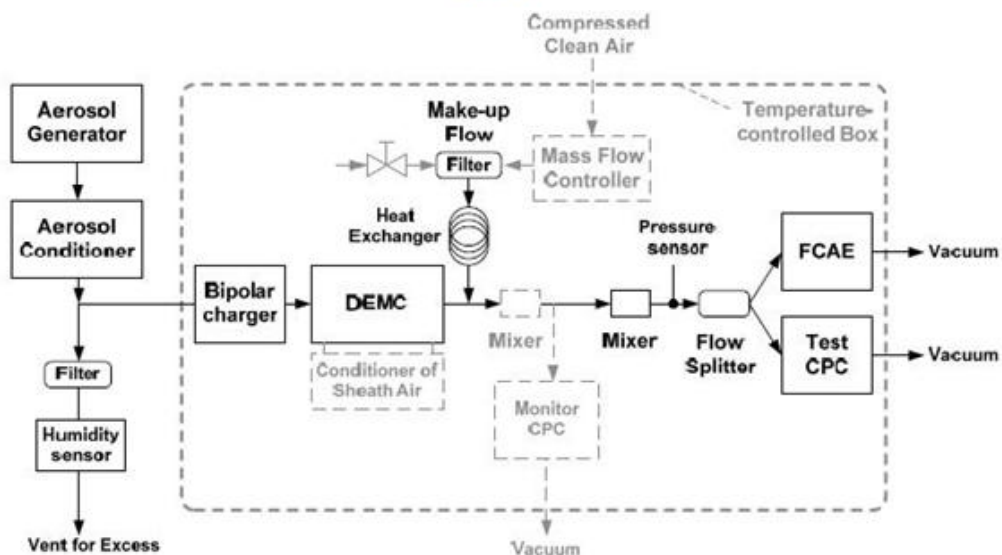


圖 2.2 使用參考 FCAE 進行校正之實驗設置圖 (ISO/WD 27891)。

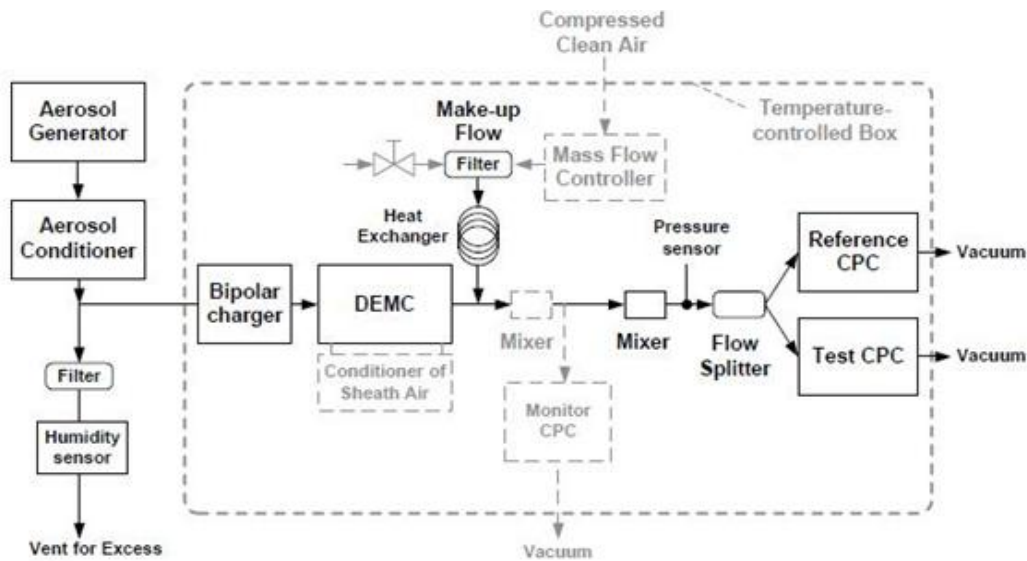


圖 2.3 使用參考 CPC 進行校正之實驗設置圖 (ISO/WD 27891)。

多重帶電微粒干擾

CPC 通常以 FCAE 的量測結果作為其校正之參考標準。FCAE 的原理為利用 DMA 篩選出單徑微粒後導入 FCAE 中，利用電流計偵測帶電微粒上所帶的電流，進一步將電流值換算成數目濃度。但 DMA 篩選出單徑微粒並非都帶一顆電荷，有時會篩選出和單一電荷具有相同電移動度的多重帶電微粒。當這些多重帶電微粒進入 FCAE 後，會干擾到 FCAE 所量測到的電流，進而影響到換算出的數目濃度，因此以 FCAE 作為校正儀器時須考慮多重帶電微粒的干擾。

ISO/CD 27891 建議使用 FCAE 作為參考驗證用的儀器時，校正微粒只容許帶一顆電荷，或產生出之校正微粒具有已知的帶電分佈(charge distribution)。篩選出的單徑微粒數目濃度範圍(同濃度校正範圍)需在 10^2 - 10^5 #/cm³ 間，濃度上限需依校正儀器之不同更改，例如 TSI model 3786 濃度上限為 10^5 #/cm³，而 TSI model 3776 濃度上限為 3×10^5 #/cm³。當濃度高於儀器之偵測上限會因為產生疊合誤差，使得量測到的濃度值可能為不正確，因此校正範圍一般介於 10^3 - 10^5 #/cm³ 間。

數據記錄之方法

使用參考量測儀器(ref CPC 或 ref FCAE)與 CPC 進行比對時，儀器所讀到的數目濃度通常會產生時間的變異性(time variability)，例如在低微粒數目濃度時儀器所量測到的微粒數目濃度變動較大，此現象發生在 CPC 上的原因為單位時間內所偵測到的微粒數目過低進而使數據的相對變動量變大所造成。使用 FCAE 時，此變動量會較 CPC 多，原因為 FCAE 在量測低微粒濃度時，內部產生的低毫安培訊號易受到電子雜訊干擾。當量測高微粒數濃度時，也可能因為微粒產生源或是分流管中的流量不穩定，使得所量測到的微粒數目濃度產生顯著地變動。為了降低上述的干擾對 CPC 偵測效率的影響，ISO/CD 27891 中也建議了一個校正 CPC 時數據紀錄的方法，確保可得到重複性高的量測結果。

數據記錄之方法為開啟及關閉 DEMC 之電壓各 60 秒，至少 5 個循環。圖 2.4 為使用 ref FCAE 與 CPC 進行比對之數目濃度讀值。當電壓開啟時，兩部儀器即量測到 DMA 在該電壓下所篩選出之單徑微粒數目濃度(圖中 $a_{AE,i}$ 及 $a_{CPC,i}$)，當電壓關閉時，FCAE 與 CPC 所量測的結果則分別為零點偏移(zero offset)與偽計數(false count) (圖中 $b_{AE,i}$ 及 $b_{CPC,i}$)。由於電壓剛開啟或關閉時濃度需幾秒的時間才可達到穩定，因此數據只擷取最後 30 秒(圖中雙箭號之範圍)。最後將 $a_{AE,i}$ 或 $a_{CPC,i}$ 減去相鄰兩個 b_{AE} 或 $b_{CPC,i}$ 的平均值可得到儀器所讀到的淨數目濃度(net number conc.)，兩部儀器即利用此一濃度作為校正比對時的依據。

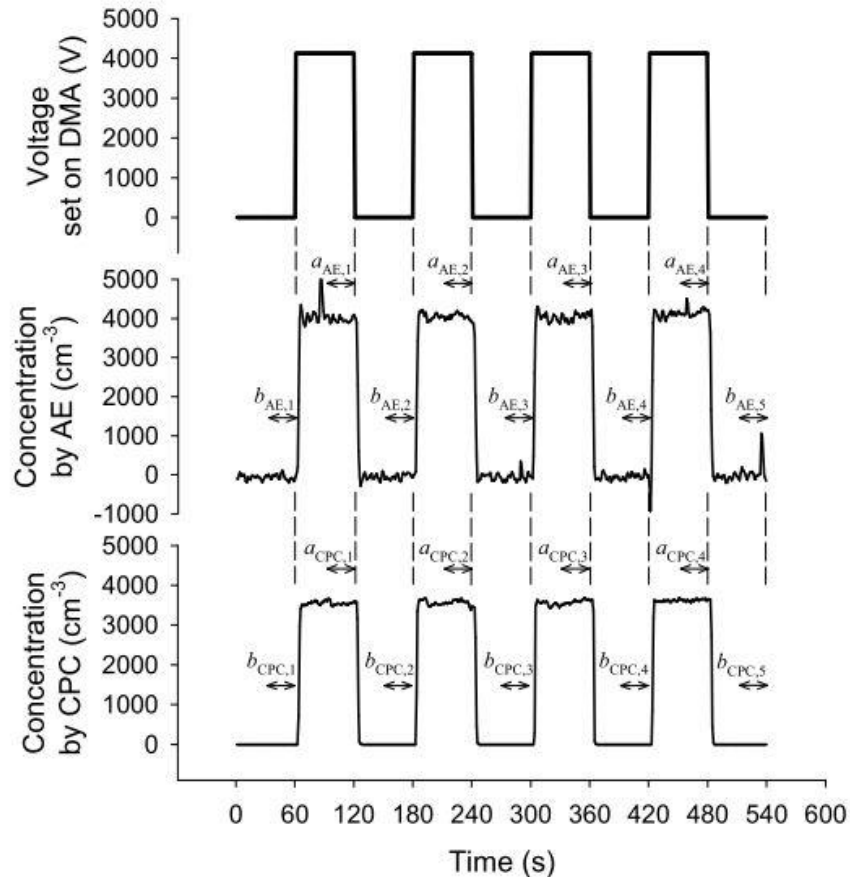


圖 2.4 CPC 校正實驗時數據記錄方式(ISO/CD 27891)。

2.2 奈米微粒數目濃度的即時監測技術與儀器間的比對

空氣中的細微粒及超細微粒大部份源自於交通車輛的排放，目前已有許多國外學者利用各種監測方法評估交通源排放之奈米微粒特性。由於奈米微粒具有較高的數目濃度，數量約在 10^4 至 10^5 cm^{-3} 之間，但其質量濃度卻僅佔其他 PM 濃度的一小部分，因此許多研究均以量測數目濃度及粒徑分佈的方式探討奈米微粒的特性。奈米微粒數目濃度監測儀有掃描式電動度粒徑分析儀(SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer)、快速電移動度粒徑分析儀(FMPS, Fast Mobility Particle Sizer)、引擎排氣粒徑分析儀(EEPS, Exhaust Engine Particle Sizer)、凝結微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC)等，以下將針對上述儀器的監測技術、量測範圍及準確性進行探討。

凝結微粒計數器(CPCs)

微粒計數器主要是利用光學偵測技術來偵測和計數微粒，但由於遮光(light blocking)或散射光(scattering)對過小的微粒偵測效率低，因此光學偵測技術並不適用於粒徑小於 50 nm 的微粒。凝結微粒計數器(CPCs)解決了奈米微粒的偵測問題，其內部增加了可讓微粒凝結成長的機制，原理為利用過飽和的蒸氣包覆微粒，使微粒的外圍會附著一層液體進而成長至可被光學偵測器量測的大小。目前的 CPC 根據凝結液體使用種類的不同，主要可分為使用正丁醇的 CPC 與使用蒸餾水的 WCPC (如表 2.1)。一般的 CPC 無法偵測到粒徑<10 nm 的微粒，因而低估微粒的數目濃度，為了解決這個問題，TSI 公司生產了兩款可偵測到粒徑小至 3 nm 微粒的 Ultrafine CPC。



表 2.1 商用 CPC 的規格。

Manufacturer	Model	Size range (nm)		^c Conc. range (p/cm ³)		Response time to 95% conc. (sec)	^b Flow rate (lpm)		Working fluid	
		From	To	From	To		Aerosol flow	^d Inlet flow		
Water-Based CPCs										
TSI	^e 3781	6	>3000	0	5 × 10 ⁶	< 2	0.12 ± 0.012	0.60 ± 0.12	water	
TSI	^e 3782	10	>3000	0	5 × 10 ⁶	< 3	0.60 ± 0.06		water	
TSI	^d 3785	5	>3000	0	1 × 10 ⁷		1.0 ± 0.1		water	
TSI	3786	2.5	>3000	0	1 × 10 ⁷	< 2	0.3	0.60 ± 0.03	water	
Alcohol-Based CPCs										
TSI	^e 3010	10	>3000	0.0001	1 × 10 ⁶		1.0 ± 0.1		N-butyl alcohol	
TSI	^e 3022A	7		0	9.99 × 10 ⁶	< 13	0.3 ± 0.015	1.5 ± 0.15 (H) 0.3 ± 0.015 (L)	N-butyl alcohol	
TSI	^b 3025A	3		0	9.99 × 10 ⁶	< 1 (H), < 5 (L)		1.5 ± 0.15 (H) 0.3 ± 0.03 (L)	N-butyl alcohol	
TSI	^a 3760A	11	>3000	0.0001	1 × 10 ⁶	< 3 (decreasing conc.) < 1.5 (increasing conc.)	1.5 ± 1.5		N-butyl alcohol	
TSI	^a 3762	11	>3000	0.0001	1 × 10 ⁶	< 1.5 (decreasing conc.) < 1 (increasing conc.)	3.0 ± 0.3		N-butyl alcohol	
TSI	3771	10	>3000	0	1 × 10 ⁶	3	1.0 ± 0.05		N-butyl alcohol	
TSI	3772	10	>3000	0	1 × 10 ⁶	3	1.0 ± 0.05		N-butyl alcohol	
TSI	^b 3775	4	>3000	0	1 × 10 ⁶	4 (H), 5 (L)	0.3 ± 0.015	1.5 (H), 0.3 (L)	N-butyl alcohol	
TSI	^b 3776	2.5	>3000	0	3 × 10 ⁶	< 0.8 (H), < 5.0 (L)	0.05 (with 0.25 lpm sheath flow)	1.5 (H), 0.3 (L)	N-butyl alcohol	
TSI	3790	23	>3000	0	1 × 10 ⁶	< 5	1.0		N-butyl alcohol	
TSI	3007	10	>1000	0	1 × 10 ⁶	< 9	0.1	0.7	isopropyl alcohol	
GRIMM	^a 5.401	4.5	>3000	0	1 × 10 ⁶	3.9 (at 90%)	0.3	1.5 (H), 0.3 (L)	N-butyl alcohol	
GRIMM	^a 5.403	4.5	>3000	0	1 × 10 ⁶	3.9 (at 90%)	0.3 (with 3 lpm sheath flow)	1.5 (H), 0.3 (L)	N-butyl alcohol	
GRIMM	5.412	23		0	1.2 × 10 ⁶	≤ 4	0.6		N-butyl alcohol	
Kanomax	^a 3885	10		0	~10 ⁵		4.2 ± 0.4		Propylene Glycol	

^a External vacuum pump used in TSI 3010, 3760, 3762, 3771, 3772; Kanomax 3885. ^b For some CPCs, high and low flow modes available as indicated by H or L. ^c Discontinued models. ^d TSI 3785 also marketed as Quant Technologies 400. ^e Inlet flow equals aerosol flow plus transport flow.

近幾年有許多研究針對不同種類的 CPC 的量測結果進行探討。如 Biswas et al. (2005)比較 WCPC(water based CPC)及 BCPC(butanol based CPC)對 NH₄SO₄、NH₄NO₃、戊二酸及己二酸氣膠的偵測性能。研究發現當粒徑範圍介於 10-50 nm

時，BCPC 與 WCPC 量測到微粒數目濃度的比值為 1.1(BCPC/WCPC)，當偵測到的微粒小於 15 nm 時，該比值將略為提高。Hering et al. (2005)比較 UWPCPC (ultrafine water-based CPC, TSI 3785)與 BCPC(TSI 3025)的量測結果，結果顯示兩台 CPC 對於粒徑為 80 nm 的油酸微粒及粒徑為 50 nm 的氯化鈉微粒的量測結果十分相近，兩者間的誤差小於 3 %。此外 Hering et al. (2005)也發現 WCPC 對於粒徑小至其偵測極限附近的微粒會因微粒成分的不同而有不同的反應靈敏度，當微粒含有水溶性物種時，WCPC 對於其可偵測到最小的微粒會有較高的偵測效率。

Iida et al. (2008)比對了 WCPC (TSI 3786)與 BCPC (TSI 3025)在高速公路隧道內以及周遭環境對不同粒徑微粒的量測結果。結果顯示當周遭環境的微粒粒徑大於 5 nm 時，兩者的量測結果十分接近，而當微粒等於 3 nm BCPC 會有較高的偵測效率。而在高速公路隧道中的量測結果則顯示 WCPC 較 BCPC 對於小微粒所測到的數目濃度較高。Iida et al. (2008)認為此差異主要由儀器的不同或是微粒成分的不同所造成。此外，Biswas et al. (2005)觀察到 WCPC/BCPC 的比值會隨著微粒濃度高低而變化。當微粒濃度低於 $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 時，WCPC/BCPC 會大於 1，然而在高微粒濃度時($3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ - $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$)該比值會小於 1。Mordas et al. (2008)比對 WCPC 與氣膠靜電器(aerosol electrometer, AE)的量測數據也得到類似的結果，當微粒濃度低於 $3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 時，WCPC/AE 的比例 > 1 。當微粒濃度介於 $3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ - $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 時，其比值接近 1，而當微粒更高時該比值則大於 1。

對於 WCPC 和 BCPC 之間量測差異，上述文獻並無法提供一個確切的結論。Biswas et al. (2005)的研究結果顯示，氣膠化學成分對 WCPC 及 BCPC 的量測結果不會造影響。然而 Iida et al. (2008)的研究結果卻發現，當微粒粒徑接近儀器最低偵測極限時，氣膠的化學特性會對量測結果造成影響。以最低偵測極限為 3 nm 的 WCPC 與 BCPC 為例，在周遭環境下量測 3 nm 微粒時，BCPC 測量到的數目濃度較高，但在高速公路隧道內量測由車輛所排放的微粒數目時，所測得的

結果卻較低。此外，Biswas et al. (2005)與 Mordas et al. (2008)均觀察到在低濃度時 WCPC 會比 BCPC 偵測到更多的微粒，在高濃度時則反之。

掃描式電移動度微粒光譜儀(SMPS)

SMPS 為結合微分電移動度分析儀(DMA, Differential Mobility Analyzer)與 CPC 的儀器，可以即時測量奈米微粒的數目濃度分佈，為目前研究奈米微粒之重要儀器，但是它無法採集奈米微粒以進行化學分析。圖 2.5 為掃描式微粒電移動度分析儀 SMPS 的實際照片及構造示意圖。在進入 SMPS 主體 DMA 之前，多徑微粒會先通過一慣性衝擊器去除 500 nm 以上的微粒，和一個雙極充電器使微粒帶電情形成波茲曼分佈。DMA 有兩種可替換，一種為尺寸較短、可用來量測 2-150 nm 的 Nano-DMA 如圖中所示；一種為較長、可用來量測 10-1000 nm 的 Long-DMA。帶電荷成波茲曼分佈的微粒進入 DMA 之後，因帶有電壓的 DMA 中心柱和不帶電的圓筒內壁形成一電場，此時帶有和中心柱相反電性、且電移動度剛好的微粒，就會從中心柱下方一小缺口被分離出來，分離出的微粒就成單徑微粒，接著單徑微粒被導入 CPC 來計算微粒的數目。從中心柱電壓大小可計算出微粒的粒徑，配合波茲曼分佈數據和 CPC 測到微粒的數目，可推算出此粒徑微粒進入 SMPS 之前的濃度，如果控制中心柱電壓隨時間而慢慢變大，則我們就可得到整個多徑微粒的濃度及數目濃度分佈。

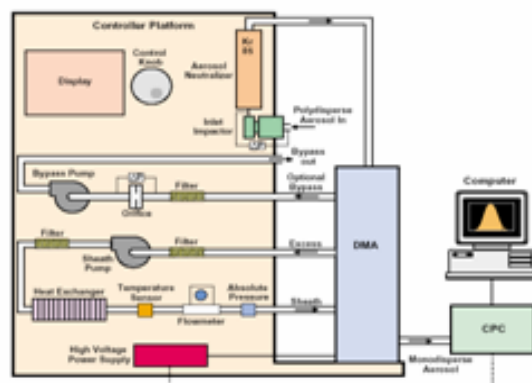


圖 2.5 掃描式微粒電動度分析儀 SMPS(資料來源：TSI Website, <http://www.tsi.com/Model.aspx?Mid=145>)。

SMPS 可掃描到的最小粒徑主要受限於核凝微粒計數器(Condensation Particle Counter, CPC) 可活化(activated, 使微粒受核凝作用而成長至可被光散射法偵測到的大小)或可量測到的最小粒徑。而目前市面上的 CPC 可偵測到的最小粒徑約為 2.5 至 3 nm。

為了進一步對大氣中微粒的核化作用進行研究,許多學者紛紛投入可偵測到更小微粒(粒徑介於次奈米至 2 奈米)之相關儀器的研發(McMurry et al., 2011)。Iida et al. (2009)的研究結果顯示具有高表面張力的二甘醇(diethylene glycol, DEG)及低蒸氣壓的油酸在未有微粒自行核化的情況下可有效地活化粒徑小至 1 nm 的微粒。根據 Iida et al., (2009)的研究成果, Sipila et al., (2010)研發出了一部以二甘醇為核凝液的 CPC(DEG CPC), 使其可偵測到粒徑小於 2 nm 的微粒。

Jiang et al. (2011)則進一步設計了一組連結 DEG CPC 的 SMPS(DEG SMPS), 以掃描到粒徑範圍小至 1 nm 的微粒數目濃度分佈。DEG SMPS 系統如圖 2.6 所示, 該系統主要由一個氣膠充電器、一個奈米微分電移動度篩分器(nanoDMA, TSI 3085)、一部 DEG UCPC 及一部傳統以正丁醇作為凝結作用液體的 CPC (TSI 3760)所組成, 其總採樣流量為 20 L/min, 包括流量為 13 L/min 用來減少微粒進口損失的傳輸流量及實際進入 DEG SMPS 系統流量 7 L/min。進入氣膠充電器之前, 大顆微粒會先被一個截取氣動直徑為 10 μm 的衝擊器去除避免其累積在系統內。通過氣膠充電器後, nanoDMA 會篩分出特定粒徑的微粒供後方兩台串聯的 CPC 量測其數目濃度。第一台為 DEG UCPC, 主要用來活化粒徑小於 2 nm 的微粒, 但由於被 DEG 活化後的微粒粒徑過小以致於無法有效地以光散射法量測其數目濃度, 故該研究將 DEG UCPC 內的雷射偵測器移除, 使得在 DEG UCPC 內核凝成長過後的微粒直接進入第二部傳統的 CPC 內進行二次核

凝成長，最後再利用光散射法量測其數目濃度。

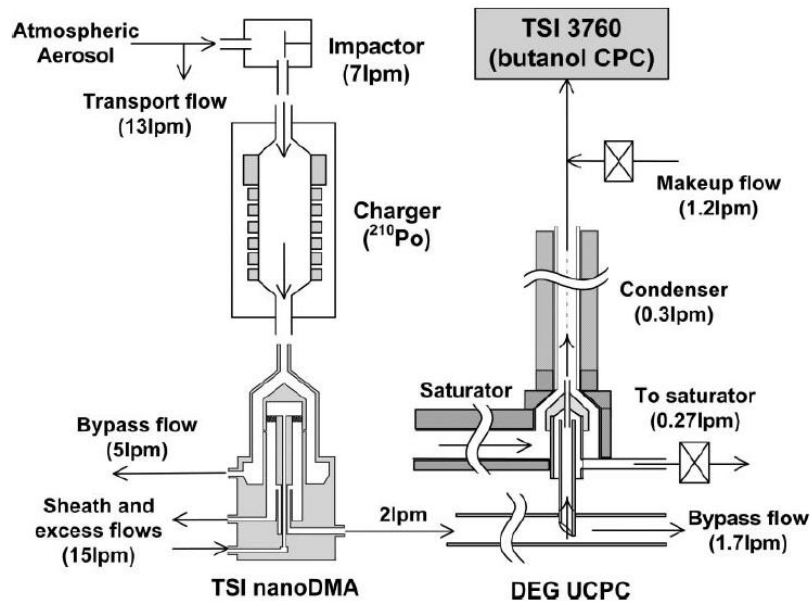


圖 2.6 DEG SMPS 系統簡圖(Jiang et al., 2011)。

Jiang et al. (2011)也針對微粒充電效率測試及測試氯化鈉、銀及四烷基銨離子三種不同微粒的活化效率等作進一步測試，包括。研究結果顯示雙極充電模式較單極充電模式對於粒徑小於 2 nm 的微粒有較高的外部充電效率(extrinsic charging efficiency)，而活化效率則是氯化鈉微粒最高，其次為銀微粒，四烷基銨離子最低。為了驗證 DEG SMPS 的量測準確度，該研究也將 DEG SMPS 和傳統的 SMPS 系統(量測範圍 3-500 nm)於現場量同時測粒徑介於 1 至 10 nm 的微粒數目濃度分佈，結果顯示兩套系統所量測出的微粒數目濃度分佈結果(> 3 nm)十分接近。該研究目前也正利用此套系統進行大氣微粒核化作用及微粒成長速率等相關研究。

快速電移動度粒徑分析儀(FMPS)與引擎排氣粒徑分析儀(EEPS)

有別於SMPS以CPC作為微粒計數器使用靜電中和器來控制微粒的帶電量；如圖2.7所示的FMPS使用擴散充電的方式來控制微粒的帶電量，並利用許多並連的靜電計作為微粒計數器，有效的降低了掃描微粒的粒徑範圍所需要的時間，能夠每秒得到一筆微粒數目濃度分佈的資料，其粒徑範圍介於5.6-560 nm。而使用相同量測原理的EEPS則能每0.1秒得到一筆微粒數目濃度分佈的資料。由於FMPS與EEPS的量測原理相同，因此本文僅整理EEPS的量測原理。

EEPS的實際照片及內部構造示意圖即如圖2.7與圖2.8所示。在EEPS的採樣入口處，設置有一個旋風集塵器(cyclone)，先將多徑微粒中氣動直徑大於 $1\mu\text{m}$ 的微粒去除，接著氣流以 10 L/min 之速度先後經過兩個單極充電器(Unipolar Charger)，第一個充電器會使微粒帶負電荷，目的是降低微粒攜帶的正電荷量以及降低微粒通過第二個充電器後微粒發生多餘帶電的狀況，而第二個充電器會使微粒帶上可預估的正電荷量，且在第二個充電器旁邊會通入 0.6 L/min 的乾淨氣體，以保持充電器電極的潔淨。帶有正電荷的微粒由量測圓柱中心的正上方進入之後，微粒會以徑向向外的形式偏離中心，並且會依各自的電移動度不同，而被收集在量測圓柱外壁上的絕緣電極，其中有 2 L/min 的氣流會從中心圓柱內被移走，因為此區域的氣流充電較不均勻。當微粒接觸到電極之後，即可偵測到電流訊號，故微粒的數目濃度即可由一系列的電極偵測到的電流訊號來轉換，之後再藉由微粒的數目濃度進一步來計算微粒的表面積、體積和質量濃度，

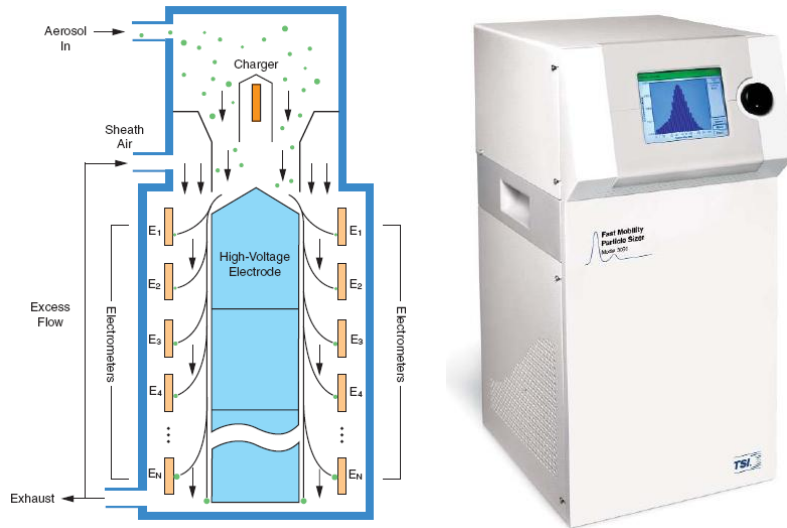


圖 2.7 快速微粒電動度粒徑分析儀 EEPS (TSI EEPS user manual, 2005)。

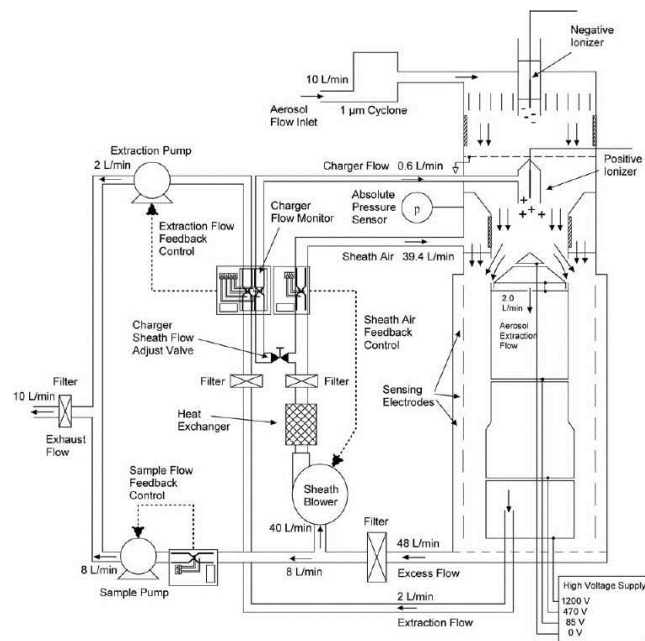


Figure B-3
Flow Schematic of the EEPS™ Spectrometer

圖 2.8 EEPS 內部構造示意圖(TSI EEPS user manual, 2005)。

此儀器偵測的微粒範圍為 5.6-560 nm，微粒的解析度為 16 通道(channel)，微粒分徑器為一個有著不同電壓的中心圓柱，而在圓柱外側的壁面上設置有多個微粒靜電計，當帶有正電荷的微粒通過中心圓柱與圓柱外側的壁面之間隙時，會

因中心圓柱與圓柱外側的壁面之間所形成的電場(圓柱通有正高電壓，圓柱外側的壁面沒有接電壓)，而被收集在圓柱外側的壁面上。有許多參數會影響靜電計的電流偵測，影響電流計的電流偵測包括:當微粒流經微粒偵測區時，若是沒有與電極接觸則會形成映像電荷 (image charge)，造成偵測電流被低估，此外電移動度較高的微粒 (小微粒)會在中心圓柱的上端被偵測到，而電移動度較低的微粒 (大微粒)則會在較下游的地方被偵測到，因此同時進入儀器的微粒會因為電移動度的不同而在不同的時刻被偵測到，即會有偵測延遲的現象發生。為此需要使用反演算 (inversion algorithm) 來回算和校正數據。

儀器間的比對

SMPS 量測的粒徑範圍受限於使用的 DMA (例如 3-100 nm 或 5-200 nm, 依操作流量而變動)，且 SMPS 通常需花費 30 秒以上才能得到一個微粒數目濃度分佈。但許多文獻已驗證過 SMPS 的量測正確性(Wang and Flagan 1989)，因此 SMPS 已廣泛地用於量測大氣中或工程奈米微粒數目濃度分佈(Hussein et al., 2004; Jeong et al., 2006)。EEPS 每 0.1 秒可輸出 1 筆微粒數目濃度分佈，微粒粒徑偵測範圍為 5.6- 560 nm，故較適合量測數目濃度分佈變動較大的場所，如道路旁、隧道內等，但其量測正確性仍有待確認。

曾有學者比對 SMPS，以及與 EEPS 相同量測原理的 FMPS 之數目濃度分佈，發現 SMPS 與 FMPS 的量測值間有差異。Jeong and Evans (2009)使用 SMPS 與 FMPS 量測大氣中與工程奈米微粒(NaCl 與 Au)的數目濃度分佈，並比較其量測結果。其中，SMPS 的氣膠採樣流量較低(0.3 lpm)，微粒在 SMPS 系統內的擴散損失(diffusion loss)較明顯，特別是小于 10 nm 的微粒(Wang et al., 2002)。而 FMPS 的氣膠採樣流量(10 lpm)遠高於 SMPS 的流量(0.3 lpm)，因此微粒在 FMPS 系統內的擴散損失遠小於 SMPS。為了改善此情況，作者使用 AIM 軟體(Aerosol Instrument Manger software, TSI)內的擴散損失修正(diffusion loss correction)修正

SMPS 的量測數據。經擴散損失修正的 SMPS 總數目濃度與 FMPS 量測到的結果相比較之下，前者量測到的總數目濃度仍高估約 15 %。

Asbach et al. (2009) 則使用氯化鈉 (NaCl) 微粒與柴油碳粒 (diesel soot particles)，比較 FMPS 與不同廠牌的 SMPS 量測的微粒數目濃度分佈與總數目濃度，使用的儀器分別為：SMPS-T1 為靜電篩分器 (EC, Electrical Classifier, model 3080, MN, TSI) 連接以水為工作液的超細微粒凝結計數器 (UWCPC, model 3786, MN, TSI)；SMPS-T2 為 EC 連接以正丁醇為工作液的核凝微粒計數器 (CPC, model 3010, MN, TSI)；SMPS-G1 為連續電移動度粒徑分析儀 (Sequential Mobility Particle Sizer, Ainring, Germany, Grimm)。於進行微粒數目濃度分佈與總微粒數目濃度比對前，作者使用 100 nm 的聚苯乙烯乳膠 (polystyrene latex) 微粒確認 SMPS 與 FMPS 粒徑量測正確性。SMPS-T1 與 SMPS-G1 量測到的粒徑分別為 105 與 101 nm，然而 FMPS 量測到的粒徑為 80 nm，此結果顯示 FMPS 的粒徑量測正確性有待修正。比對結果顯示 SMPS-T1、SMPS-T2 與 FMPS 量測的微粒數目濃度分佈類似，但 FMPS 的數目中間直徑 (NMD) 偏小。與 SMPS-T1 相比，FMPS 約低估 NMD 15%。

Price et al. (2011) 則產生 4 種不同微粒 (二氧化鈦 (TiO_2)、NaCl、碳煙團粒與二氧化矽)，並使用 4 種不同的微粒數目濃度分佈量測儀器 (FMPS、SMPS、氣動微粒分析儀 (Aerodynamic Particle Sizer, APS) 與電子式低壓衝擊器 (electrical low-pressure impactor, ELPI)) 量測微粒數目濃度分佈。量測結果可分為兩部分進行討論，低微粒數目濃度的 TiO_2 與二氧化矽，以及高微粒數目濃度的 NaCl 與碳煙團粒。比對粒徑介於 50- 300 nm 的 TiO_2 數目濃度時，總數目濃度差異不大，約為 25 %，量測 SiO_2 微粒的數目濃度分佈時，粒徑介於 150- 500 nm 的總數目濃度偏差於 15 % 內，當粒徑區間延伸至 60- 600 nm 時，SMPS 與 FMPS 的偏差約為 8 %。其中，使用 FMPS 量測 TiO_2 與 SiO_2 微粒的數目濃度分佈時，皆呈現雙峰分佈，而其他儀器量測的粒徑分佈皆為單峰。Joeng and Evans (2009) 使用

SMPS 與 FMPS 量測 NaCl 與 Au 微粒的數目濃度分佈，也得到類似的結果。粒徑小於 50 nm 時，FMPS 量測到的濃度明顯高於 SMPS 的量測值，在粒徑小於 15 nm 時高估的情形更明顯，可能的原因為 FMPS 軟體內的運算法將小粒徑的原始數據(電流值)轉換為微粒數目濃度時，因運算法的轉換導致數目濃度高估，而有錯誤的峰值(peak)出現。量測高數目濃度的 NaCl 與碳煙團粒數目濃度分佈時，量測結果呈現良好的一致性，標準偏差也很低(除了 20 nm 以下 FMPS 的數據)。

Leskinen et al. (2012)使用 FMPS、SMPS、CPC、奈米微粒表面積監測儀(NSAM, nanoparticle surface area monitor)與 ELPI 量測 TiO₂ 團粒、TiO₂ 粉體與硫酸銨((NH₄)₂SO₄)的微粒數目濃度分佈、質量濃度分佈與表面積濃度，並比對上述儀器之量測值。進行量測比對前，作者使用定量噴霧器(constant output atomize)產生粒徑為 97 與 300 nm 的聚苯乙烯乳膠(polystyrene latex)微粒，確認儀器的粒徑量測正確性。結果顯示只有 SMPS 的粒徑量測較為正確。儀器量測數據比對的結果顯示，造成儀器間量測值差異的主要原因為微粒的物化特性，如微粒形貌或微粒種類。量測圓球狀(NH₄)₂SO₄ 微粒時，量測數據皆吻合。量測團聚狀 TiO₂ 微粒時，因其較複雜的形貌而造成量測數據有著較大的差異，如 FMPS 量測到的數目濃度與 SMPS 量測到的結果相比較下，前者量測的數目濃度分佈往小粒徑的方向偏移，且 FMPS 量測到較高的總數目濃度與較窄的數目濃度分布。因此根據此比對結果，Leskinen et al. (2012)推斷儀器的量測數據受到微粒種類影響。

根據上述文獻比對的結果，可得到以下結論：使用 FMPS 量測高數目濃度的微粒時，與 SMPS 的量測值較接近，如 Joeng and Evans (2009)量測 NaCl 與 Au 微粒，以及 Price et al. (2011) 量測 NaCl 與碳煙團粒的結果；但是使用 FMPS 量測低數目濃度的微粒時，與 SMPS 的量測值差異較大，且會在小粒徑的數目濃度會有錯誤的峰值(peak)，如 Joeng and Evans (2009)量測大氣中的微粒，以及 Price et al. (2011) 量測 TiO₂ 與二氧化矽微粒的結果。而 Asbach et al. (2009)與 Leskinen et al. (2012)皆發現 FMPS 量測非圓球微粒的數目濃度分佈時，量測數據會往小粒

徑的方向偏移。Leskinen et al. (2012)根據此比對結果，儀器間量測值差異的主要原因為微粒的物化特性，如微粒形貌或微粒種類。而 Asbach et al. (2009)認為是微粒形貌影響單極擴散充電機制，進而影響到儀器的量測值。

2.3 奈米團粒的特性與充電理論

根據上述文獻的結論，微粒的形貌可能是造成SMPS與FMPS量測差異的原因，因此以下將針對團粒的分析方法、特性與充電理論進行探討。大氣中與人為製造出的氣膠之形貌通常為非圓球形，碳煙團粒為大氣微粒中最常見的團聚微粒，於工業應用中以燃燒作用或高溫爐產生的微粒其形貌也通常為團聚，如二氧化鈦與銀微粒。因此針對團粒的物理特性量測為目前氣膠研究中一個重要的領域，但奈米團粒(Nanoparticle agglomerates)的量測為一困難的工作，由於奈米團粒通常有著複雜的結構，需要量測許多參數以描述奈米團粒的特性，例如塊材密度(ρ_b , bulk density)；鏈狀團粒特性(原始微粒的數目(N)及直徑(d_p))；形態參數如碎形維度(fractal dimension, D_f)及動態形狀因子(Dynamic Shape Factor, χ)等。

奈米團粒的特性

於計算團粒的型態參數(如碎形維度與動態形狀因子)前，必須得知團粒的原始微粒的粒徑與數目等參數，因此許多研究利用穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)觀察微粒的特性，進行結構特性的分析，包括團聚微粒的投影面積(A_a)、最大投影長(L)、最大投影寬(W)、 d_p 及N，進而推算 D_f 及長寬比(aspect ratio, $\beta=L/W$)(Koylu et al. 1995; Park et al. 2004; Rogak et al. 1993)。Park et al. (2004)使用影像分析軟體(Digital Micrograph 3, Gatan Inc.)分析TEM之影像，得知柴油微粒之 d_p 、原始微粒投影面積(A_p)等參數(如圖2.9所示)，並使用團聚微粒投影面積推算出等投影面積直徑(d_{pa})。

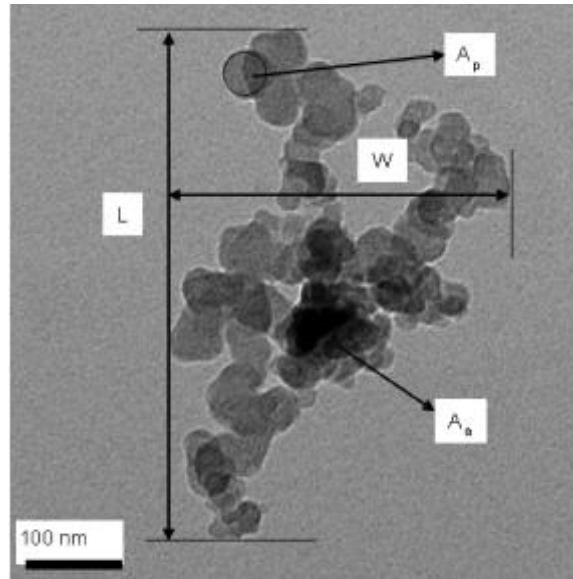


圖 2.9 TEM 成像之量測特性，原始微粒之投影面積(A_p)、投影面積(A_a)、最大投影長度(L)及最大投影寬度(W) (Park et al., 2004)。

奈米團粒的原始微粒粒徑與數目

Shin et al. (2009)以蒸發/核凝法結合靜電篩選技術(Electrostatic classify)，利用TEM影像分析特定電移動度粒徑之奈米銀微粒的型態參數。銀團粒形貌如圖 2.10左圖所示。由圖可見電動度80 nm的銀微粒是由數十顆近乎圓球的原始奈米銀顆粒所組成。作者以TEM分析233顆電動度粒徑80 nm的奈米銀，發現其由平均粒徑為13.8 nm的原始奈米銀所組成，圖2.10右圖為233顆電動度粒徑80 nm的奈米銀中原始微粒的平均粒徑分佈，由圖可見原始顆粒的粒徑為5-20 nm。作者也比較文獻中以蒸發/核凝法產生的銀團粒的 d_p ，如表2.2所示。由表中可知，銀團粒的 d_p 與產生溫度呈現正相關，且 d_p 皆小於20 nm。

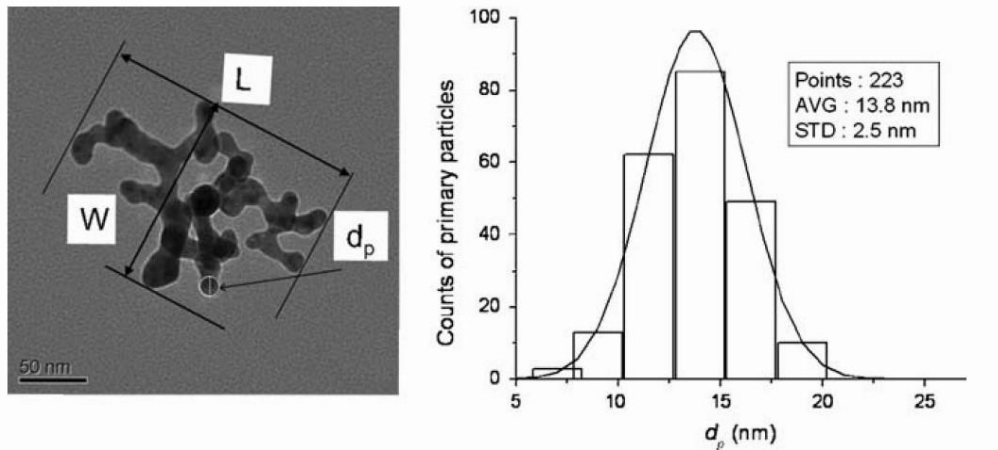


圖 2.10 電動度 80 nm 的銀微粒之形貌(左)及原始顆粒之粒徑分佈(右) (Shin et al., 2009)。

表 2.2 文獻中以蒸發/核凝法產生的銀團粒的原始微粒粒徑(d_p)。

	Generation Temp. (°C)	d_p (nm)
Schmidt-Ott (1988)	~1000	15
Weber and Friedlander (1997)	1050	13
Ku and Maynard (2006)	1500	20
Lall et al. (2006)	1050	18.5±3.5
Shin et al. (2009)	1100	13.5±2.5

此外他們也觀察並分析了電動度粒徑120及150 nm的奈米銀團粒，發現原始顆粒的平均粒徑也接近13.8 nm，與80 nm微粒差異之處為組成顆粒的數量。組成電動度粒徑80、120及150 nm奈米銀的原始顆粒數目(N)分別約為30、100及200顆。然而，Rogak et al. (1993)與Oh et al. (2004)的實驗結果卻顯示，不同電移動度粒徑的團粒中，除了組成顆粒的數量不同外，原始顆粒的平均粒徑也不同。Rogak et al. (1993)的實驗結果顯示，當TiO₂團粒的電移動度粒徑從90上升至260 nm時，

d_p 約增加28 %；於Oh et al. (2004)的結果中，電移動度100 nm TiO_2 團粒的 d_p 為7 nm，而電移動度200 nm的 d_p 為19 nm。

Lall and Friedlander (2006)提供一個可計算N的公式。當 d_p 已知時，可以下列公式描述N與 d_m 的關係：

$$N = \frac{12\pi\lambda}{C^* d_p^2} \frac{d_m}{C_c(d_m)}, \text{ for } N > 12 \quad (2.1)$$

其中 λ 為自由平均路徑(m)， C_c 為滑動校正因子， C^* 為微粒的方向常數(constant regarding particle orientation)。當團粒的方向為隨機(random)時，漫反射光(diffuse reflectance)的 C^* 為9.34，鏡反射(specular reflection)的 C^* 為6.85。Lall et al. (2006)與Barone et al. (2006)皆驗證過此公式預測團粒的N之正確性。

奈米團粒的長寬比(β)與等投影面積直徑(d_{pa})

從TEM的影像中，除了可以得知團粒的原始微粒粒徑(d_p)與數目(N)外，我們還可以利用影像分析軟體(Digital Micrograph 3或Image J)計算團粒的投影面積(A_a)、最大投影長(L)、最大投影寬(W)等參數。以L與W可計算團粒的長寬比(aspect ratio, β)，計算公式如下：

$$\beta = \frac{L}{W} \quad (2.2)$$

而團粒的 A_a 則可計算出等投影面積直徑(d_{pa})。Shin et al. (2009)使用影像分析軟體

ImageJ分析120 nm銀團粒的 d_{pa} ，結果如圖2.11所示。由於作者是以微分電移動度分析儀(DMA, Differential mobility analyzer)篩選出單徑的銀團粒，因此會有多電荷(multiple charges)的問題。當DMA在篩選特定 d_m 的微粒時，部分帶多電荷但粒徑和所設定之 d_m 不同的微粒因兩者具有相同的電移動度，因此也會被篩選出並一同進入後端的量測系統中，此一現象即為多電荷干擾。與120 nm銀微粒的電移動度相同，且帶兩顆電荷的微粒粒徑為180 nm。由圖中的結果可觀察 d_m 為120 nm與180 nm的銀團粒對應到的 d_{pa} 分別為110與160 nm。

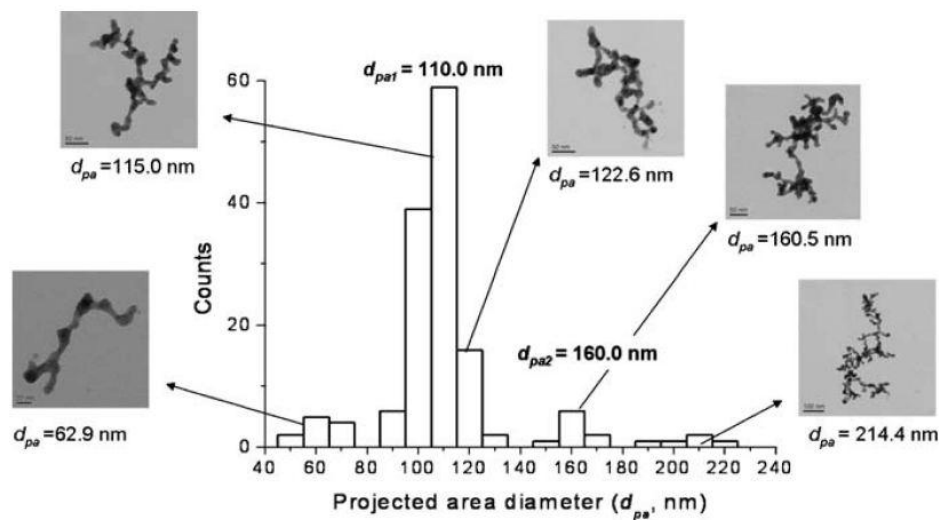


圖 2.11 利用 TEM 影像分析 d_m 為 120 nm 銀團粒之 d_{pa} 分佈 (Shin et al., 2009)。

Park et al. (2004)則使用TEM分析 d_m 介於50-220 nm柴油微粒(diesel particles)的 d_{pa} 、L、W與 β 等參數。表2.3為比較不同 d_m 之柴油微粒(Park et al., 2004)與銀團粒(Shin et al., 2009)的 d_{pa} 、L、W與 β 等參數。由 d_m 與 d_{pa} 的數據可發現， d_{pa} 非常接近 d_m ，且當 d_m 增加時，所有的參數皆上升。除了銀團粒與柴油微粒的 d_{pa} 與 d_m 非常接近外，Rogak et al.(1993)與Oh et al. (2004)的實驗結果也顯示矽與二氧化鈦團粒的 d_{pa} 與 d_m 也極為接近。

表 2.3 比較不同 d_m 之銀團粒與柴油微粒的 d_{pa} 、 L 、 W 與 β 等參數 (Park et al., 2004 ; Shin et al., 2009)。

Particles	d_m (nm)	d_{pa} (nm)	L_{avg} (nm)	W_{avg} (nm)	β
Ag (Shin et al., 2009)	80	75	140.1±25.9	83.4±18.9	1.77±0.5
	120	110	228.4±48.1	138.8±28.5	1.71±0.5
	150	145	321.6±65.7	186.4±37.1	1.79±0.5
Diesel particles (Park et al., 2004)	50	45	61±15	43±7	1.5±0.4
	80	85	117±22	61±9	2.0±0.6
	100	95	155±26	65±10	2.5±0.7
	120	125	194±37	80±12	2.5±0.8
	150	145	238±47	90±15	2.8±1.0
	220	215	387±77	119±20	3.4±1.2

Park et al. (2004)與Shin et al. (2009)則進一步比較銀團粒與柴油微粒之 L 與 d_{pa} 的關係，結果如圖2.12所示。 L 與 d_{pa} 呈現指數關係，因此銀團粒與柴油微粒之 L 與 d_{pa} 的關係可分別以公式(2.3a)與公式(2.3b)表示，此公式可用於計算微粒的碎形維度 (fractal dimension, D_f)。

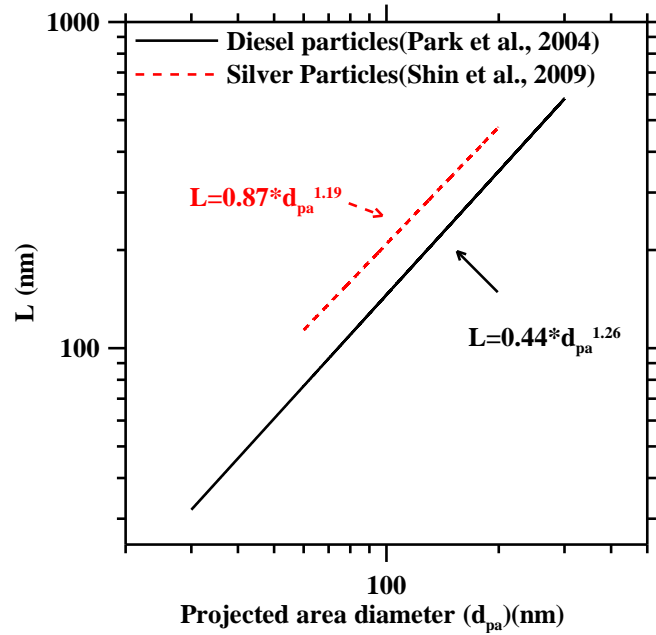
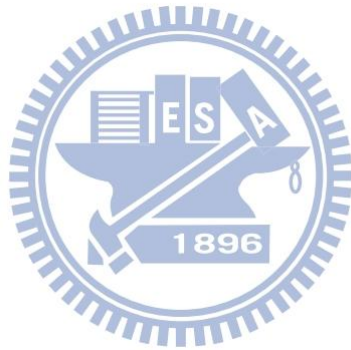


圖 2.12 L 與 d_{pa} 的關係(Park et al., 2004 ; Shin et al., 2009)。

$$L \sim d_{pa}^{1.19} \sim d_m^{1.19} \quad (2.3a)$$

$$L \sim d_{pa}^{1.26} \sim d_m^{1.26} \quad (2.3b)$$



但使用TEM的影像分析團粒的型態參數費用昂貴且耗費時間，且量測團粒的變化與監測大氣中團粒等，需要可快速且即時量測團粒特性的技術，而串聯微分電移動度粒徑分析儀(TDMA) 即為一個適當的技術。Shin et al. (2010a)結合TDMA與TEM量測團聚微粒的體積，以及電移動度粒徑介於30-300 nm之間，質量與移動度直徑(D_{fm} , mass-mobility diameter)以及摩擦係數與原始微粒數目(η)關係的比例指數。實驗系統如圖2.13所示，Shin et al. (2010a)先使用管式高溫爐以蒸發/核凝法形成奈米銀團粒，再將這些團粒導入腔體內。之後再將團聚微粒通過第二個高溫爐進行燒結，此時爐中的溫度控制在200°C- 900°C，最後同時使用TDMA系統與微分電移動度分析儀(Differential Mobility Analyzer, DMA)串聯氣膠質量分析儀(Aerosol Particle Mass Analyzer, APM)，量測團粒的電移動度直徑及

質量。而TEM之影像則用於分析原始微粒的分佈情形及燒結過程中形貌的變化。

由實驗結果可知，微粒的電移動度直徑介於80至300 nm時，使用TDMA與DMA-APM系統(Shin et al., 2009)量測的 D_{fm} 分別為 2.126 ± 0.061 及 2.172 ± 0.036 ，而 η 為 0.734 ± 0.009 及 0.752 ± 0.020 。



圖 2.13 實驗系統圖(Shin et al., 2010a)。

微粒充電理論

微粒充電的機制包括了電場充電及擴散充電。對奈米微粒而言，擴散充電為其主要的充電機制，意即奈米微粒需仰賴帶電離子的布朗運動與其碰撞而被充電。White 利用自由分子方法(free molecular approach)得到微粒擴散充電方程式(Hinds, 1999)如下：

$$n(t) = \frac{D_p kT}{2K_E e^2} \ln \left[1 + \frac{\pi K_E d_p \bar{c}_i e^2 N_i t}{2kT} \right] \quad (2.4)$$

其中

D_p ：微粒粒徑，m。

k ：波茲曼常數， 1.38×10^{-23} J/K。

T ：絕對溫度，K。

K_E ： $9 \times 10^9 \text{ N} \times \text{m}^2 / \text{C}^2$ 。

e ：單位電量， $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。

\bar{c}_i ：離子之熱運動速度，m/sec。

N_i ：空氣離子的數目濃度， $\#/\text{cm}^3$ 。

t ：微粒的充電時間，sec。

Fuchs 限制球形理論

許多單極微粒充電器的微粒帶電量與外在充電效率的模擬，均引用 Fuchs 的限制球形理論 (Fuchs, 1963)，且在實驗和理論值上能達到良好的印證，使得 Fuchs 理論仍廣泛的應用至今。限制球形理論假設有一和微粒同圓心且半徑大於球形微粒之半徑的限制球(limiting-sphere)，將微粒和離子存在的空間劃分為兩個區域，在限制球和微粒表面間的區域，離子的移動是靠分子傳輸，而在圓球外的區域，則是仰賴巨觀的擴散定律。將限制球表面離子的通量式平衡後，Fuchs 得到了離子和微粒之間的結合係數(combination coefficient, β)，帶 p 電荷微粒和 k 極離子的結合係數為

$$\beta_p^k = \frac{4\pi D_i a}{\frac{4D_i a}{\alpha c_i \bar{c}_i^2} \exp\left(\frac{\phi(\delta)}{KT}\right) + \int_0^{\frac{a}{\delta}} \exp\left(\frac{\phi\left(\frac{a}{X}\right)}{KT}\right) dX} \quad (2.5)$$

其中

$$\phi(r) = \frac{n_p e^2}{r} - \frac{\kappa - 1}{\kappa + 1} \frac{e^2 a^3}{2r^2(r^2 - a^2)} \quad (2.6)$$

$$\frac{\delta}{a} = \frac{a^2}{\lambda_i^2} \left(\frac{1}{5} \left(1 + \frac{\lambda_i}{a} \right)^5 - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{\lambda_i^2}{a^2} \right) \left(1 + \frac{\lambda_i}{a} \right)^3 + \frac{2}{15} \left(1 + \frac{\lambda_i^2}{a^2} \right)^{\frac{5}{2}} \right) \quad (2.7)$$

D_i ：離子的擴散係數， m^2/s 。

α ：微粒和離子間碰撞機率假設為 1，無因次。

a ：微粒半徑， m 。

X ： a/r ，無因次。

$\phi(r)$ ：距微粒表面 r ，微粒和離子間的潛勢， J 。

N_p ：微粒的平均帶電量，無因次。

κ ：微粒介電係數，無因次。

δ ：限制球半徑， m 。



團粒充電理論

Chang (1981) 提出對任意形貌微粒的單極充電理論(theory of charge deposition on charge aerosol particles)，並提出一取決於離子紐森數(Kn_{ion})的平均帶電量公式，其中 Kn_{ion} 之計算公式如下：

$$Kn_{ion} = \frac{2\lambda_i}{d_m} \quad (2.8)$$

離子的自由平均路徑(λ_i)之計算公式如下：

$$\lambda_i = 1.329 \frac{Z_i}{e} \sqrt{\frac{k_b T M_i M_{air}}{(M_i + M_{air}) N_a}} \quad (2.9)$$

其中 Z_i 為離子的電移動度($m^2/V\cdot s$)， M_i 為離子的分子重(kg/mol)， M_{air} 為空氣的分子重(kg/mol)， N_a 為亞佛加厥數(Avogadro number, 6.023×10^{23} #/mol)。當 Kn_{ion} 趨近於 0 (連續區)時，任意形貌微粒的平均帶電量(mean charge per particle, N_p)可以下列公式計算：

$$N_p \cong (C_p N_i D t) / \varepsilon_0 (\phi_p < 0.1) \cong \frac{2C_p kT}{e^2} \left[\left(\frac{e^2 N_i D t}{kT \varepsilon_0} + 1 \right)^{0.5} - 1 \right] (\phi_p < 1) \quad (2.10)$$

當 ϕ_p 大於 1 時， N_p 必須以公式(2.11)計算：

$$\sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\phi_p^m}{m \cdot m!} \right) = \frac{e^2 N_i D t}{kT \varepsilon_0}, \phi_p = \frac{e^2 N_p}{C_p kT} (\phi_p > 1) \quad (2.11)$$

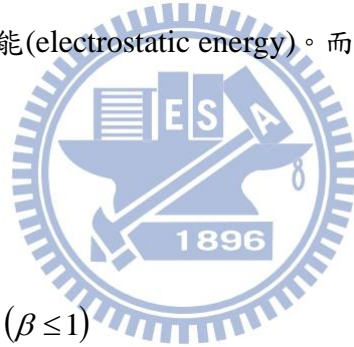
而 Kn_{ion} 趨近無限大時(自由分子區)， N_p 則以下列公式計算：

$$N_p = \frac{2C_p kT}{e^2} \ln \left(1 + \frac{e^2 N_i \bar{v} S_p t}{4kTC_p} \right) \quad (2.12)$$

其中 C_p 為電容(electrical capacitance)， ε_0 為真空介電係數(permittivity of vacuum)，

k 為波茲曼常數， ϕ_p 為無因次潛勢(potential)， \bar{v} 為平均離子熱運動速度， S_p 為微粒的幾何表面積。Chang (1981)根據其提出的公式(2.10)與(2.12)，指出微粒幾何表面積與 C_p 為決定 N_p 的重要參數。在連續區(continuum regime)中， N_p 取決於 C_p ；而自由分子區(free molecular regime)中， N_p 則取決於 C_p 與微粒的幾何表面積，而 Rogak and Flagan (1992)與 Filippov (1994)的研究結果顯示微粒的形貌會影響 C_p ，因此微粒形貌對平均帶電量(N_p)的影響最大。

然而，Chang 團粒充電理論中計算 C_p 公式的是用於形貌為扁長球體(prolate spheroid，圖 2.14(b)的微粒(公式 2.13，其中 W_r 為扁長球體之短軸半徑)，並不適用於由原始微粒組成的團粒，因此 Brown and Hemingway (1995)提出了一個計算團粒 C_p 的公式(公式 2.14)，且在實驗和理論值上能達到良好的印證。其中 Q 為團粒總電量(C)， ϕ 為靜電能(electrostatic energy)。而圖 2.14(a)為作者用於計算的團粒形貌。



$$C_p = \frac{4\pi\epsilon_0 W_r \sqrt{1-\beta^2}}{\cos^{-1} \beta}, (\beta \leq 1)$$

$$= \frac{4\pi\epsilon_0 W_r \sqrt{\beta^2-1}}{\ln[\beta + (\beta^2-1)^{1/2}]}, (\beta \geq 1) \quad (2.13)$$

$$C_p = \frac{Q^2}{2\phi} \quad (2.14)$$

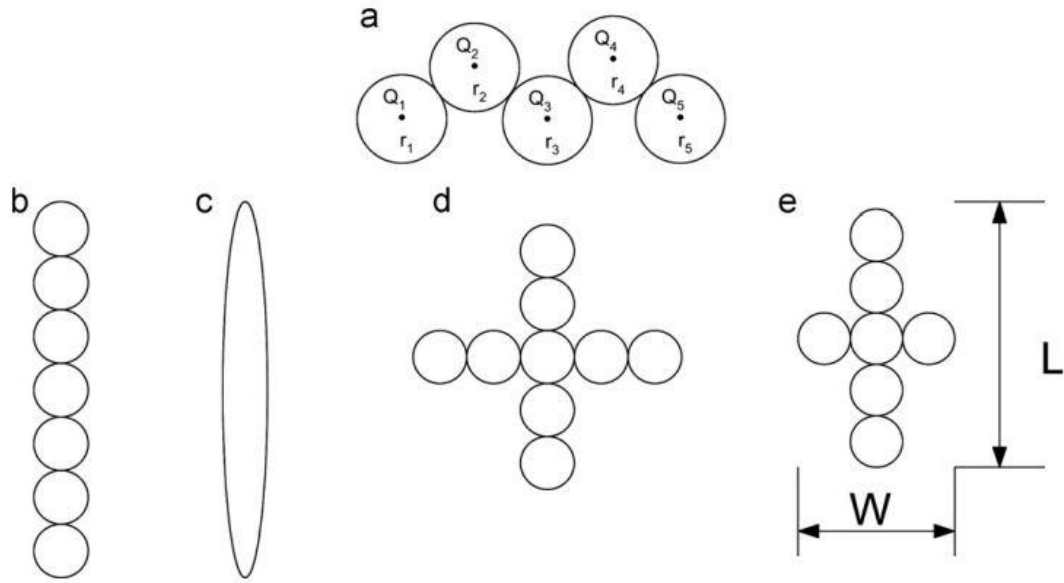


圖 2.14 (a) Brown and Hemingway (1995)用於計算的團粒形貌，(b)鍊狀團粒(chain agglomerate)，(c)扁長球體，(d)十字形團粒(branched chain agglomerate)，(e) 長寬比為 L/W 的樹枝狀團粒(Shin et al., 2010)。

作者假設團粒總電量 Q 會平均分佈至 N 顆原始微粒上，即 Q_i (公式 2.15)，且 Q_i 位於原始微粒的中心點(r_i)。 ϕ 則為原始微粒自身能量(ϕ_s , the self-energies of all the primary particles)與原始微粒間相互作用的靜電能(ϕ_l , pairwise interaction electrostatic energy)(公式 2.16)。

$$\sum_{i=1}^N Q_i = Q \quad (2.15)$$

$$\phi_s = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^2}{8\pi\epsilon_0 a_i} \quad (2.16a)$$

$$\phi_l = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (2.16b)$$

$$\frac{\partial}{\partial Q_i} \left[\phi_l + \phi_s + L_a \left(\sum_{i=1}^N Q_i - Q \right) \right] = 0 \text{ for all } i, \quad (2.17)$$

其中 N 為團粒中原始微粒的數目， L_a 為 Lagrange 乘數(Lagrange multiplier)。

在過去的研究中，曾有學者使用將氣膠電流計(Aerosol Electrometer)與核凝計數器(CPC)搭配使用來量測微粒平均帶電量(N_p) (Oh et al., 2004 ; Shin et al., 2010b)。Oh et al. (2004)以單極充電的間接光電充電器(indirect photoelectric charger)，使不同形貌的二氧化鈦(TiO_2)微粒充電，探討 TiO_2 微粒形貌與平均帶電量的關係，實驗結果指出 TiO_2 團粒(碎形維度小於 2)的 N_p 比球形 TiO_2 的 N_p 多 30 %。Shin et al. (2010b)則產生不同形貌的銀微粒，研究粒徑範圍介於 70- 200 nm 的銀團粒，微粒形貌對 N_p 的影響，並與使用 Brown and Hemingway (1995)與 Chang (1981)之公式計算的 N_p 預測值比較。實驗結果如圖 2.15，在相同的電移動度直徑(d_m , electrical mobility diameter)時，緊密的微粒(compact particle)與鬆散團粒(loose aggregates，碎形維度小於 2 的團粒)的平均帶電量量測結果相比較之下，後者的 N_p 約高於前者 24 %。其中，當 Kn_{ion} 趨近於 0(連續區)與微粒形貌為樹枝狀時計算的 N_p 預測值，與量測值較為接近。

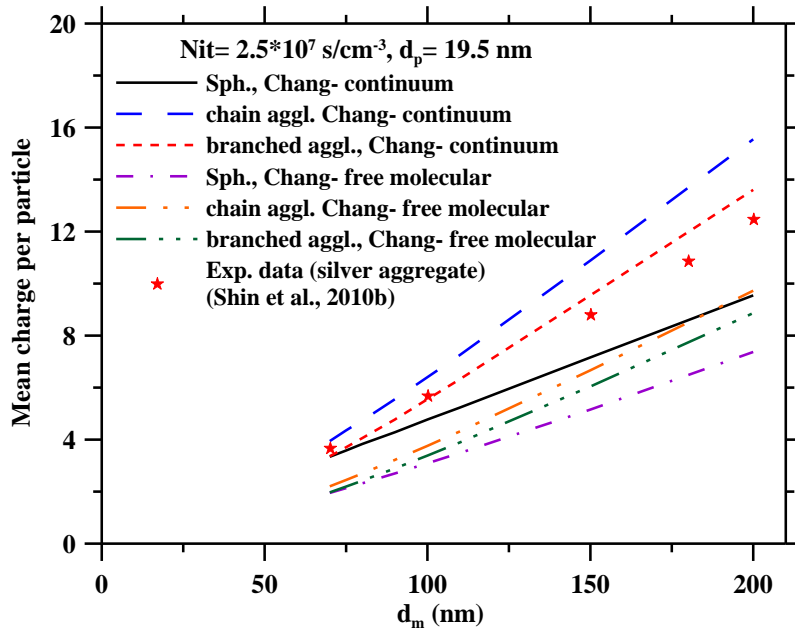


圖 2.15 當 $N_{it} = 2.5 \times 10^7 \text{ s/cm}^3$ ， $d_p = 19.5 \text{ nm}$ 時，銀團粒 N_p 實驗值與理論值的比較(Shin et al, 2010b)。

然而由圖 2.15 中可發現，當團粒的 d_m 介於 150-200 nm 時， N_p 的實驗值與理論值的差異明顯變大，作者認為可能的原因為原始微粒間可能有融合的情形發生，導致理論計算的結果會有高估的情形發生。

第三章 研究方法

本研究使用 SMPS 為參考儀器，與 EEPS 進行數目濃度分佈之比對，比較量測不同形貌之銀微粒的量測數據，並與 Chang (1981)與 Brown and Hemingway (1995)之團粒充電理論計算的預測值進行比較，實驗的流程如圖 3.1 所示。為確認 SMPS 所量測到的粒徑與數目濃度是正確的，本研究使用標準 PSL 微粒 (Thermoscientific) 校正 SMPS 量測的粒徑，再參考 ISO/CD 27891 校正 CPC 之濃度。確認 SMPS 量測到的微粒數目濃度分佈正確後，產生不同形貌的銀微粒(如團粒與圓球微粒等)，比對 SMPS 與 EEPS 量測到的微粒數目濃度分佈。

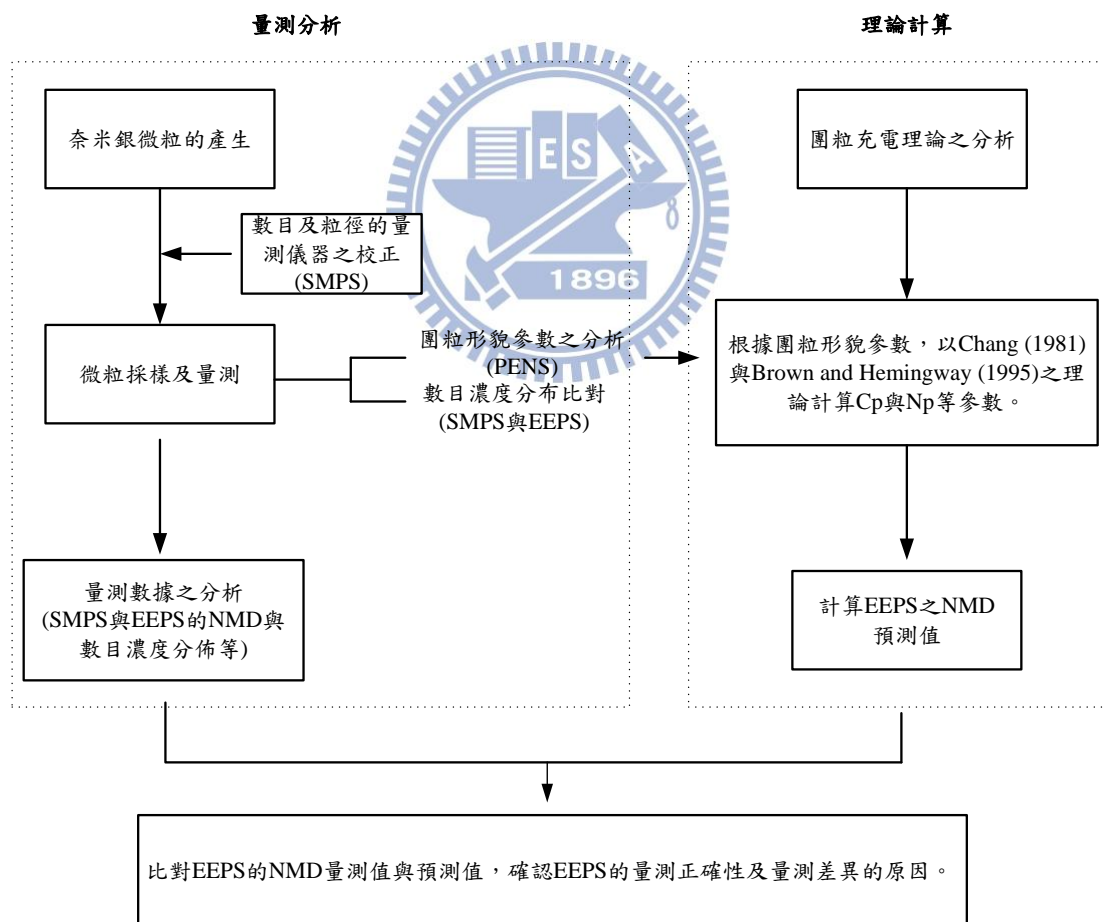


圖 3.1 EEPS 量測正確性的實驗流程。

3.1 SMPS 之校正比對

核凝微粒計數器之校正

本研究參考 ISO/WD 27891 使用法拉第杯氣膠靜電器結合靜電篩選技術 (electrostatic classification) 來校正 CPC，實驗系統如圖 3.2 所示。奈米銀微粒使用蒸發/核凝法產生後，產生的微粒進入混合腔均勻混合後，利用靜電分徑器 (Electrostatic Classifier, Model 3080, TSI Inc., MN, USA) 篩選某單徑微粒 (3-100 nm)，接著分別導入 CPC 及氣膠靜電計 (Aerosol Electrometer, Model 3068, TSI Inc., MN, USA)，帶電微粒即會被 AE 裡的法拉第杯捕捉，並以電流的型式輸出。利用公式 (3.1) 換算氣膠靜電計的電流值為數目濃度並與 CPC 比較，同時產生多種不同的奈米微粒測試 CPC 的偵測效率。

$$I = N_c n_p e V \quad (3.1)$$

其中 I 為 AE 測得的電流 (A)， N_c 為帶電微粒數目濃度 ($\#/cm^3$)， n_p 為微粒帶電數， $n_p > 1$ 的微粒即為多電荷微粒， e 為電子電量 (1.6×10^{-19} C)， V 為通過 AE 的體積流率 (cm^3/s)。

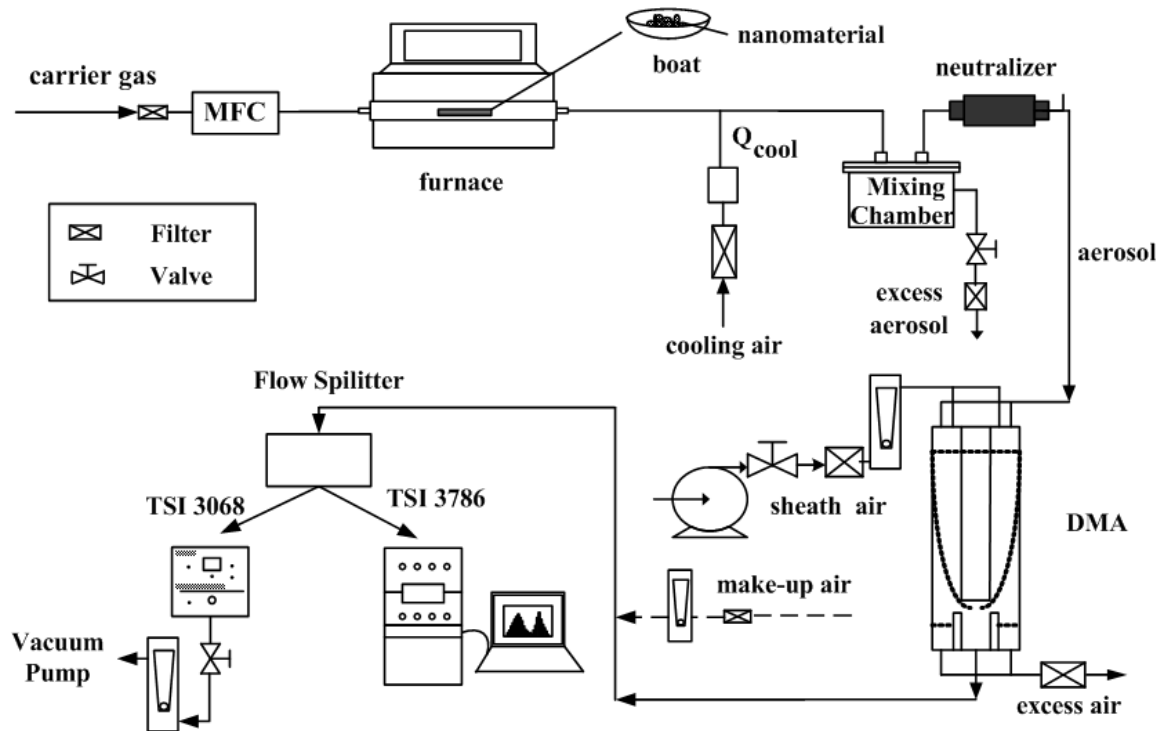


圖 3.2 結合靜電篩選技術(ES, electrostatic classification)與氣膠靜電器(Aerosol electrometer, TSI 3068)的奈米微粒濃度校正實驗系統圖。

粒徑量測比對

為了確認 SMPS (Model 3936)量測到的微粒粒徑準確與否，本研究使用 21、40、64、82 及 102 nm 的微粒粒徑標準品--聚苯乙烯乳膠(Polystyrene Latex, PSL, 3000 Series, Nanosphere Size Standards, Thermo Scientific, USA)，圖 3.3 為粒徑量測比對之實驗系統配置圖。以噴霧器(Constant Output Atomizer, Model 3076, TSI Inc., MN, USA)產生 PSL 微粒，經過 Murple 個人多階衝擊器(Marple Series 290 Personal multistage cascade impactor, Andersen Instruments, Smyrna, Ga.)去除大水滴後，導入微分電動度分析儀(Differential Mobility Analyzer, DMA)篩選出單徑的 PSL 微粒，再以 SMPS 量測其數目濃度分佈，比對量測到的微粒粒徑與販賣標示的粒徑是否相同，而本研究也會以 EEPs 量測 PSL 微粒之數目濃度分佈，確認其粒徑量測正確性。此類微粒標準品偶爾會有產生誤差值的現象，因此本研究

為確認 PSL 微粒的粒徑，會再以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)觀察 PSL 微粒形貌確認其粒徑。

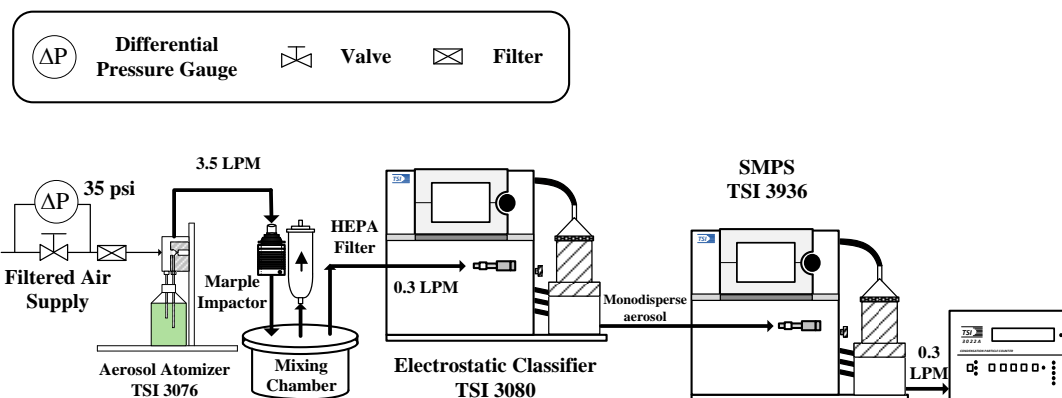


圖 3.3 粒徑量測比對之實驗系統配置圖。

3.2 SMPS 與 EEPS 之量測比對

為釐清是否形貌會對量測數據造成影響，本研究參考 Shin et al. (2009) 中的實驗參數(如表 3.1 所示)，以蒸發/核凝法結合靜電篩選技術產生單徑或多徑的奈米銀團粒，並導入燒結爐中，控制燒結爐之溫度以產生出不同形貌的銀微粒(如球型或樹枝狀)，供校正過後的 SMPS 和 EEPS 進行比對，同時使用個人奈米微粒採樣器(PNS, Personal Nanoparticle Sampler)製備穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)或 SEM 樣本，觀察微粒的形貌及型態參數。

圖 3.4 為 EEPS 與 SMPS 量測數據比對的實驗配置圖，本研究使用高純度銀粉(silver powder, 2-3.5 μm , 99.9+ %, Sigma-Aldrich, USA)以蒸發/核凝法產生奈米銀微粒後，導入腔體內使微粒團聚，產生的銀團粒再以 DMA 篩選出特定電移動度直徑(d_m)的單徑微粒，並將其導入第二台高溫爐進行燒結，燒結溫度分別為室溫、200 $^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ 與 600 $^{\circ}\text{C}$ ，以產生不同形貌的銀微粒(例如 300 nm 的銀

團粒在經過上述不同燒結溫度後，形貌分別為樹枝狀、似圓球形與球形)。最後再將不同形貌的單徑銀微粒同時導入 EEPS 與 SMPS 內，比對兩者所測得的 NMD 及微粒數目濃度。然而 EEPS 是設計來量測多徑微粒之數目濃度分佈，並非單徑微粒。因此本研究也量測燒結或未燒結的多徑銀微粒(不使用 DMA 篩選出單徑微粒)作為比對樣本，比對 EEPS 與 SMPS 對多徑微粒數目濃度分佈的量測結果。

表 3.1 本實驗參考 Shin et al. (2010a)之實驗參數。

Type	Dimensions	Residence time, s	Temperature, °C
Generation tube (1 st furnace)	Length:89 cm I.D.:1.43 cm	2.6	1150
Agglomeration chamber	Volume:6.7 L	270	25
Sintering tube (2 nd furnace)	Length:89 cm I.D.:1.43 cm	2.6	25-600

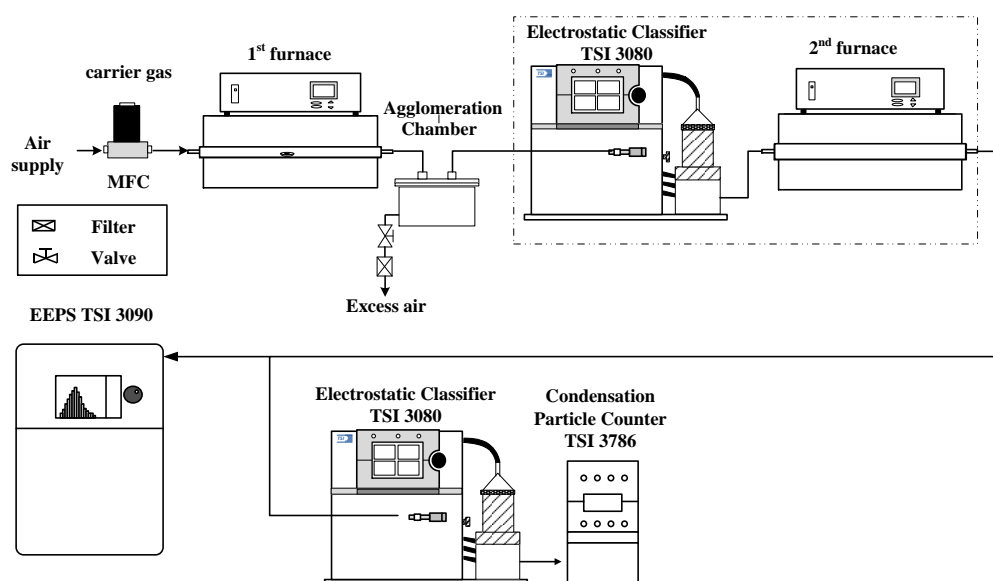


圖 3.4 使用 EEPS 與 SMPS 量測單徑或多徑之銀微粒的實驗系統圖。

而微粒大小與形貌觀察則使用PNS採集，採集下來的微粒再以SEM或TEM觀察其粒徑及長寬比(aspect ratio, β)等參數，並觀察上述參數與SMPS所測得之數目濃度分佈及NMD之間的關係。然而利用TEM或SEM等儀器觀察氣態奈米微粒的形貌時，常因微粒收集在銅網上的位置過於分散而不易觀察，因此本研究結合個人奈米微粒採樣器(PNS, Personal Nanoparticle Sampler)與靜電收集器之原理，將奈米微粒收集在個人採樣器的衝擊板上，利於顯微鏡觀測。圖3.5為改裝後的PNS。使用高壓電(正電)產生電場後，由EC篩選出帶正電的單徑微粒會因電場使其軌跡曲線改變，當調整至適當的電壓時微粒的軌跡曲線即座落在PNS內TEM銅網或PTCE濾紙上。

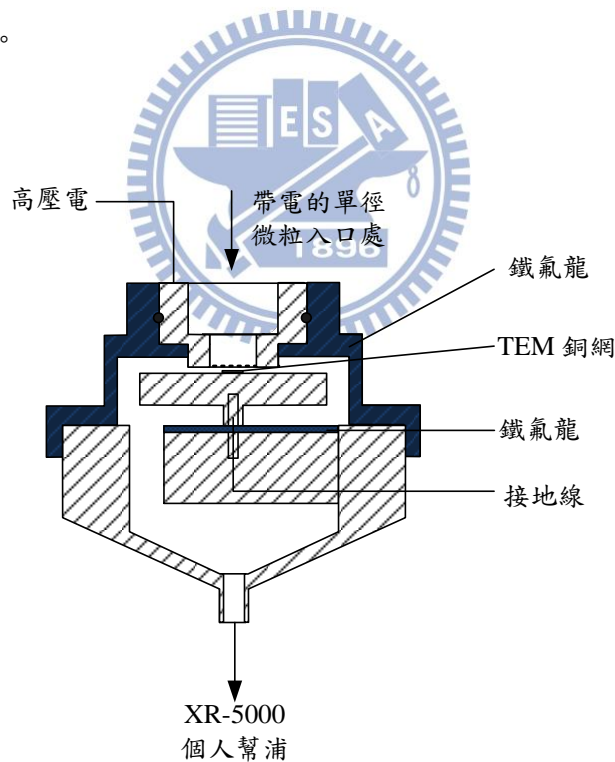


圖 3.5 加裝電場之 PNS。

第四章 結果與討論

4.1 掃描式電移動度粒徑分析儀的校正與比對

4.1.1 SMPS 粒徑量測的正確性

以定量霧化器(Constant output atomizer, Model 3076, TSI Inc., MN, USA)產生聚苯乙烯乳膠 (PSL, Polystyrene Latex, 3000 Series, Nanosphere Size Standards, Thermo Scientific, USA) 微粒時，因水滴粒徑分佈過於廣散造成單顆水滴內可能有超過一顆以上微粒存在，進而影響到掃描式電移動度粒徑分析儀(SMPS, Scanning mobility particle sizer, Model 3936, TSI Inc., St. Paul, MN)量測數目濃度分佈的結果，其中 PSL 溶液中之微粒體積濃度對於所噴出水滴內之微粒數目，扮演了相當重要的角色。表 4.1 為水滴粒徑為微粒粒徑十倍時，懸浮液中之微粒體積濃度與所噴出水滴內部微粒數目之關係。當溶液濃度越高單顆水滴內存在的微粒數目越多，為降低單顆水滴內微粒的數目，本研究將 PSL 溶液的體積濃度稀釋成 10^{-3} ，根據表 4.1 可發現當體積濃度為 10^{-3} 時，單顆水滴內只存在零顆或單顆微粒的機率皆為 36.8%，而存在兩顆以上微粒之機率為 26.5% (Hinds, 1999)。

表 4.1 水滴粒徑為微粒粒徑十倍時，懸浮液中之微粒體積濃度與所噴出水滴內部微粒數目之關係(Hinds, 1999)。

Volume Fraction of Spheres, F_v	Fraction of Droplets with Indicated Number of Spheres				
	n= 0	n= 1	n= 2	n= 3	n> 3
10^{-1}	0	0	0	0	1.000
10^{-2}	5.0×10^{-5}	5.0×10^{-4}	0.002	0.007	0.990
10^{-3}	0.368	0.368	0.184	0.061	0.019

10^{-4}	0.905	0.090	0.005	1.5×10^{-4}	4.3×10^{-6}
10^{-5}	0.990	0.010	5.0×10^{-5}	1.6×10^{-7}	0
10^{-6}	0.999	0.001	5.0×10^{-7}	0	0
10^{-7}	0.999	1.0×10^{-4}	0	0	0

由上述結果，可發現經由霧化器所噴出之單顆水滴內，還是有一定的機率含有兩顆以上之微粒，其將會影響後續粒徑之分散程度。本研究為了降低含多顆微粒之大顆水滴進入後端系統之可能性，在霧化器後端加裝一個 Marple 個人多階衝擊器 (Marple Series 290 Personal multistage cascade impactor, Andersen Instruments, Smyrna, Ga.)，將粒徑大於 $0.53 \mu\text{m}$ 的微粒去除。

除了溶液濃度與團聚微粒之外，多電荷 (multiple charges) 的干擾也會對 SMPS 量測的數目濃度分佈造成影響。由於微分電移動度分析儀 (DMA, Differential mobility analyzer) 是以電移動度直徑 (d_m) 篩選微粒，當 DMA 在篩選特設定 d_m 的微粒時，部分帶多電荷但粒徑和所設定之 d_m 不同的微粒因兩者具有相同的電移動度，因此也會被篩選出並一同進入後端的量測系統中，此一現象即為多電荷干擾。但多電荷干擾並不會影響到我們判斷與比對 SMPS 量測微粒粒徑的能力。

結果如圖 4.1 所示。為便於數據的比較，數據均以 SMPS 掃瞄出之峰值濃度和總微粒濃度的比例呈現。結果顯示當篩選的 PSL 微粒粒徑大於 20 nm 時，可發現 SMPS 量測的數目濃度分佈中共有兩個峰值，其中第一個峰值為 DMA 篩選出的粒徑，而第二個峰值即為多電荷干擾與團聚微粒所造成。當使用 Marple 個人多階衝擊器後，在 SMPS 量測不同篩選粒徑的數目濃度分佈中，第二個峰值因團聚微粒數目降低而明顯地下降。

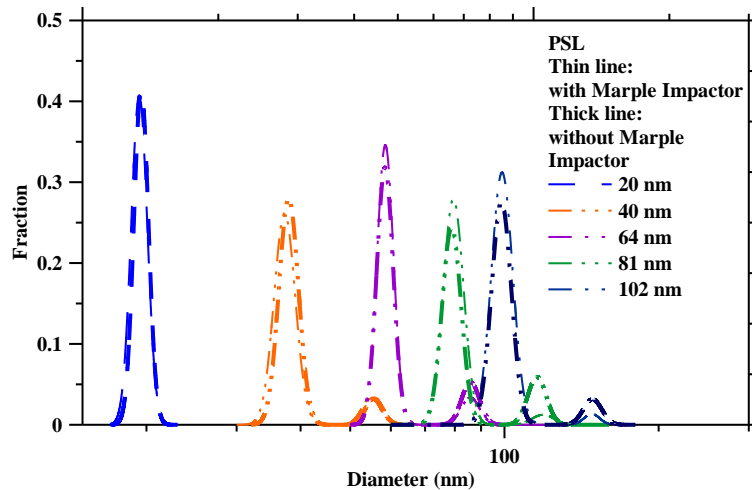


圖 4.1 以 DMA 篩選出不同的單徑 PSL 微粒後，使用 SMPS 量測單徑 PSL 微粒的數目濃度分佈。

表 4.2 為 SMPS 量測數目濃度分佈的結果。由表中可知 SMPS 量測到的平均粒徑與廠商標示的粒徑相當接近，且使用 Marple 個人多階衝擊器後，由於單顆水滴內僅帶一顆微粒的機率增加，使得 SMPS 量測到的數目濃度分佈中，主要峰值的數目平均直徑(Mean Diameter)更加接近廠商標示的粒徑。而本研究也使用 100 nm 的 PSL 微粒確認 EEPS 的粒徑量測正確性，量測結果顯示 EEPS 可正確的量測 PSL 微粒的粒徑(結果呈現於附錄中)。

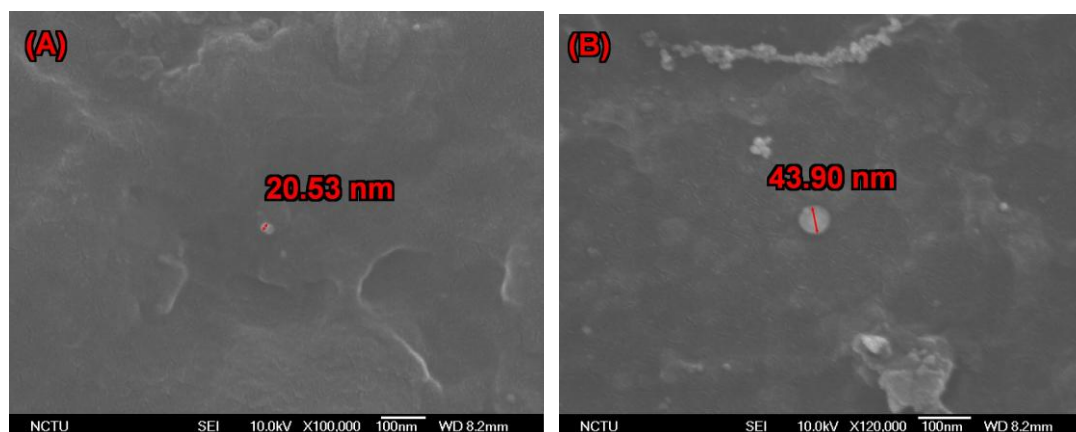
表 4.2 以 DMA 篩選出單徑 PSL 微粒的平均直徑、峰值直徑。

Marple Impactor	PSL (Thermo scientific, 3000 series)	總微粒分佈之	主要峰值直徑	次要峰值直徑
		平均直徑(nm)	的平均(nm)	的平均 (nm)
	20±1.5	19.35±0.06	19.46	N.D.
	40±1.8	39.39±0.06	39.11	57.25

Yes	64±2.8	62.13±0.33	61.50	88.50
	81±2.7	79.87±0.14	79.15	120.45
	102±3	100.72±0.50	101.82	145.90
No	20±1.5	19.49±0.05	19.45	N.D.
	40±1.8	38.48±0.36	37.65	54.49
	64±2.8	61.12±0.05	60.96	89.24
No	81±2.7	79.23±0.10	79.15	116.19
	102±3	99.12±0.26	98.22	145.90

PSL 微粒的粒徑

為了確認 PSL 微粒的粒徑，本研究也將由 DMA 篩選出不同電移動度的單徑 PSL 微粒，使用加裝電場的個人奈米採樣器(E-PNS)採集微粒後，再以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察其形貌與粒徑。SEM 的觀察結果如圖 4.2 所示，由該圖可看出 PSL 微粒為圓球狀且微粒粒徑均與 DMA 篩選的 d_m (分別為 20、40、64、81 及 102 nm)相近。此結果即顯示本研究所使用的 SMPS 可正確地量測粒徑。



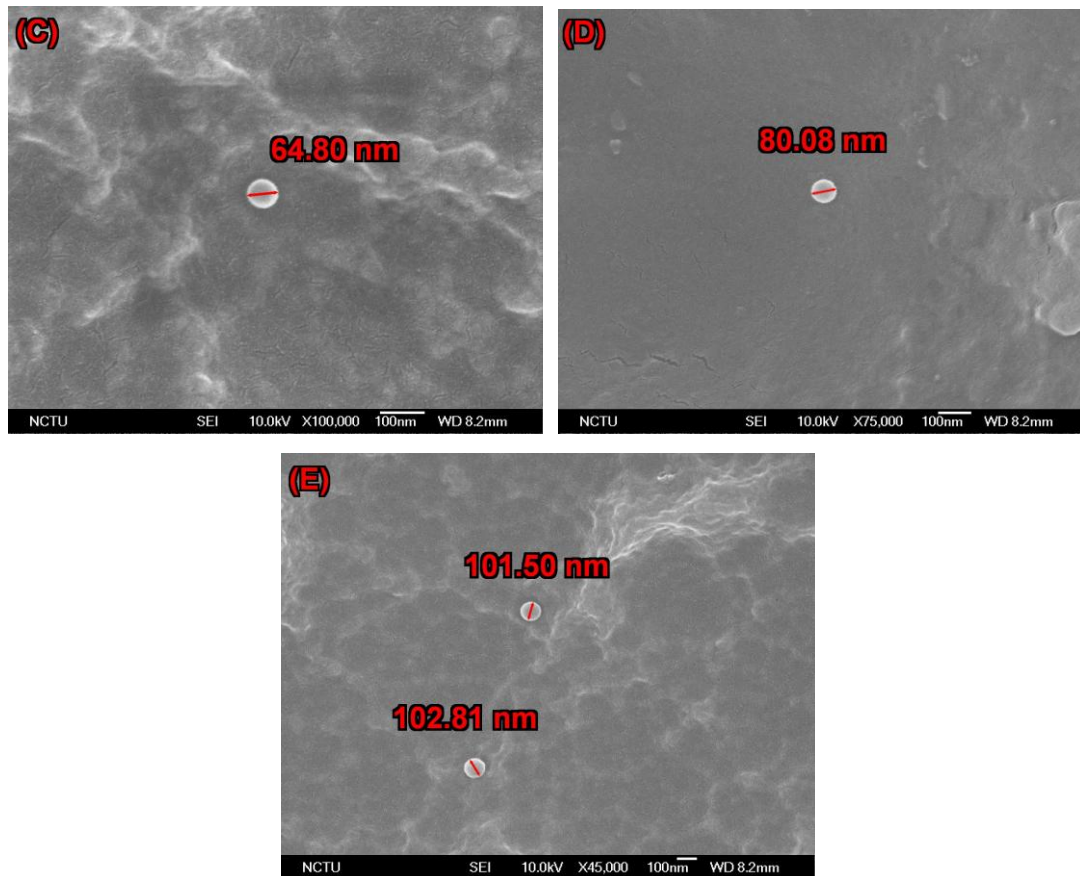


圖 4.2 DMA 篩選出電移動度直徑為(A) 20、(B) 40、(C) 64 (D) 82 與(E) 102 nm 的 PSL 微粒後，以 E-PNS 採集後，使用 SEM 觀察微粒的大小。

4.1.2 核凝微粒計數器的數目濃度比對

根據凝結液體使用種類的不同，主要可分為使用正丁醇的核凝微粒計數器 (CPC, Condensation Particle Counter) 與使用蒸餾水的 WCPC。Modas et al. (2008) 使用不同凝結液體的 CPC 量測其對極小粒徑的銀、硫酸銨與氯化鈉微粒的偵測極限，並使用銀微粒比對氣膠靜電計與超細微粒核凝計數器(UWCPC, Ultrafine water condensation particle counter, Model 3786, TSI Inc., St. Paul, MN, USA)的數目濃度量測數據。其結果顯示 UWCPC 為目前市售 CPC 中性能較好的微粒計數器。因此本研究先針對於後續研究中使用的 UWCPC，以蒸發/核凝法產生銀微粒，並使用氣膠靜電計(AE, Aerosol electrometer, Model 3068A, TSI Inc., St. Paul, MN, USA)作為校正之參考標準，比對 AE 與 UWCPC 量測的數目濃度。

使用銀微粒對超細微粒核凝計數器進行數目濃度比對

為了產生高數目濃度且偵測效率為 100% 的單徑銀微粒，本研究使用 DMA 篩選 60 nm 的銀微粒，比對 AE 與 UWPCPC 量測的數目濃度。篩選較大粒徑的微粒時會有多電荷干擾的問題，且 AE 為量測微粒的帶電量，並利用量測到的電流轉換成微粒數目濃度，因此須先了解使用 DMA 篩選出的單徑微粒下，帶有不同電荷數微粒的分佈。本研究先以 DMA 篩選 60 nm 的銀微粒，經過篩選後的單徑微粒導入 SMPS 量測其分佈。圖 4.3 為使用 SMPS 量測以蒸發/核凝法產生的銀微粒數目濃度分佈，及使用 DMA 篩選出 60 nm 的銀微粒並以 SMPS 量測其分佈。

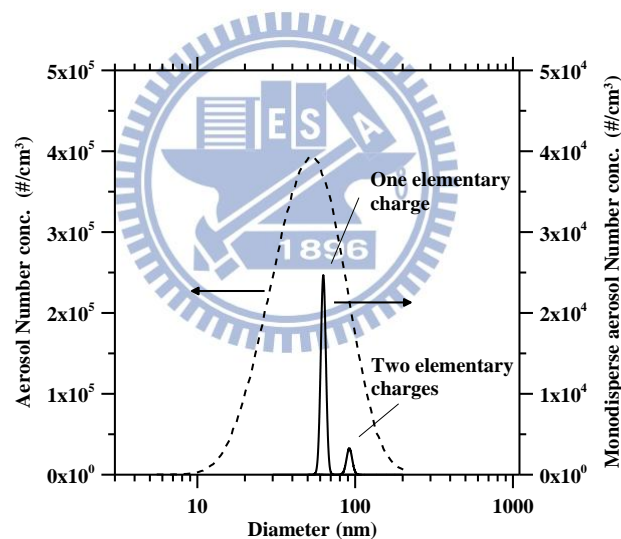


圖 4.3 使用 SMPS 量測以蒸發/核凝法產生的銀微粒數目濃度分佈，及使用 DMA 篩選出 60 nm 的銀微粒並以 SMPS 量測其分佈。

根據 SMPS 的量測結果，使用 DMA 篩選出的 60 nm 銀微粒，帶有一顆電荷與兩顆電荷的微粒比例分別為 88 % 與 12 %，故可利用公式(4.1)與(4.2)修正多電荷干擾，計算出 AE 實際的數目濃度量測值。

$$I = (N_1 n_{p=1} + N_2 n_{p=2}) eV = N'Ve \quad (4.1)$$

$$N' = N_1 + N_2 \quad (4.2)$$

其中 I 為 AE 測得的電流(A)， N' 為修正多電荷干擾後 AE 量測到的數目濃度($\#/cm^3$)， N_1 為帶有一顆電荷的微粒數目濃度($\#/cm^3$)， N_2 為帶有兩顆電荷的微粒數目濃度($\#/cm^3$)， n_p 為微粒帶電數， $p>1$ 的微粒即為多電荷微粒， e 為電子電量($1.6 \times 10^{-19} C$)， V 為通過 AE 的體積流率(cm^3/s)。

圖 4.4 為使用 DMA 篩選出的 60 nm 銀微粒，AE 與 UWCPC 量測到的數目濃度。當微粒數目濃度介於 $3 \times 10^3 \#/cm^3 - 6 \times 10^4 \#/cm^3$ 時，其濃度比值(UWCPC/AE) 約等於 1，但是當數目濃度介於 $6 \times 10^4 \#/cm^3 - 1 \times 10^5 \#/cm^3$ 時其比值略小於 1(約為 0.96- 0.98 間)。Mordas et al. (2008) 比對 UWCPC 與 AE 的量測數據，也得到類似的結果。此學者發現當微粒數目濃度介於 $3 \times 10^3 \#/cm^3 - 5 \times 10^4 \#/cm^3$ 時，其比值接近 1，而微粒數目濃度更高時該比值則小於 1。但對於此量測差異，上述文獻並無法提供一個確切的結論。根據比對 AE 與 UWCPC 的數目濃度之結果，本研究的校正比對系統可正確的比對 UWCPC 與 AE 的數目濃度。

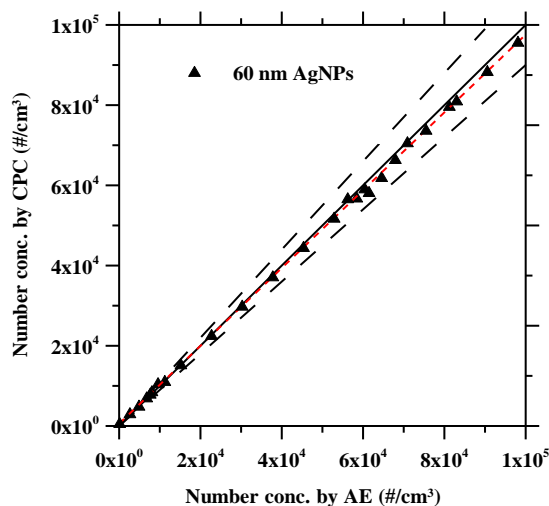


圖 4.4 DMA 篩選 60 nm 的銀微粒後，CPC 與 AE 量測的數目濃度。

4.3 EEPS 與 SMPS 之量測數據比對

根據上兩節(4.1.1 與 4.1.2)中的結果可知，本研究目前所使用的 SMPS 已可正確地量測微粒的粒徑與數目濃度，因此比對 SMPS 與 EEPS 的量測數據時將以 SMPS 作為標準，確認 EEPS 量測微粒數目濃度分佈的正確性。

多徑銀微粒之數目濃度分佈

本研究先比對 SMPS 與 EEPS 分別在銀團粒產生溫度為 1000、1100 與 1200 °C 時，測得的多徑團粒數目濃度分佈、總微粒數目濃度與 NMD，結果如表 4.3 與圖 4.5 所示。當銀微粒產生溫度為 1000 °C 時，NMD 與數目濃度的差異分別為 -15.6 與 23.1 %；1100 °C 時，NMD 與數目濃度的差異分別為 -19.1 與 -11.01 %；1200 °C 時，NMD 與數目濃度的差異分別為 -23.38 與 -10.68 %。當溫度升高時，兩台量測儀器量測到的 NMD 差異由 -15.6 降至 -23.3 %，與 SMPS 量測的數目濃度分佈相比，EEPS 量測到的分佈皆往小粒徑的方向偏移，此結果與 Asbach et al. (2009) 中以 SMPS 與 FMPS 量測 NaCl 與柴油碳粒微粒之結果相同，但數目濃度的差異

卻呈現相反的趨勢，從產生溫度 1000°C 時的-23.1 % 變為 1200 °C 時的 10.6 %。由兩者所測得之多徑微粒數目濃度分佈的結果可看出，在小微粒 (NMD= 20 nm) 的情況下 EEPS 所測得的總微粒數目濃度有高估的情況。此結果和 Joeng and Evans (2009)比對 FMPS 與 SMPS 量測 NaCl 與 Au 之微粒數目濃度分佈時，發現 FMPS 在量測小粒徑時總數目濃度會高估的情況類似。該研究群認為原因可能為 FMPS 軟體內的運算法在將小粒徑的原始數據(電流值)轉換為微粒數目濃度時，運算法高估了數目濃度所致。此外，由本實驗的結果也可看出當微粒越大時，EEPS 低估 NMD 及總微粒總數目濃度的情況則越嚴重。

表 4.3 在不同產生溫度下，SMPS 與 EEPS 量測銀微粒的 NMD 與總數目濃度的比較。

Temp. (°C)	1000			1100			1200		
	EEPS	SMPS	difference	EEPS	SMPS	difference	EEPS	SMPS	difference
NMD (nm)	18.4±0.5	21.8±0.9	-15.60 %	33.43±0.1	41.3±0.2	-19.1%	47.8±1.04	66.8±0.4	-28.38%
Total Conc. (#/cm ³)	1.37E+05	1.11E+05	23.1%	1.98E+05	2.22E+05	-11.01%	4.04E+05	4.52E+05	-10.68%

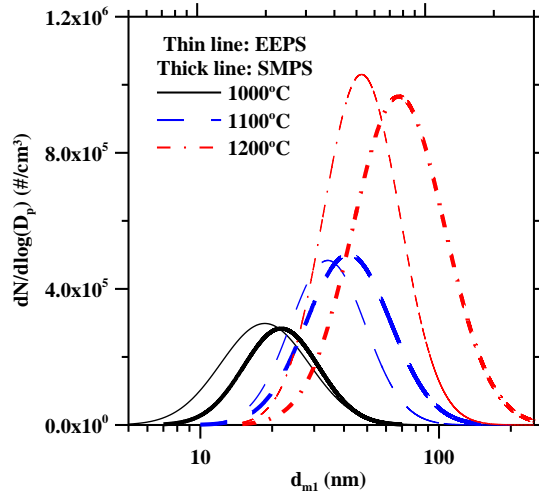


圖 4.5 使用 EEPS 與 SMPS 量測不同產生溫度(1000、1100 與 1200 °C)的多徑銀微粒數目濃度分佈。

圖 4.6 為銀微粒在不同燒結溫度以及 EEPS 與 SMPS 的 d_{m2} 量測值的關係。由圖 4.6 之 d_{m2} 的變化可看出，當燒結溫度大於 200 °C 時，兩台儀器量測到的 d_{m2} 已趨於穩定。在小粒徑的部分，當 30 與 80 nm 的銀團粒未燒結時(燒結溫度為室溫)，SMPS 與 EEPS 間 d_{m2} 的差異分別為 10.2 與 -32.9 %，而燒結溫度升至 600 °C 時，NMD 之差異皆明顯的下降，分別為 -8 與 1.59 %。而粒徑為 150、250 與 300 nm 的銀微粒，未燒結時 d_{m2} 的差異約 37.6- 53.5 %，且隨溫度升高，差異並無縮小。根據上述的結果 EEPS 的 d_{m2} 量測值皆小於 SMPS 的量測值，且隨著單徑銀團粒的粒徑上升(微粒未燒結時)，EEPS 與 SMPS 之 d_{m2} 量測差異越大。

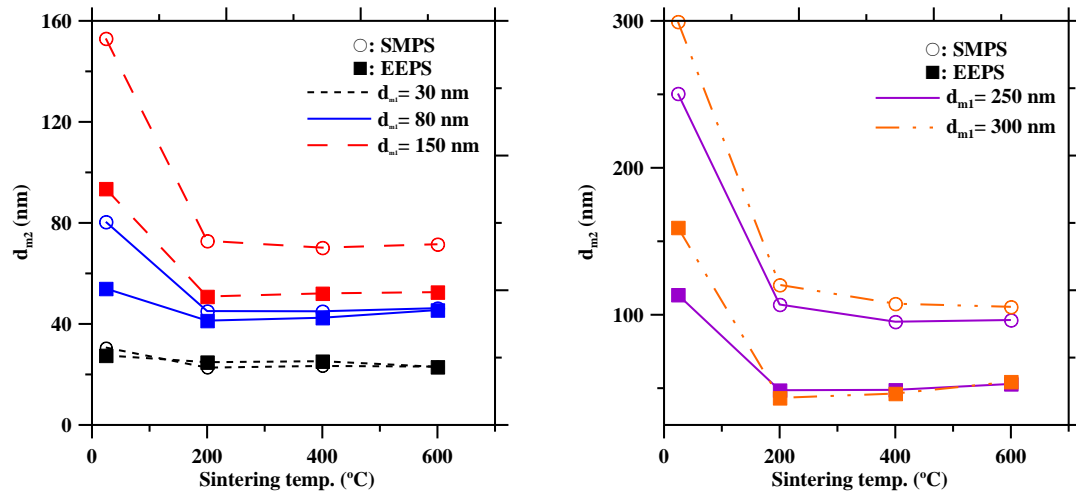


圖 4.6 高溫爐溫度設定 1150 °C 產生銀微粒，使用 DMA 篩選特定粒徑(30、80、150、250 與 300 nm)，再經過不同的燒結溫度(室溫、200、400 與 600°C)後，SMPS 與 EEPS 之 d_{m2} 量測值。

圖 4.7 則為經過不同燒結溫度後，不同粒徑的銀微粒形貌。由圖 4.7 中可觀察到，在未燒結時(室溫)本研究產生的銀微粒其形貌皆為團聚，而燒結溫度提高時微粒形貌則逐漸變為球形。燒結溫度 600 °C 時，電移動度 30 與 80 nm 的銀團粒皆為球形，但大於電移動度 80 nm 的銀團粒形貌則為橢圓形，而非球形。綜合圖 4.6 與圖 4.7 的結果可發現，量測電移動度 30 與 80 nm 銀微粒時，EEPS 與 SMPS 量測值差異較小是由於微粒形貌為球形，而量測大於電移動度 80 nm 時，儀器量測值的差異持續存在是因為微粒形貌為橢圓形。因此，造成 SMPS 與 EEPS 的量測值差異的主因為微粒形貌，當微粒形貌為球形時，EEPS 與 SMPS 的 d_{m2} 量測值差異小於 10%，但當微粒形貌為團聚或橢圓形時，EEPS 的 d_{m2} 量測值皆小於 SMPS 的 d_{m2} 量測值。

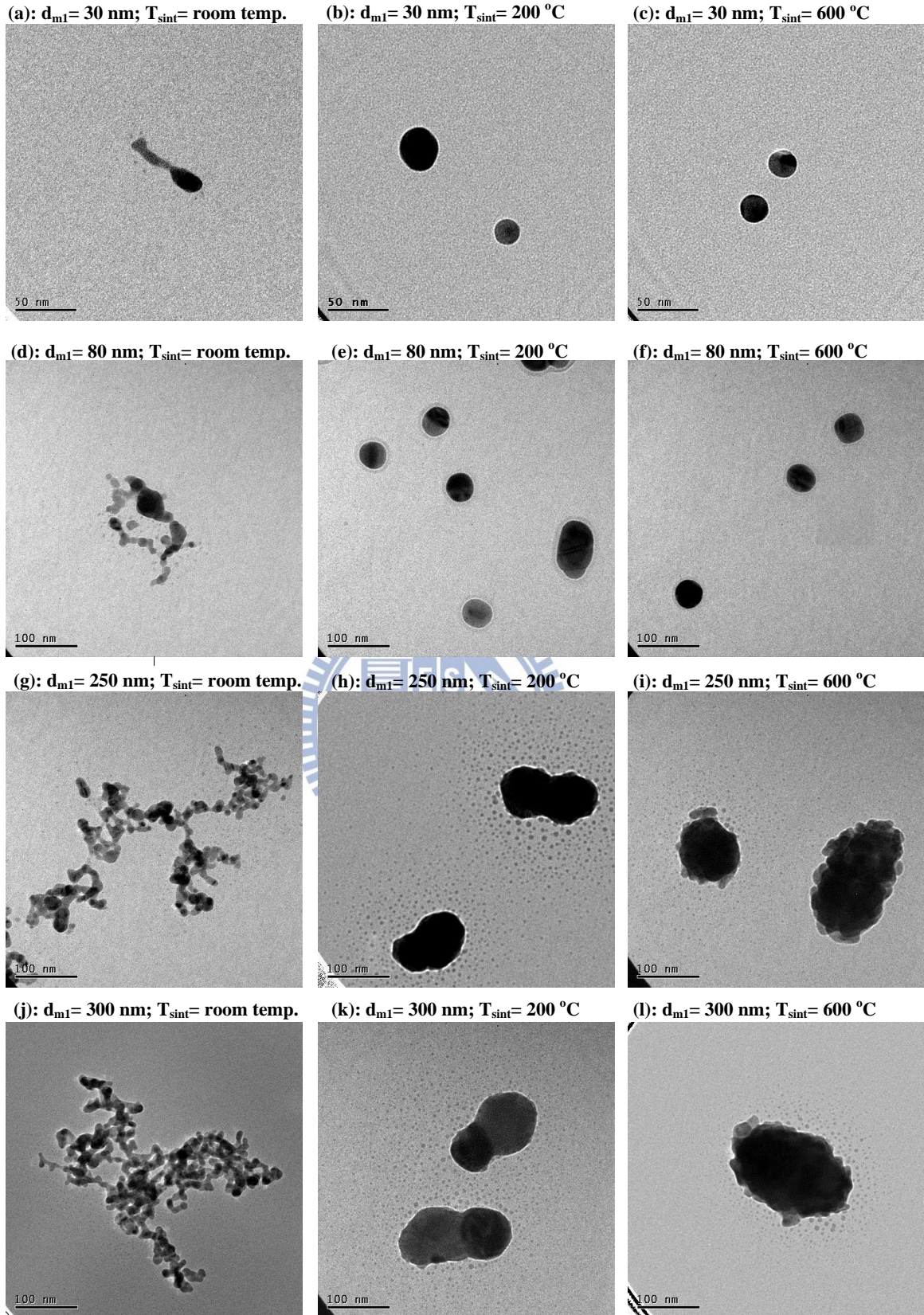


圖 4.7 高溫爐溫度設定 1150 °C 產生銀微粒，使用 DMA 篩選特定粒徑(30、80、

150、250 與 300 nm)，再經過不同的燒結溫度(室溫、200 與 600°C)後，銀微粒的 TEM 影像。

4.2 銀微粒之型態參數分析與團粒充電理論計算

上節的實驗結果確認非球形的微粒會造成 EEPS 的粒徑量測值低於 SMPS 之量測值，而本研究進一步使用現有的理論 (如 Chang (1981)等)分析並預測 EEPS 的量測值。而團粒的型態參數(如 d_p 與 β 等)為計算時的重要參數，因此本研究使用 TEM 影像分析軟體 ImageJ (1.46K software, National Institutes of Health, USA) 分析銀團粒的型態參數。

銀微粒之型態參數分析

表 4.4 為不同電移動度粒徑銀團粒的型態參數。由表可發現，銀團粒的電移動度粒徑增加時，團粒中的 d_p 也會上升，差異並不大(約為 2 nm)，此結果與 Rogak et al. (1993)及 Oh et al. (2004)量測 TiO_2 團粒的 d_p 之結果相同。長寬比(β)為另一個於計算團粒之 N_p 的重要參數。於 Shin et al. (2010b)的研究中，作者以 TEM 影像分析 50 顆的銀團粒，發現銀團粒的 β 為 1.6。而本研究以 TEM 影像分析 d_m 為 80、150、250 與 300 nm 銀團粒的型態參數(各個粒徑皆分析 50 顆以上)。由表 4.4 中可發現不同 d_m 下的團粒，其 β 並非固定值且會隨著 d_m 的增加而上升，此結果與 Park et al. (2004)量測柴油碳煙微粒的 β 結果相同。

表 4.4 d_m 為 80、150、250 與 300 nm 銀團粒的 L、W、 β 、N 與 d_{pa} 等型態參數。

d_m (nm)	L (nm)	W (nm)	β (L/W)	d_{pa} (nm)	d_p (nm)
80	206.7±76.8	135.7±78.5	1.70±0.55	81.0±10.2	12.33± 3.70

150	267.2±62.9	184.1±41.7	1.71±0.41	142.3±21.6	12.80± 3.49
250	620.1±130.8	301.1±60.2	1.84±0.44	242.2±24.3	13.82± 4.19
300	793.0±131.9	435.7±129.8	1.93±0.51	296.8±40.3	14.64± 6.57

團粒充電理論計算

N_{it} 為計算平均帶電量的一個重要參數(公式 2.11 與 2.12)，但本研究並未對 EEPS 之單極微粒充電器的電場強度、電暈電壓和電暈電流作模擬，因此單極離子數目濃度 N_i 本研究以下列公式估計：

$$N_i = \frac{I_i \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)}{2\pi V_i Z_i L_1 e} \quad (4.3)$$



其中 V_i 為電暈電壓(3318 Volt)， I_i 為施加一操作電壓所量測到的電暈電流值(31 nA)。 r_1 為電極線半徑(10 μm)。 r_2 為電極線和電極板之間距離(0.075 m)。 L_1 為電極線放電長度(0.25 cm)。 Z_i 為離子電移動度(正離子電移動度為 $1.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ；負離子電移動度為 $1.9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)。 e 為基本電荷($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)。根據公式(4.1)計算得到的 N_i 值為 $3.24 \times 10^{13} \text{ \#/m}^3$ ，而 t 為充電時間，EEPS 的充電時間為 2.95 秒，因此 EEPS 中的單極充電器的 N_{it} 值為 $9.5 \times 10^7 \text{ s/cm}^3$ 。

本研究根據 Chang (1981)的單極團粒充電理論與 Fuchs (1963)的圓球充電理論，計算的 N_p 與 Z_p 如圖 4.8 所示。根據 N_p 的計算結果，在相同電移動度粒徑下團粒 N_p 約比圓球微粒的 N_p 高 28 % (根據斜率)，且電移動度粒徑增加時，兩者的差異越大。而 EEPS 是根據微粒電移動度區分微粒的 d_m ，特定 Z_p 的微粒會坐落在 EEPS 內對應的靜電計上，並藉由 EEPS 內的軟體計算出對應到的粒徑。然

而根據圖 4.8(B)中計算的結果，相同 d_m 的團粒與圓球微粒以 EC 篩選出來後，再經過 EEPS 內的單極充電器充電後，有著較高電移動度的團粒會被收集在較上方的靜電計，進而造成數目濃度的偏移，因此微粒形貌可能為造成 EEPS 與 SMPS 量測差異的原因。

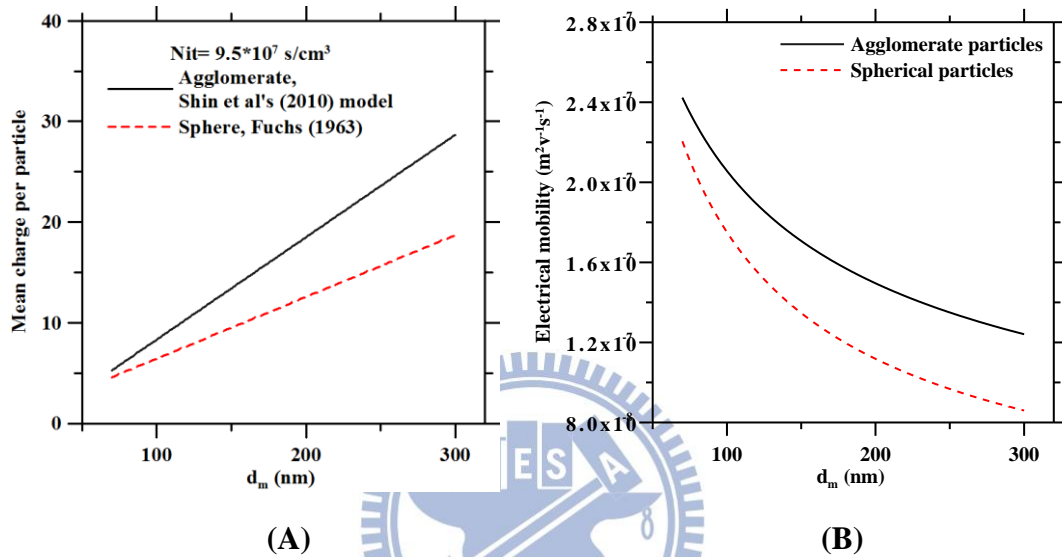


圖 4.8. N_{it} 為 $9.5 \times 10^7 \text{ s/cm}^3$ 時，分別以 Fuchs' 理論與 Chang 團粒充電理論計算圓球微粒與團粒的 N_p 與電移動度 (Z_p)。

圖 4.9 為 EEPS 之 d_{m2} 量測值與預測值的比較(未燒結的銀團粒)。由圖 4.9 中可觀察出，EEPS 之 d_{m2} 預測值(以 β 的平均值計算)與量測值非常吻合，差異皆在 10% 內，只有 80 nm 的 d_{m2} 預測值高估約 16%。而圖中範圍極廣的 d_{m2} 預測值則是因為 β 有著極大的標準偏差。因此根據實驗與理論計算的結果，非球形的微粒形貌是導致 EEPS 的數目濃度分佈偏移的原因。

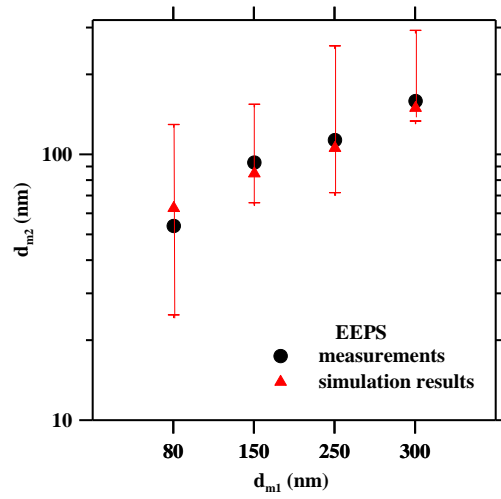
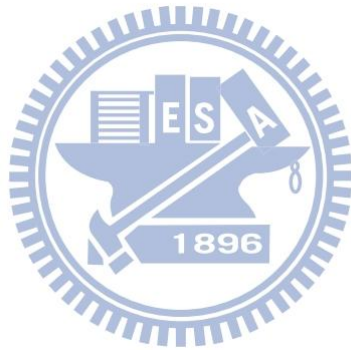


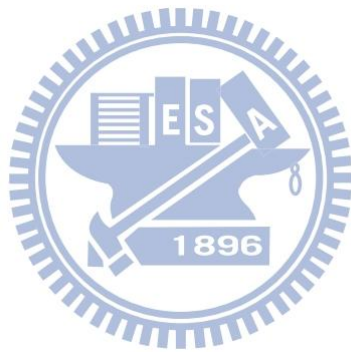
圖 4.9. EEPS 量測單徑銀團粒的 d_{m2} 量測值與預測值的比較。



第五章 結論

為評估引擎排氣電移動度分析儀(EEPS, Engine exhaust particle sizer)的奈米微粒與次微米微粒數目濃度分佈與微粒形貌的關係，本研究以蒸發/核凝法產生銀團粒，並使用燒結爐控制銀微粒之形貌(如鍊狀或球形)，比對 EEPS 與掃描式電移動度分析儀(SMPS, Scanning mobility particle analyzer)(參考儀器)量測不同形貌之銀微粒的微粒數目濃度分佈與粒徑量測值(d_{m2})，並與團粒單極充電理論(Chang, 1981；Brown and Hemingway, 1995)計算的 d_{m2} 預估值比較。

多徑銀團粒數目濃度分佈的比對結果顯示，SMPS 與 EEPS 微粒總數目濃度的相對差異約為 20%，且與 SMPS 相較之下，EEPS 的 NMD 量測值皆較小。而 SMPS 與 EEPS 的 d_{m2} 量測值與銀微粒 TEM 影像比對結果顯示，量測電移動度 30 與 80 nm 銀微粒時，EEPS 與 SMPS 量測值差異較小是由於微粒形貌為球形，而量測大於電移動度 80 nm 時，儀器量測值的差異持續存在是因為微粒形貌為橢圓形。因此，造成 SMPS 與 EEPS 的量測值差異的主因為微粒形貌並非球形，微粒形貌為團聚或橢圓形皆會影響 EEPS 的量測值。而本研究進一步以團粒充電理論與圓球充電理論(Fuch, 1963)預估 EEPS 量測之 d_{m2} ，結果顯示 d_{m2} 量測值與預測值之差異小於 10%，只有 80 nm 的 d_{m2} 預測值高估約 16%。因此，根據實驗與理論計算的結果，微粒形貌是導致 EEPS 的數目濃度分佈偏移的原因。相同電移動度粒徑之團粒與圓球微粒經過 EEPS 的單極充電器充電後，電移動度(Z_p)較高的團粒會坐落在 EEPS 中較上方的靜電計，造成粒徑的低估，進而影響到數目濃度分佈的偏移。因此使用者在使用 EEPS 時須注意此方面的問題。



第六章 參考文獻

- Asbach, C., Kaminski, H., Fissan H., Monz, C., Dahmann, D., Miihopt, S., Paur, H. R., Kiesling, H. J., Herrmann, F., Voetz, M. and Kuhlbusch, T. A. J. (2009). Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements. *J. Nanopart. Res.*, 11: 1593-1609.
- Atkinson, R. W., Anderson, H. R., Sunyer, J., Ayres, J., Baccini, M., Vonk, J. M., Boumghar, A., Forastiere, F., Forsberg, B., Touloumi, G., Schwartz, J., Katsouyanni, K. (2001). Acute effects of particulate air pollution on respiratory admissions—Results from the APHEA 2 project. *Am J RespCrit Care* 164:1860–1866
- Barone, T. L., Lall, A. A., Zhu, Y., Yu, R.-C. and Friedlander, S. K. (2006). Inertial deposition of nanoparticle chain aggregates: Theory and comparison with impactor data for ultrafine atmospheric aerosols. *Journal of Nanoparticle Research*, 8, 669–680.
- Biswas, P., Wu, C. Y. (2005). Nanoparticles and the environment. (2005). *JAWMA*, 55:708-746.
- Chang, J. S. (1981). Theory of diffusion charging of arbitrarily shaped conductive aerosol particles by unipolar ions. *Journal of Aerosol Science*, 12, 19–26
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G., Speizer, F. E. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New Engl J Med* 329:1753–1759
- Donaldson, K., Brown, D., Clouter, A., Duffin, R., MacNee, W., Renwick, L., Tran, L., Stone, V. (2002). The pulmonary toxicology of ultrafine particles. *Journal of Aerosol Medicine—Deposition Clearance and Effects in the Lung*

15(2):213–220.

- Filippov, A. V. (1994). Charge distribution among non-spherical particles in a bipolar charging environment. *Journal of Aerosol Science*, 25, 611–615.
- Fuchs, N. A. (1963). On the stationary charge distribution on aerosol particles in bipolar ionic atmosphere. *Geofisica Pura e Applicata*, 56, 185–193.
- Hering, S. V., Stolzenburg, M. R., Quant, F. R., Oberreit, D. R., Keady, P. B. (2005). A laminar-flow, water-based condensation particle counter (WCPC), *Aerosol Sci. Technol.*, 39: 659–672.
- Hinds, W. (1999). *Aerosol Technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles*, second edition. Wiley-Interscience, New York.
- Hussein, T., Puustinen, A., Aalto, P., Makela, T., Hameri, K., and Kulmala, M. (2004). Urban Aerosol Number Size Distributions, *Atmos. Chem. Phys.* 4:391–411.
- Iida, K., Stolzenburg, M. R., McMurry, P., Smith, J. N., Quant, F. R., Oberreit, D. R., Keady, P. B., Eiguren-Fernandez, A., Lewis, G. S., Kreisberg, N. M., Hering, S. V. (2008). An ultrafine, water-based condensation particle counter and its evaluation under field conditions, *Aerosol Sci. Technol.*, 42: 862–871.
- ISO 15900 (2009). Determination of particle size distribution - Differential electrical mobility analysis for aerosol particles.
- ISO/WD 27891 (2010). Aerosol particle number concentration — Calibration of condensation particle counters.
- Jiang, J., Chen, M., Kuang, C., Attoui, M., McMurry, P. H. (2011). Electrical mobility spectrometer using a diethylene glycol condensation particle counter for measurement of aerosol size distribution down to 1 nm, *Aerosol Sci. Technol.*, 45: 510–521.

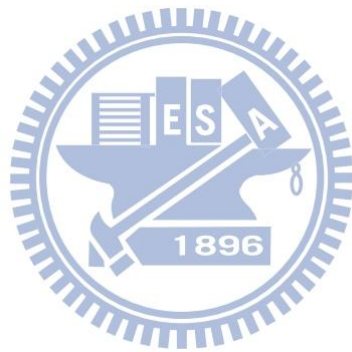
- Jeong, C. H., Evans, G. J., Hopke, P. K., Chalupa, D., and Utell, M. (2006). Influence of Atmospheric Dispersion and New Particle Formation Events on Ambient Particle Number Concentration in Rochester, USA and Toronto, Canada, *J. Air Waste Manage.* 56:431–443.
- Joeng, C. H. and Evans, G. J. (2009). Inter-Comparison of a Fast Mobility Particle Sizer and a Scanning Mobility Particle Sizer Incorporating an Ultrafine Water-Based Condensation Particle Counter. *Aerosol Sci. & Tech.*, 43: 364- 373.
- Johnson T, Caldow R, Pocher A, Mirme A, Kittelson D (2003) An engine exhaust particle sizerTM spectrometer for transient emission particle measurements. In: 9th Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Workshop 2003, Newport, RI, USA
- Jeong, C.-H., Evans, G. J., Hopke, P. K., Chalupa, D., and Utell, M. (2006). Influence of Atmospheric Dispersion and New Particle Formation Events on Ambient Particle Number Concentration in Rochester, USA and Toronto, Canada, *J. Air Waste Manage.* 56:431–443.
- Koylu, U. O., Faeth, G. M., Farias, T. L. and Carvalho, M. G. (1995). Fractal and Projected Structure Properties of Soot Aggregates, *Comb. Flame*, 100: 621 - 633.
- Kreyling WG, Semmler M, Erbe F, Mayer P, Takenaka S, Schulz H, Oberdorster G, Ziesenis A (2002) Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. *J Toxicol Env Health* 65:1513–1530.
- Ku, B. K. and Maynard, A. D. (2006). Generation and investigation of airborne silver nanoparticles with specific size and morphology by homogeneous nucleation, coagulation and sintering. *J. Aerosol Sci*, 37(4):452–470.
- Laframboise, J. G., and Chang, J. (1977). Theory of charge deposition on charged

- aerosol particles of arbitrary shape. *Journal of Aerosol Science*, 8, 331–338.
- Lall, A. A. and Friedlander, S. K. (2006). On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: I. Theoretical analysis. *J Aerosol Sci* 37:260–271.
- Lall, A. A., Seipenbusch, M. and Friedlander, S. K. (2006). On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: II. Comparison of measurements and theory. *J Aerosol Sci* 37:272–282.
- McMurry, P. H., Kuang, C., Smith, J. N., Zhao, J., Eisele, F. (2011). Atmospheric new particle formation: Physical and chemical measurements, in *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, P. Kulkarni, P. A. Baron, and K. Willeke, eds., John Wiley & Sons, New York, pp. 681–696.
- Mordas, G., Manninen, H. E., Petaja, T., Aalto, P. P., Hameri, K., Kulmala, M. (2008). On operation of the ultra-fine water-based CPC TSI 3786 and comparison with other TSI models (TSI 3776, TSI 3772, TSI 3025, TSI 3010, TSI 3007), *Aerosol Sci. Technol.*, 42: 152–158.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., and Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect*, 113:823–839
- OECD ENV/JM/MONO (2011)12, Tour de Table at the 8th Meeting of the Working Party on Manufactured Nanomaterials, No.29: 32-35, 54-58, 58-62
- Oh, H., Park, H. and Kim, S. (2004). Effects of particle shape on the unipolar diffusion charging of nonspherical particles. *Aerosol Science and Technology*, 38, 1045–1053.
- Park, K., Kittelson, D. B. and McMurry, P. H. (2004). Structural properties of diesel

- exhaust particle measured by transmission electron microscopy (TEM): Relationships to particle mass and mobility. *Aerosol Sci. Technol.*, 38: 881 - 889.
- Rogak, S. N. and Flagan, R. C. (1993). The Mobility and Structure of Aerosol Agglomerates, *Aerosol Sci. Technol.*, 18: 25 - 47.
- Schmidt-Ott A (1988) New approaches to in situ characterization of ultrafine agglomerates. *J Aerosol Sci* 19:553–563.
- Shin, W. G., Wang, J., Fissan, H., & Pui, D. Y.H. (2009). Structural property of silver nanoparticle agglomerates based on transmission electron microscopy: Relationship to particle mobility analysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 163–173.
- Shin, W. G., Mulholland, G. W. and Pui, D. Y. H. (2010a). Determination of volume, scaling exponents, and particle alignment of nanoparticle agglomerates using tandem differential mobility analyzers. *J. Aerosol Sci.*, 41: 665- 681.
- Shin, W. G., Wang, J., Mertler, M., Sachweh, B., Fissan, H. and Pui, D. Y. H. (2010b). The effect of particle morphology on unipolar diffusion charging of nanoparticle agglomerates in the transition regime. *J. Aerosol Sci.*, 41: 975- 986.
- Sipila, M., Berndt, T., Petaja, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R. L., Hyvarinen, A. P., Lihavainen, H., Kulmala, M. (2010). The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation, *Science*, 327: 1243–1246.
- Wang, J., McNeill, V. F., Collins, D. R., and Flagan, R. C. (2002). Fast Mixing Condensation Nucleus Counter: Application to Rapid Scanning Differential Mobility Analyzer Measurements, *Aerosol Sci. Technol.* 36:678–689.
- Wang, S. C., and Flagan, R. C. (1989). Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *J. Aerosol Sci.* 20:1485–1488.

Weber A. P. and Friedlander, S. K. (1997). In situ determination of the activation energy for restructuring of nanometer aerosol agglomerates. *J Aerosol Sci* 28:179–192.

Xia, T., Kovoichich, M., Brant, J., Hotze, M., Sempf, J., Oberley, T., Sioutas, C., Yeh, J. I., Wiesner, M. R., Nel, A. E., 2006. Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. *Nano Lett.*, 6 (8), 1794-1807.



附錄

附錄一 EEPs 與 FMPS 量測圓球微粒的粒徑與總數目濃度正確性

TSI 曾針對 FMPS 量測圓球微粒的粒徑與總數目濃度正確性進行探討，圖 7.1 為粒徑與總數目濃度比對的實驗系統配置圖。癸二酸二辛脂 (DEHS, di(2-ethylhexyl) sebacate) 微粒以恆定噴霧器產生，導入 EC 篩選出特定單徑微粒 (75、100、250、400 nm) 後，同時以 SMPS 與 FMPS 量測，並比對兩者所測得的峰值(mode)直徑及微粒數目濃度。

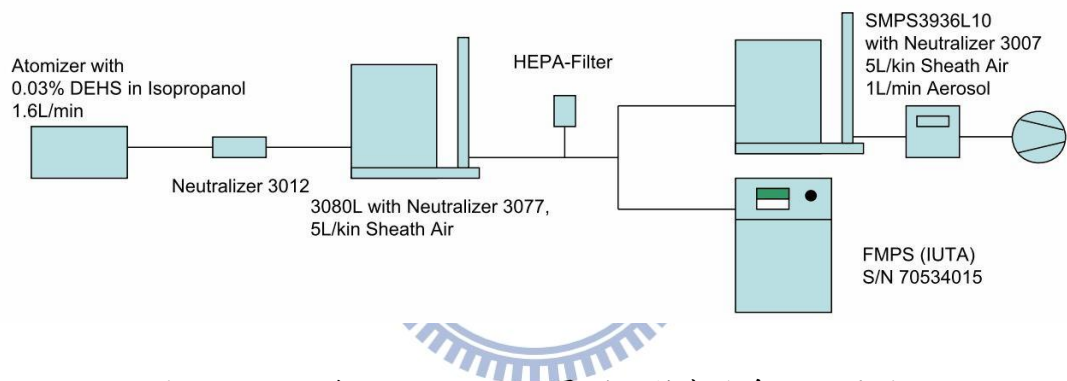


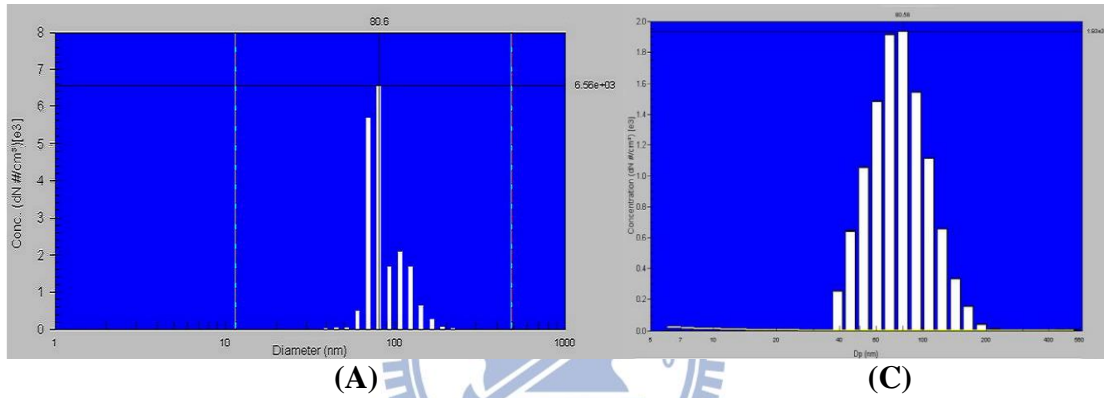
圖 7.1 SMPS 與 FMPS 的粒徑量測比對實驗系統配置圖。

表 7.1 與圖 7.2 為 SMPS 與 FMPS 量測特定粒徑的 DEHS 微粒的量測數據，SMPS 與 FMPS 的粒徑量測數據差異不大，但 FMPS 會低估總數目濃度。量測 75 nm 的 DEHS 微粒時，SMPS 與 FMPS 量測到的峰值直徑分別為 80.6 與 80.58 nm，總數目濃度則分別為 19200 與 11100 $\#/cm^3$ ，FMPS 低估總數目濃度約 42%；量測 100 nm 的 DEHS 微粒時，SMPS 與 FMPS 量測到的峰值直徑分別為 107 與 107.46 nm，總數目濃度則分別為 23400 與 14500 $\#/cm^3$ ，FMPS 低估總數目濃度約 38%。而根據圖 7.2 的量測結果可發現，FMPS 的量測數據呈現多徑分布，與 SMPS 的量測結果不同。

表 7.1 SMPS 與 FMPS 量測特定粒徑的峰值直徑與總數目濃度的比對。

	峰值直徑 (nm)		總微粒數目濃度 (#/cm ³)	
	SMPS	FMPS	SMPS	FMPS
75	80.6	80.58	19200	11100
100	107	107.46	23400	14500

75 nm



100 nm

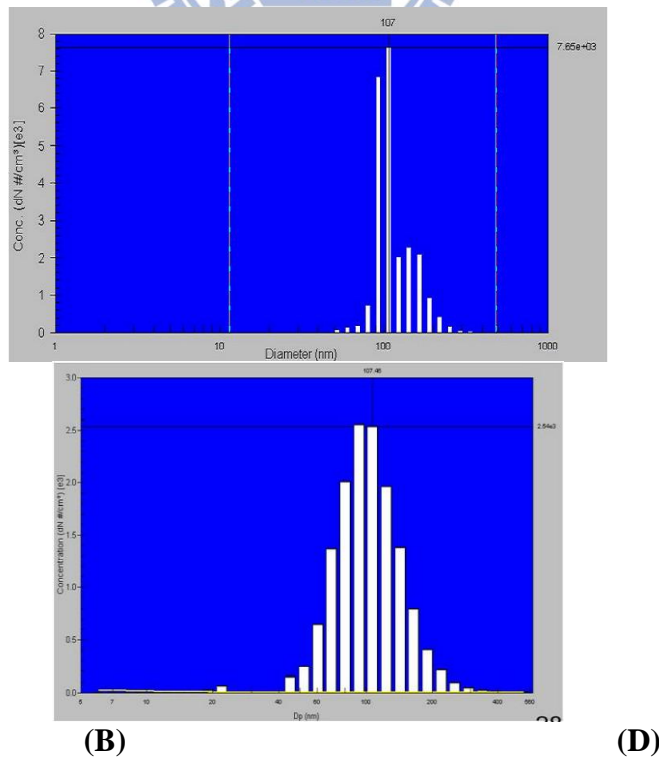


圖 7.2 SMPS 與 FMPS 量測特定粒徑 DEHS 微粒的量測數據 ((A)與(B)為 SMPS 的量測數據，(C)與(D)為 FMPS 的量測數據)。

而本研究以相同的實驗系統，但產生不同種類的微粒確認 EEPS 量測圓球微粒的粒徑與總數目濃度正確性。本研究使用 21、40、64、82 及 102 nm 的微粒粒徑標準品--聚苯乙烯乳膠(Polystyrene Latex, PSL, 3000 Series, Nanosphere Size Standards, Thermo Scientific, USA)，圖 7.3 為粒徑量測比對之實驗系統配置圖。以噴霧器(Constant Output Atomizer, Model 3076, TSI Inc., MN, USA)產生 PSL 微粒，經過 Murple 個人多接衝擊器去除大水滴後，導入微分電動度分析儀(Differential Mobility Analyzer, DMA)篩選出單徑的 PSL 微粒，再以 SMPS 與 EEPS 量測佈，比對量測到的微粒粒徑與販賣標示的粒徑是否相同，確認其粒徑量測正確性。

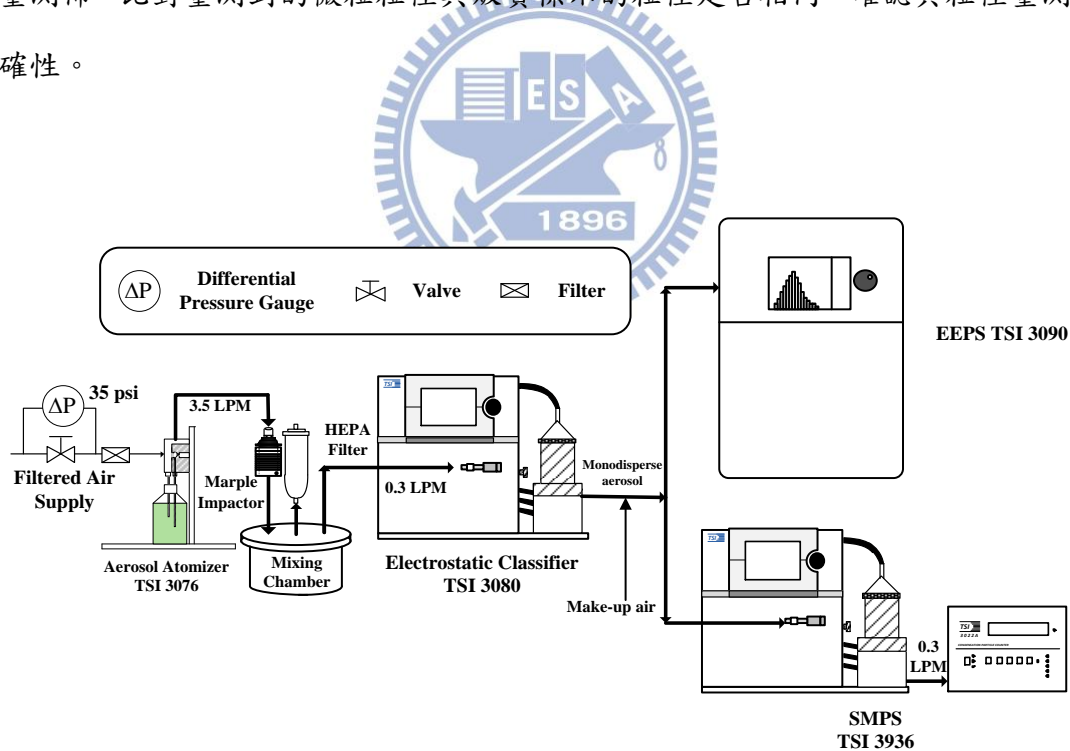


圖 7.3 EEPS 與 SMPS 粒徑量測比對之實驗系統配置圖。

表 7.2 與圖 7.4 為 EEPS 與 SMPS 量測 100 nm PSL 微粒的量測數據。由表 7.2 中的量測結果可發現，EEPS 量測圓球微粒時仍會高估微粒的粒徑，SMPS 與

EEPS 量測到的峰值直徑分別為 98.2 與 107.46 nm，EEPS 高估粒徑約 9.4 %；總數目濃度則分別為 3520 與 785 #/cm³，EEPS 低估總數目濃度 70 %。而本研究也使用 Chang 單極充電理論預估 EEPS 量測 100 nm PSL 微粒的 NMD，計算的 NMD 預估值為 106.5 nm，與實際量測的結果相差不到 1 nm。

而其餘粒徑的 PSL 微粒產生的濃度過低，EEPS 無法量測。由於 EEPS 的操作流量為 10 L/min，以 EC 篩選出的單徑微粒氣流 (0.3 L/min) 需再供給足夠的乾淨氣體，才可讓 SMPS 與 EEPS 同時量測，但供給大量乾淨氣體時卻大幅降低 PSL 微粒濃度，因此本研究只呈現 100 nm PSL 微粒的比對數據。根據 PSL 微粒與 DEHS 微粒的比對結果顯示，EEPS 與 FMPS 可正確地量測圓球微粒的粒徑，但仍會低估數目濃度，且總數目濃度越低時，低估的程度越嚴重。

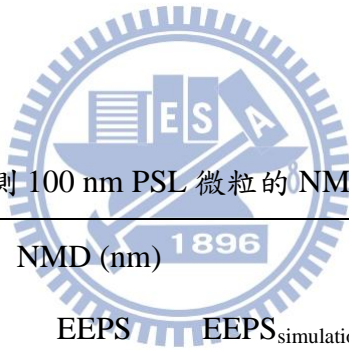


表 7.2 SMPS 與 EEPS 量測 100 nm PSL 微粒的 NMD 與總數目濃度的比對。

	NMD (nm)			總微粒數目濃度 (#/cm ³)	
	SMPS	EEPS	EEPS _{simulation}	SMPS	EEPS
100	98.2	107.46	106.5	3520	785

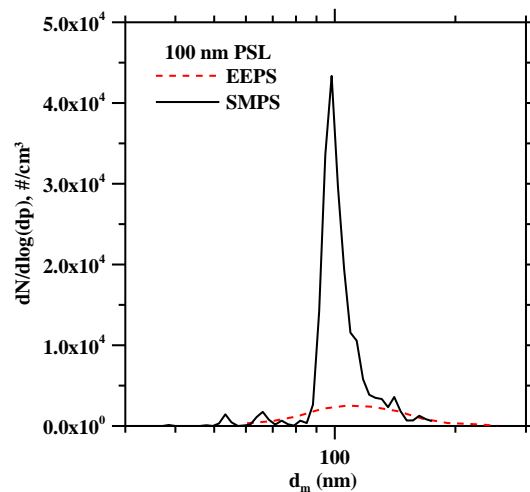


圖 7.4 使用 SMPS 與 EEPS 量測 100 nm PSL 微粒的量測數據。

