

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

採樣干擾對手動 PM_{2.5} 採樣器質量濃度的影響

**The effect of sampling artifacts on the mass
concentrations obtained by manual PM_{2.5}
samplers**

研究生：林思帆

指導教授：蔡春進 教授

中華民國一百零二年八月

採樣干擾對手動 PM_{2.5} 採樣器質量濃度的影響

The effect of sampling artifacts on the mass concentration
obtained by manual PM_{2.5} samplers

研 究 生：林思帆

Student : Sih-Fan Lin

指 導 教 授：蔡春進

Advisor : Chuen-Jinn Tsai

A thesis

Submitted to Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Environmental Engineering

August 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 一 百 零 二 年 八 月

摘要

本研究使用多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器(Multi-Filter PM₁₀-PM_{2.5} Sampler, MFPPS)與一部雙通道採樣器(Dichotomous Sampler, Dichot)、一部符合美國聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)的 WINS PM_{2.5} 採樣器及一部搭載濾紙動態量測系統的震盪錐形微量天平(tapered element oscillating microbalance with the filter dynamic measurement system, FDMS-TEOM)於交通大學的校園進行並列採樣，其中 MFPPS 的頻道 2 加裝了多孔金屬片固氣分離器(porous metal denuder, PMD)，以收集採樣過程中微粒揮發掉的質量濃度。

研究結果顯示，因揮發造成的質量濃度損失占修正揮發後之日平均 PM_{2.5} 質量濃度 (PM_{2.5, M_{corr}}) 約 5.8 至 36%，且此比例隨著濾紙上微粒負荷量的降低及濾紙面速度的上升有增加的趨勢。分析 PMD 採集到的微粒揮發成分發現，採樣過程揮發掉的 NH₄⁺、NO₃⁻ 及 Cl⁻ 濃度占 PM_{2.5, M_{corr}} 的平均百分比分別為 9.5 ± 6.2、5.4 ± 3.7、及 2.0 ± 1.3 %，而在各物種中平均所占的比例則分別為 46.4 ± 19.2、66.9 ± 18.5 及 74.4 ± 14.0 %。濾紙調理的部分，在連續調理秤重 24、48、72、96 及 120 小時後，PM_{2.5, M_{corr}} 濃度分別降低了 3.5 ± 1.8、5.1 ± 1.7、6.2 ± 2.5、7.4 ± 3.3 及 8.5 ± 3.2 %。FDMS-TEOM 和手動濾紙採樣器比對的結果顯示，由於受採樣過程及濾紙後續調理過程微粒揮發損失的影響，WINS、Dichot 及 MFPPS 所測得之日平均 PM_{2.5} 質量濃度分別較 FDMS-TEOM 的量測結果低了 16.6 ± 9.0、15.2 ± 10.6 及 12.5 ± 8.8 %。而以 PMD 測得之微粒揮發量修正後的 PM_{2.5, M_{corr}}，其測值與 FDMS-TEOM 的量測結果相當接近，顯示 FDMS-TEOM 能修正採樣干擾的影響，是一部準確的 PM_{2.5} 即時監測器。

關鍵字：多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器、半揮發性物質、濾紙面速度、固氣分離器、濾紙動態量測系統

Abstract

In this study, the multi-filter PM_{10} - $PM_{2.5}$ sampler (MFPPS) was collocated with a dichotomous sampler (Dichot, Andersen, Model SA-241), a WINS $PM_{2.5}$ sampler (Thermo, Model 2000-FRM), and a tapered element oscillating microbalance with the filter dynamic measurement system (FDMS-TEOM, Thermo, Model 1405-DF) were conducted at Taiwan Nation Chiao-Tung University (NCTU) campus. In order to evaluate the evaporation loss of fine particles ($PM_{2.5}$), porous metal denuders (PMDs) were installed in sampling channels of the MFPPS to measure the concentration of evaporated ion species during sampling.

Results showed that the evaporation loss in $PM_{2.5}$ was severe during sampling, accounting for 5.8 to 36.0 % of the corrected daily average $PM_{2.5}$ concentration ($PM_{2.5, M_{corr}}$) and the percentage increased with decreasing loaded particle mass and increasing filtration velocity. During 24-h sampling, the evaporated NH_4^+ , NO_3^- and Cl^- concentrations accounted for 9.5 ± 6.2 , 5.4 ± 3.7 , and 2.0 ± 1.3 % in $PM_{2.5, M_{corr}}$, respectively, or 46.4 ± 19.2 , 66.9 ± 18.5 , and 74.4 ± 14.0 %, in the concentration of each species, respectively. The $PM_{2.5, M_{corr}}$ concentration was decreased by 3.5 ± 1.8 % after 24-h conditioning, and was further decreased by 5.1 ± 1.7 , 6.2 ± 2.5 , 7.4 ± 3.3 and 8.5 ± 3.2 % after 48, 72, 96, and 120-h conditioning, respectively. Due to the evaporation loss, daily average $PM_{2.5}$ concentrations measured by the WINS, Dichot, and MFPPS were lower than those the FDMS-TEOM by 16.6 ± 9.0 , 15.2 ± 10.6 and 12.5 ± 8.8 %, respectively. When the MFPPS $PM_{2.5}$ concentrations were corrected for the evaporated loss determined by the PMD, good agreement with those by the FDMS-TEOM was achieved. This indicates the FDMS-TEOM with the capability to adjust for sampling artifacts is an accurate real-time $PM_{2.5}$ monitor.

Keywords: MFPPS; evaporation loss ; face velocity; PMD; FDMS-TEOM

致謝

時間過得真快，還記的當時推甄交大環境工程研究所的那一天、放榜的那一天、進蔡老師辦公室的那一天，還有走進蔡老師實驗室的那一天，那種種光景都恍如昨日，如今我畢業了，回頭看看這些日子，要感謝的人實在太多了。首先，要感謝我的爸媽及大哥，謝謝你們在我念研究所時給予的鼓勵，讓我能全力在學業上打拼，以後周末我會常常回家看看你們。接著是我的指導教授 蔡春進 老師，當初選擇進蔡老師的實驗室是因為我覺得蔡老師很強，進蔡老師實驗室感覺可以學到很多東西，過個充實的研究生生涯。當然，事實證明蔡老師真的很厲害，除了指點我們研究方向外，最重要的是實驗室有很多儀器設備可以讓我們做實驗，且蔡老師接很多計畫，所以我們不用擔心實驗耗材的資金來源.....，只要專心做研究就好，真是太謝謝蔡老師了，感恩。再來是俊男、燒餅、洪洪、怡伶、盈禎等學長姐們，多謝你們在實驗不順利時給予的建議及日常生活帶給我的快樂。然後是國瑞 and 瑞喬，一路上走來感謝你們兩個的陪伴(最強的精神後盾!!!!)，尤其是跟國瑞一起採樣搬 pump 的日子，充滿歡樂。此外，要祝福張喬喬公主，要堅強，遇到瓶頸就突破吧，縱使後面還有瓶蓋又如何?等烏雲散去你會發現燦爛陽光，加油。

最後祝福實驗室全體同仁，在人生的道路上，我們都是彼此的過客，但能相遇就是緣份，所以努力的發光發熱吧!!!!!!!!!!!! P.S. 要當研替還要奮鬥3年!!!。

林思帆 2013 於 交通大學

目錄

摘要	I
Abstract	II
致謝	III
目錄	IV
圖目錄	V
表目錄	VI
符號表	VII
一、前言	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	3
二、文獻回顧	4
2.1 大氣微粒的採樣技術	4
2.1.1 手動採樣器	4
2.1.2 自動監測器	6
2.2 大氣微粒的採樣干擾	8
三、研究方法	11
3.1 採樣方法與監測儀器之介紹	11
3.2 濾紙及 PMD 樣本分析	14
四、研究結果與討論	16
4.1 手動採樣器之 PM _{2.5} 量測結果比對	16
4.2 採樣地點之氣膠特性	16
4.3 採樣過程中產生之干擾	19
4.4 濾紙調理過程中造成的揮發損失	20
4.5 濾紙面速度以及微粒負荷量對揮發損失的影響	23
4.6 環境溫度及濕度對揮發損失的影響	24
4.7 FDMS-TEOM 和手動採樣器所量測之 PM _{2.5} 濃度的比對	25
五、結論與建議	30
六、參考文獻	32

圖目錄

圖 2.1 WINS PM _{2.5} 分徑器示意圖(Vanderpool et al. 2001)。	5
圖 2.2 雙通道 PM _{10-2.5} 及 PM _{2.5} 採樣器實體照片及虛擬衝擊器結構圖。	5
圖 2.3 FDMS-TEOM 構造示意圖。	7
圖 2.4 FDMS 和 FRM 採樣器的 PM _{2.5} 採樣的比對結果(Grover et al. 2005)。	9
圖 3.1 FDMS-TEOM 示意圖。	12
圖 3.2 MFPPS 示意圖(Liu et al. 2011)。	13
圖 4.1 MFPPS 與 Dichot(樣本數: 21)、WINS(樣本數: 17)測得之 PM _{2.5} 質量濃度的比對。	16
圖 4.2 MFPPS 測得的半揮發性無機物、非揮發性無機物與非揮發性其它物種占 PM _{2.5} 質量濃度的比例圖(樣本數: 26)。	18
圖 4.3 經固氣分離器後鐵氟龍濾紙所測得之離子濃度(C _{ion,MdT})與未經固氣分離器後鐵氟龍濾紙所測得之離子濃度(C _{ion,MT0})及實際離子濃度(C _{ion,actual})的比對情形(樣本數: 26)。(a) NH ₄ ⁺ (b) NO ₃ ⁻ (c) Cl ⁻ (d) SO ₄ ²⁻ 。	20
圖 4.4 調理過程揮發之 PM _{2.5} 占 PM _{2.5,Mcorr} 比率和濾紙調理天數間之關係(樣本數: 20)。	21
圖 4.5 採樣後立即進行萃取分析所測得之無機鹽類濃度(C _{ion,MT0})和濾紙分別經由 24 (C _{ion,MT1})及 120 小時 (C _{ion,MT5})調理後再進行萃取分析之無機鹽類濃度的比對(樣本數: 20)。(a) NH ₄ ⁺ (b) NO ₃ ⁻ (c) Cl ⁻ (d) SO ₄ ²⁻ 。	22
圖 4.6 濾紙過濾速度和 PMD 所測得之(a)採樣過程中無機鹽類揮發量及(b)總無機鹽類濃度間之關係(測試數: 6)。	23
圖 4.7 PM _{2.5,MT1} 和採樣過程中揮發之 C _{ion,Md(N+G)} 占 PM _{2.5,Mcorr} 比率間之關係(樣本數: 26)。	24
圖 4.8 環境溫度對揮發量(C _{ion,Md(N+G)})的影響 (樣本數: 26)。	25
圖 4.9 環境濕度對揮發量(C _{ion,Md(N+G)})的影響(樣本數: 26)。	25
圖 4.10 FDMS-TEOM 基線流測值與 WINS(樣本數:44)及 Dichot(樣本數:44)的 PM _{2.5} 採樣結果之比對。	26
圖 4.11 FDMS-TEOM 修正採樣揮發的 PM _{2.5} 測值和 WINS (樣本數: 44)及 Dichot (樣本數: 44)的 PM _{2.5} 採樣結果之比對。	27
圖 4.12 FDMS-TEOM 和 MFPPS 的 PM _{2.5} 量測結果比對(樣本數: 26)。	28
圖 4.13 MFPPS 中之 PMD 所測得之採樣過程無機鹽類揮發量和 FDMS-TEOM 所測得之微粒揮發量的比對(樣本數: 26)。	29

表目錄

表 1.1 美國環保署各年份制定的空氣品質標準(Cao et al. 2013)。	2
表 1.2 各國 PM _{2.5} 空氣品質標準制定現況 (行政院環境保護署)。	2
表 3.1 FDMS-TEOM 儀器操作參數。	11
表 3.2 MFPPS PM _{2.5} 各頻道設定及分析方法。	14
表 4.1 C _{ion,MTI} 與 C _{ion,Md(N+G)} 各水溶性離子濃度及占 PM _{2.5,McORR} (26.33 ± 2.61 μg/m ³)的比例 (樣本數: 26)。	18



符號表

$PM_{2.5,D}$ ：雙通道採樣器(Dichotomous sampler, Dichot)的 $PM_{2.5}$ 質量濃度，下標 D: 雙通道採樣器。

$PM_{2.5,W}$ ：WINS $PM_{2.5}$ 採樣器的 $PM_{2.5}$ 質量濃度，下標 W: WINS $PM_{2.5}$ 採樣器。

$PM_{2.5,Fb}$ ：FDMS-TEOM 基線流量測到的日平均 $PM_{2.5}$ 質量濃度，下標 F: FDMS-TEOM，下標 b: base flow。

$PM_{2.5,F(b-r)}$ ：FDMS-TEOM 基線流經參考流修正採樣揮發後的日平均 $PM_{2.5}$ 質量濃度，下標 r: reference flow。

$PM_{2.5,MT1}$ ：MFPPS 頻道 1 的鐵氟龍濾紙樣本在調理 1 天後，秤重得到的 $PM_{2.5}$ 質量濃度，下標 M: MFPPS，下標 T: Teflon filter，下標 1: 1 day filter conditioning。

$PM_{2.5,MT5}$ ：MFPPS 頻道 4 的鐵氟龍濾紙樣本在調理 5 天後，秤重得到的 $PM_{2.5}$ 質量濃度，下標 5: 5 days filter conditioning。

$PM_{2.5,Mcrr}$ ： $PM_{2.5,MT1}$ 經由頻道 2 的 PMD 修正採樣過程半揮發性物質損失後的總 $PM_{2.5}$ 質量濃度。

$C_{ion,MT0}$ ：MFPPS 頻道 3 的鐵氟龍濾紙樣本於採樣後立即萃取分析得到的 $PM_{2.5}$ 水溶性離子濃度，下標 0: 0 day filter conditioning。

$C_{ion,MT1}$ ：MFPPS 頻道 1 的鐵氟龍濾紙樣本在調理 1 天後，萃取分析得到的 $PM_{2.5}$ 水溶性離子濃度。

$C_{ion,MT5}$ ：MFPPS 頻道 3 的鐵氟龍濾紙樣本在調理 5 天後，萃取分析得到的 $PM_{2.5}$ 水溶性離子濃度。

$C_{ion,MdT}$ ：MFPPS 頻道 2 PMD 內鐵氟龍濾紙於採樣後立即萃取分析得到的 $PM_{2.5}$ 水溶性離子濃度，下標 d: 固氣分離器(denuder)。

$C_{ion,MdN}$ ：MFPPS 頻道 2 PMD 內的尼龍濾紙於採樣後立即萃取分析得到的 $PM_{2.5}$ 水溶性離子濃度，下標 N: 尼龍濾紙(nylon filter)。

$C_{ion,MdG}$ ：MFPPS 頻道 2 PMD 內塗敷檸檬酸之玻璃纖維濾紙於採樣後立即萃取分析得到的 $PM_{2.5}$ 水溶性離子濃度，下標 G: 玻璃纖維濾紙(glass fiber filter)。

$C_{ion,Md(N+G)}$ ： $C_{ion,MdN}$ 加 $C_{ion,MdG}$ 。

$C_{ion,actual}$ ： $C_{ion,MdT}$ 加上 $C_{ion,Md(N+G)}$ 之實際離子濃度。

一、前言

1.1 研究背景

懸浮微粒(particulate matter, PM)是都市環境中最主要的空氣污染物之一，對人類健康、能見度及經濟影響甚鉅，為目前世界首要關注的環保議題(IPCC, 2007)，而細懸浮微粒(氣動直徑小於 $2.5 \mu\text{m}$ 之微粒， $\text{PM}_{2.5}$)可能比粗懸浮微粒(氣動直徑介於 $10\text{-}2.5 \mu\text{m}$ 之微粒， $\text{PM}_{10\text{-}2.5}$)毒性大。Pope et al. (2002)的研究指出，當空氣中細微粒(氣動直徑小於 $2.5 \mu\text{m}$ 之微粒， $\text{PM}_{2.5}$)濃度每增加 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，一般民眾的死亡率將增加 4%、心肺有關疾病之死亡率將增加 6%，肺癌的死亡率將增加 8%。然而，除了長期暴露外，短期暴露亦會對人體健康產生造成影響。Peter et al. (2001)的研究指出短期暴露於細懸浮微粒兩小時，危險族群心肌梗塞的發生率就會提高 1.48 倍。此外，亦有研究指出懸浮微粒的暴露可能會改變眼睛內免疫細胞的數目，降低淚腺的分泌，對眼睛造成傷害(Molhave, 2008)。目前許多先進國家均已頒布了 $\text{PM}_{2.5}$ 的管制標準，例如美國、中國大陸及日本等，其中美國是最早提出 $\text{PM}_{2.5}$ 空氣品質標準及相關製訂規範的國家。美國自 1980 年即開始進行 $\text{PM}_{2.5}$ 的各項基礎研究，並於 1997 年首次提出 $\text{PM}_{2.5}$ 空氣品質標準，且逐期修訂空氣品質標準(如表 1.1 所示)。其他開發中國家，如中國大陸在 2012 年 2 月 29 日發布環境空氣質量標準(GB3095-2012)，預計 2016 年 1 月 1 日實施。而我國環保署於 101 年 5 月 14 日公告 $\text{PM}_{2.5}$ 空氣品質標準，將 24 小時平均值定為 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均值定為 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，同時依國際管制趨勢發展，逐期檢討我國 $\text{PM}_{2.5}$ 空氣品質標準，並以達成 WHO 提出之空氣品質標準作為空氣品質改善目標(表 1.2 所示)。

表 1.1 美國環保署各年份制定的空氣品質標準(Cao et al. 2013)。

實施年份	種類	日平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	年平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1971	TSP	260	75
1987	PM ₁₀	150	50
1997	PM _{2.5}	65	15
2006	PM ₁₀	150	-
	PM _{2.5}	35	15
2013	PM ₁₀	150	-
	PM _{2.5}	35 ^a	12

^a: 區內一般空氣品質監測站，各站每年日平均有效監測值，由低到高依序排列，取第九十八累計百分比對應值，計算連續三年之平均值，再就區內各站該平均值平均後，須小於細懸浮微粒空氣品質標準之日平均值。

表 1.2 各國 PM_{2.5} 空氣品質標準制定現況 (行政院環境保護署)。

空氣品質標準	WHO	美國	日本	中國大陸		台灣
				一級 ^a	二級 ^b	
PM _{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
年平均 值	10	12	15	15	35	15
日平均 值	25	35	35	35	75	35

^a: 適用於自然保護區、風景名勝區及其他需要特殊保護的地區。

^b: 適用於住宅區、商業交通區、農業區及工業區。

然而，我國的 PM_{2.5} 空氣品質標準是沿用美國環保署以聯邦參考方法(FRM)所制定的 PM_{2.5} 濃度標準，FRM 是標準的人工濾紙採樣分析法，其最大的誤差來源是在採樣過程及濾紙調理過程中，因半揮發性物質揮發或氣體的吸附而產生的採樣干擾，這導致手動濾紙採樣器採集到的 PM_{2.5} 質量濃度並非民眾所接觸的真實大氣微粒濃度(Cheng and Tsai 1997; Chow. 1995)。為了克服這些問題，已有許多學者開發各式各樣的固氣分離器(denuder)作為氣體與微粒的分離採樣，如環形固氣分離器(annular denuder, Possanzini et al. 1983)、盤繞式固氣分離器(coiled denuder, Pui et al. 1990)、蜂巢式固氣分離器(Honeycomb denuder system, HDS, Koutrakis et al. 1993)以及多孔金屬片固氣分離器(porous metal denuder, PMD,

Huang et al. 2001; Tsai et al. 2003)等，均能有效修正採樣過程的採樣干擾。除了手動採樣器，自動監測器近年來已廣泛地運用於空氣污染物監測工作，例如目前最新的 FDMS 微粒濃度監測技術，已被證實可準確量測大氣中實際之微粒質量濃度，並可完全避免半揮發性微粒之干擾。

綜合上述，相較於手動採樣器，自動監測器能不受採樣干擾影響並提供正確的微粒質量濃度。然而，PM_{2.5} 空氣品質標準仍是以手動採樣的結果來制定，因此本研究將探討採樣干擾對手動採樣器的影響，包括微粒質量濃度及微粒成分，並使用固氣分離器修正採樣干擾造成的微粒損失，其結果將與自動監測器進行比對。

1.2 研究目的

本研究使用符合美國聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)的手動採樣器(WINS PM_{2.5} Sampler)，一部雙通道採樣器(Dichotomous Sampler, Dichot)和一部自動監測器 FDMS-TEOM 的量測結果進行比對，探討手動採樣器與自動儀器連續監測細微粒質量濃度的差異。此外，在上述比對採樣中，本研究將加入過去本團隊自行開發的多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器(multi-filter PM₁₀-PM_{2.5} sampler, MFPPS)，並加裝多孔金屬片固氣分離器(porous metal denuder, PMD)，以評估在採樣過程及採樣後濾紙調理過程中，採樣干擾對 PM_{2.5} 質量濃度的影響。

二、文獻回顧

2.1 大氣微粒的採樣技術

大氣微粒的濃度檢測主要分成手動採樣和自動監測兩種，兩者在採樣進口端均會加裝一微粒分徑器，再分別由下方的濾紙採集微粒或由感測裝置來決定粒徑小於該分徑器截取氣動直徑(d_{pa50})之微粒的總質量濃度，以下針對兩種檢測方式介紹：

2.1.1 手動採樣器

目前國內外學者常使用的手動 PM_{2.5} 採樣器為符合美國環保署 FRM 規範的 PM_{2.5} 採樣器(Partisol Ambient Particulate Sampler, Model 2000-FRM)及雙通道採樣器(Dichotomous, Andersen Model SA-241, Andersen Inc., Georgia, USA)。兩種手動採樣器收集的粒徑皆需經過粒徑篩分後才能有效收集。FRM 手動採樣器所使用的 PM_{2.5} 分徑器 Well Impactor Ninety-Six (WINS)，為美國聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)中 PM_{2.5} 採樣器所採用的採樣進口，也是目前我國環保署環檢所公告的標準採樣方法「空氣中懸浮微粒 (PM_{2.5}) 檢測方法--手動採樣法」(NIEA A205.11C)所採用的 PM_{2.5} 分徑器。WINS 為一衝擊杯，相較於傳統衝擊器其主要特點為使用杯狀結構讓衝擊表面可負載大量的真空油，以提高衝擊器的微粒負荷量(如圖 2.2 所示)。WINS 的 d_{pa50} 為 2.48 μm ，微粒收集效率曲線的幾何標準偏差(Geometry standard deviation, GSD)為 1.18 (Peters et al. 2001)。Vanderpool et al. (2001)的研究結果顯示，在經過 120 小時的採樣後，13 個 WINS 衝擊器 d_{pa50} 的變化均在標準許可的 5% 範圍以內。而美國環保署依此研究結果建議每 5 次 24 小時之採樣後，應該要清理 WINS 之衝擊表面並重新注入適量的真空油(U.S. EPA, 2011)。

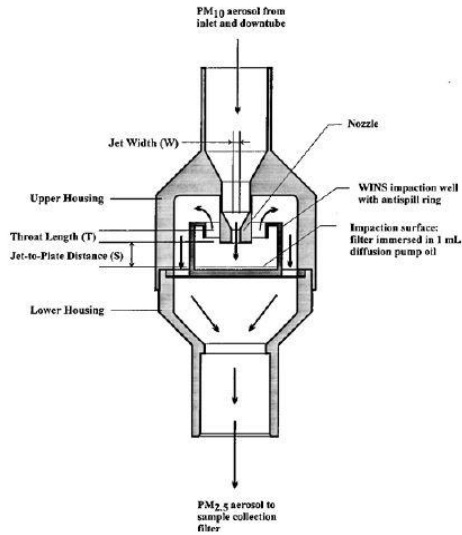


圖 2.1 WINS $PM_{2.5}$ 分徑器示意圖(Vanderpool et al. 2001)。

雙通道採樣器(Dichotomous Sampler, Dichot)也是許多學者常用的儀器(圖 2.3 所示)，其使用虛擬衝擊器(virtual impactor)做為微粒的分徑裝置，並依慣性力將微粒區分成細微粒(氣動直徑小於 $2.5 \mu m$ 之微粒， $PM_{2.5}$)與粗微粒(氣動直徑介於 $10-2.5 \mu m$ 之微粒， $PM_{10-2.5}$)分別收集至採樣濾紙上。

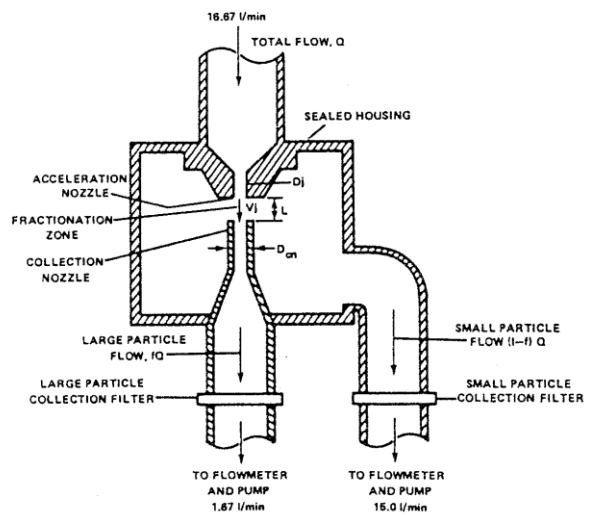


圖 2.2 雙通道 $PM_{10-2.5}$ 及 $PM_{2.5}$ 採樣器實體照片及虛擬衝擊器結構圖。

2.1.2 自動監測器

相較於手動採樣器，自動監測器除了可提供即時的大氣微粒濃度數據，以進行法規的符合度比較及污染源的推估研究外，也可作為空氣品質預報之用，讓一般市民可提前進行防護準備。我國目前公告之周界空氣粒狀物標準自動監測方法有兩種，分別為貝他計(beta attenuation monitor, BAM)和震盪錐形微量天平(tapered element oscillating microbalance, TEOM)。BAM 主要利用貝他射線穿透物質時會造成遞減效應的原理來量測微粒的質量，但其測值容易受到水氣影響而有高估的情形。為了避免水氣影響 BAM 的測值，目前市面上已有加裝自動加熱裝置(smart heater)的 BAM。 Schwab et al. (2006)於 2004 年在紐約使用此種加裝 smart heater 的 BAM，讓進入採樣器內氣流的 RH 維持在 45 % 以下，並和 FDMS 測值比對，結果顯示兩者差異僅在 2 % 以內。

TEOM 是由美國 R&P 公司(目前已併入 Thermo 公司)所研發的儀器 (Patashnick and Rupprecht, 1991)。該儀器將微粒收集於特製的濾紙(TX 40)上，濾紙則置於震盪錐形微量天平上，由於天平之震盪頻率與濾紙上微粒的質量大小有關且對於質量改變相當敏感，故可藉由天平震盪頻率的量測，換算求得空氣中懸浮微粒質量濃度，其偵測極限可達 $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由於 TEOM 的測值易受到環境溫度及溼度的影響，因此整個裝置會放置於一溫度約為 50°C (後來降至 30°C)的恆溫箱中，在這兩個溫度之下不是會造成大部分半揮發性微粒的損失(50°C)，即溫度不足以有效將氣流除溼(30°C)。 Meyer et al. (2000)設計了 SES-TEOM (sample equilibration system-TEOM)，該系統將 TEOM 維持在 30°C 以避免半揮發性微粒損失，氣流的水分則是利用進口端的乾燥管(nafion dryer)去除，但經現場採樣比對結果發現在高溫的大氣條件下，SES-TEOM 仍會造成部分的半揮發性物質的損失(Schwab et al. 2006; Grover et al. 2005; Wilson et al. 2006)。

Patashnick et al. (2001)進一步發展出加裝靜電沉降器(electrostatic precipitator, ESP)的 D-TEOM (differential TEOM)。該系統每 6 分鐘啟動一次 ESP，持續開啟

6 分鐘後再關閉，並重複循環。當 ESP 啟動時，微粒會完全被 ESP 收集，此時 TEOM 所測得之微粒質量改變，完全是由濾紙上半揮發性微粒揮發所造成之損失或是氣流中部分氣體吸附於濾紙上所造成的質量增加所造成。因此將未啟動 ESP 時 TEOM 所測得的微粒質量，加上或減去啟動 ESP 時 TEOM 所測得之改變量，即可量測出實際環境中之微粒質量濃度。此方法已被證實能正確量測含半揮發性物質之微粒質量濃度(Hering et al. 2004; Jaques et al. 2004)。濾紙動態量測系統(filter dynamic measurement system, FDMS)亦為了有效監測大氣中含半揮發性物質之微粒質量濃度所設計(Meyer et al. 2002)(如圖 2.1 所示)，其原理和 D-TEOM 類似，主要差異為 FDMS 是利用 4°C 的過濾器來取代 D-TEOM 的 ESP，因為在 4°C 的低溫下半揮發微粒不會揮發，可完全被採集。Grover et al. (2005)實場測試的結果顯示 FDMS-TEOM 的量測結果和 D-TEOM 一樣優越。Wilson et al. (2006)也對 FDMS 進行測試評估，結果指出搭載了 FDMS 的 TEOM 確實能準確量測微粒的質量濃度。

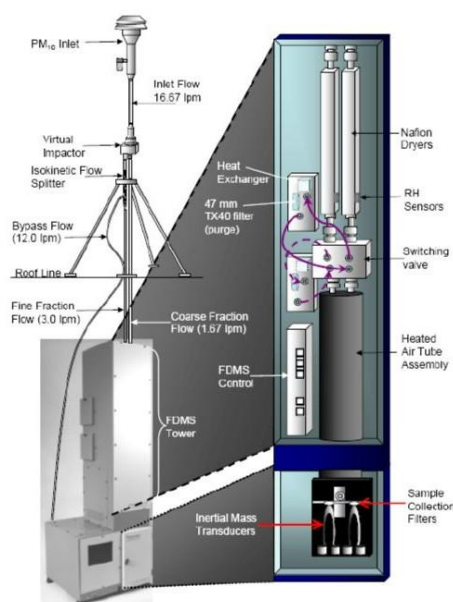


圖 2.3 FDMS-TEOM 構造示意圖。

2.2 大氣微粒的採樣干擾

手動採樣器如 FRM 採樣器是利用單一濾紙採集微粒，在採樣過程及採樣後濾紙的調理過程中會因所收集到的微粒或濾紙本身吸附大氣中的氣體或是微粒的揮發，使其測值的準確性受到採樣干擾(sampling artifact)的影響(Hering and Cass 1999; Watson and Chow 2011)。

採樣干擾並不會對微粒中的元素成分產生影響(Tsai et al. 1997; Chen et al. 2010a, 2010b)，但會受到有機和無機成分物質的影響而產生正向或負向的干擾。正向干擾(positive artifact)主要是由收集在濾紙上之微粒或濾紙本身吸附大氣中的無機或有機氣體所造成。Zhu et al. (2012)指出在隧道內以石英濾紙進行採樣會分別對 PM_{2.5} 及 PM_{0.1} 樣本中的微粒有機碳成分(particulate organic carbon, POC)造成 21.7 % 及 48.0 % 的正向干擾。Liu et al. (2013)的研究則顯示，因玻璃纖維濾紙會吸附大氣中的酸性無機氣體，使得裝有玻璃纖維濾紙之雙通道採樣器(dichotomous sampler, Dichot)較裝有鐵氟龍濾紙之 Dichot 所量測到的 PM_{2.5} 濃度高出約 21.2 %。過去許多研究也開發出了各式各樣的固氣分離器(denuder)來吸附這些干擾氣體，如用來吸附有機碳氣體的活性炭擴散固氣分離器(activated charcoal diffusion denuder) (Eatough et al. 2001; Arhami et al. 2006)；而用來吸附無機干擾氣體的則有環形固氣分離器(annular denuder, Possanzini et al. 1983)、盤繞式固氣分離器(coiled denuder, Pui et al. 1990)、蜂巢式固氣分離器(Honeycomb denuder system, HDS, Koutrakis et al. 1993)以及多孔金屬片固氣分離器(porous metal denuder, PMD, Tsai et al. 2001a; Tsai et al. 2001b; Huang et al. 2001; Tsai et al. 2003)等。最近則有研究使用由 MetOne 公司所開發之活性炭蜂巢式固氣分離器(activated carbon honeycomb denuder)來同時吸附氣態有機碳(organic carbon, OC)以及硝酸氣體(Cheng et al. 2012)。但該研究並未提供此固氣分離器吸附其他無機氣體如氨氣的數據。

然而，當固氣分離器放置於採樣濾紙上游端吸附干擾氣體避免正向干擾的同

時，會因為這些氣體被去除後破壞了原有大氣中微粒-氣體之間的平衡，進而造成採集在濾紙上半揮發性物質(semi-volatile material, SVM)產生更嚴重的揮發損失(Zhang and McMurry 1991; Vecchi et al. 2009)。這種由採樣過程中半揮發性物質揮發而造成的質量濃度損失即稱為負向干擾(negative artifact)。過去已有許多學者針對採樣負向干擾進行研究。Grover et al. (2005)於夏天在加州進行 PM_{2.5} 採樣比對，發現 FRM 採樣器所採集到 PM_{2.5} 質量濃度較 FDMS 的測值低估了 32%，原因為半揮發性物質在 FRM 採樣器上的損失所造成(圖 2.4 所示)。Chow et al. (2008)回顧了過去許多的大氣採樣文獻，指出 PM_{2.5} FRM 採樣器易低估 PM_{2.5} 質量濃度，低估量約在 10 到 40% 之間，且當大氣中硝酸銨及半揮發性物質含量越多低估量越大。解決此問題之方法是在採樣濾紙後方，放置一片或多片具有特殊氣體吸附性質或是經由化學處理過後之背襯濾紙，來吸附這些由被採集在前方濾紙上之 SVM 所揮發出的氣體。例如，尼龍濾紙可用來吸附半揮發性無機物質(semi-volatile inorganic material, SVIM)如 HCl 和 HNO₃，而 NH₃ 則可利用塗敷檸檬酸之玻璃纖維濾紙加以吸附(Tsai and Perng 1998)。

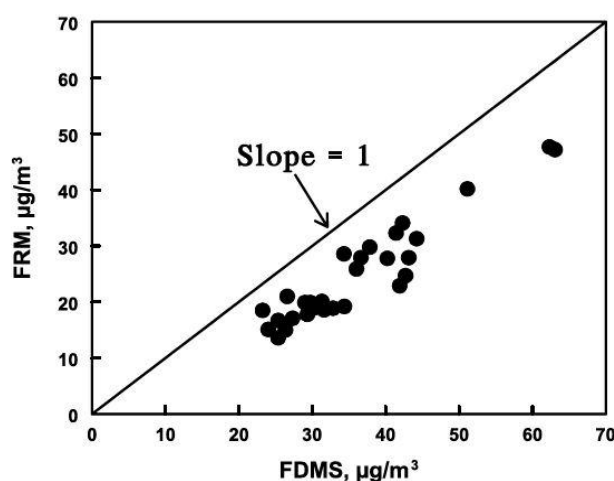


圖 2.4 FDMS 和 FRM 採樣器的 PM_{2.5} 採樣的比對結果(Grover et al. 2005)。

半揮發性微粒於採樣過程中的損失程度會受到許多因子的影響。例如，Cheng and Tsai (1997)發現微粒的濃度對於 NH_4NO_3 的揮發損失有相當程度的影響。微粒的損失程度在微粒濃度低時較大，但隨著收集在濾紙上之微粒的增加，微粒損失率也會隨之下降。Zhang and McMurry (1991)所提出之微粒揮發理論模式則顯示，微粒揮發的程度會受到採樣氣流通過濾紙所產生之壓差以及半揮發性物種之氣體和微粒濃度的平衡比值所影響。而環境的溫濕度亦會對微粒的揮發產生影響。當環境溫度越高、濕度越低，半揮發性物質的揮發量會越顯著(Yu et al. 2005)。此外，也有學者探討濾紙面速度(filter face velocity, V_f)和微粒揮發程度之間的關係(Ashbaugh and Eldred 2004)。該研究針對了美國的加州酸沉降監測計畫(California Acid Deposition Monitoring Program, CADMP, V_f : 23.8 cm/s)以及環境視野保護監測機構(Interagency Monitoring of Protected Visual Environments, V_f : 100 cm/s)之採樣器的量測結果加以評估，並做出了濾紙過濾速度對 NH_4NO_3 微粒揮發程度無顯著影響之結論。然而，由於 CADMP 及 IMPROVE 採樣器並未並列同時進行採樣，使得兩者之間微粒揮發損失的差異未被發現，因此本研究也認為此議題仍待進一步的評估。

除了採樣過程之外，濾紙在採樣結束後之後續貯存或調理過程中也可能會造成採集在濾紙上之 SVM 或水分的揮發而產生負向干擾(Vecchi et al. 2009)。Witz et al. (1990)將以高流量 PM_{10} 採樣器所採集之石英濾紙 PM_{10} 樣本貯存於室溫及並暴露於實驗室內的空氣中一個星期，發現樣本中的 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- 的損失量分別為 51、19 及 65 %。Tsai and Perng (1998)將相同種類之樣本於 20 ± 3 °C 及 40 ± 5 % RH 的環境之下調理 24-h 後，發現 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- 的損失量分別為 8、5 及 6 %。因此，目前市面上常用之 $\text{PM}_{2.5}$ 濾紙採樣器所採集下來之鐵氟龍濾紙樣本於後續調理過程中微粒揮發的情況也值得本研究加以評估。

三、研究方法

3.1 採樣方法與監測儀器之介紹

由前節所回顧的文獻可知，FDMS 為一部可修正採樣干擾的即時量測系統(如圖 3.1 所示)，其主要原理為採樣氣流在進入系統前會先通過 PM₁₀ 分徑器去除微粒氣動直徑 10 μ m 以上的微粒，再經由虛擬衝擊器將微粒分為細微粒流(Fine flow)與粗微粒流(Coarse flow)，再分別通過擴散乾燥器(nafion dryers)將氣流的相對濕度降至 10 % 以下。除濕後的氣流會經由分向閥(switching valve)每 6 分鐘在基線流(base flow)與參考流(reference flow)之間做切換。在基線流中，微粒直接收集在 TEOM 內的 TX-40 濾紙上，並測其質量。而在參考流中，氣流會通過一個維持在 4 $^{\circ}$ C 的石英濾紙，並過濾包含半揮發性物質的所有微粒。過濾後無微粒 (particle-free) 之氣體再被導入 TEOM 中，淨洗(purge)這些在前一個基線流中被收集在 TX-40 濾紙上的微粒，而 TEOM 在此時所測得的微粒質量也可能因 SVM 的揮發而減輕或因微粒吸附干擾氣體而增加。因此，利用參考流的變化量對基線流的量測結果做修正，即可測得正確的質量濃度。表 3.1 為 FDMS-TEOM 儀器操作參數。

表 3.1 FDMS-TEOM 儀器操作參數。

採樣操作流量(L/min)	總採樣流量	16.7
	PM _{2.5} 採樣流量	3
	PM _{10-2.5} 採樣流量	1.67
	分流流量	12.0
溫度 ($^{\circ}$ C)	採樣氣流溫度	-40 ~ 60 (30)
	儀器操作環境溫度	8 ~ 25
量測範圍(μ g/m ³)	質量濃度量測範圍	0 - 1,000,000 μ g/m ³ (1 g/m ³)
	儀器偵測極限	精確度： \pm 2.0 (1-hour) ; \pm 1.0 (24-hour)
質量量測準確度(%)		\pm 0.75

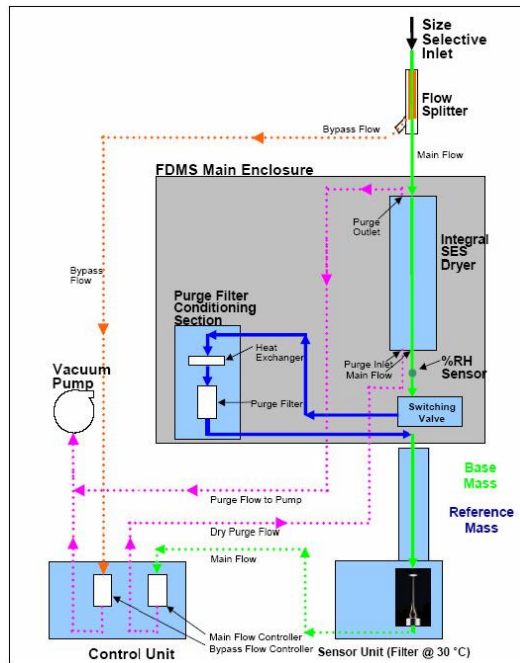


圖 3.1 FDMS-TEOM 示意圖。

Dichot 及 WINS 的操作流量均為 16.7 L/min 且均使用 PM₁₀ 採樣進口來去除粒徑大於 10 μm 之微粒。至於 PM_{2.5} 分徑器，前者係使用虛擬衝擊器而後者則是使用衝擊基質浸泡在真空油中之衝擊杯(impaction well)。過去的研究顯示，當衝擊器的衝擊表面負荷微粒後，衝擊器的截取直徑會下降(Tsai and Cheng 1995; Vanderpool et al. 2001)，因此本研究在每次採樣前均會清理 WINS 的衝擊表面，以避免任何採樣誤差發生。WINS 及 Dichot 所使用的濾紙分別為直徑為 47 mm (Teflo R2PL047, Pall Corp., New York, USA)及 37 mm (Teflo R2PL037, Pall Corp., New York, USA)的鐵氟龍濾紙。

多濾紙 PM₁₀-PM_{2.5} 採樣器(multi-filter PM₁₀-PM_{2.5} sampler, MFPPS , Liu et al. 2011)配有主動式流量控制系統，可使採樣體積流率不受環境溫壓的改變，維持總流量在 33.4 L/min。MFPPS 的構造如圖 3.2 所示，當微粒進入採樣器後會先通過一個 PM₁₀ 衝擊器去除粒徑大於 10 μm 的微粒，通過衝擊器之後的主氣流會再被分成兩道 16.7 L/min 的氣流，一道直接進入 4 個 PM₁₀ 濾紙匣，另一道則是先通過 PM_{2.5} 衝擊器再由其下方 4 個濾紙匣採集 PM_{2.5} 樣本。MFPPS 最大特點為僅利用兩部質量流量控制器即可將 8 個頻道的流量穩定地維持在 4.17 L/min，其方

法為在各個濾紙匣下游端裝上針閥，將各個頻道的壓損略為提高，使得原本因各個頻道的濾紙壓損不同而造成的流量不均勻問題可以獲得解決。

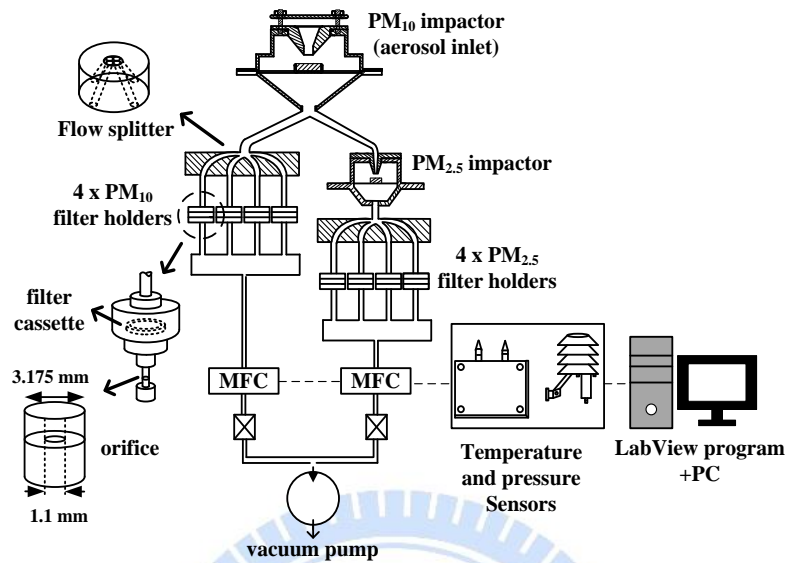


圖 3.2 MFPPS 示意圖(Liu et al. 2011)。

MFPPS 各頻道的配置與分析方法如表 3.2 所示。實驗配置 A 是用於評估採樣過程及濾紙後續調理過程中無機鹽類的揮發情形，其中頻道 1 使用鐵氟龍濾紙 (Teflo R2PL037, Pall Corp., New York, USA) 進行採樣，而採樣結束濾紙會置於恆溫濕箱進行 24 h 的調理後再秤重分析，代號 $PM_{2.5,MT1}$ (M: MFPPS; T: 鐵氟龍濾紙; 1: 調理 1 天)。頻道 2 則使用多孔金屬片固氣分離器 (Porous metal denuder, PMD)。PMD 進口端會依序放置塗敷 1% 碳酸鈉及 1% 甘油的多孔金屬片和塗敷 1% 檸檬酸及 1% 甲醇的多孔金屬片，分別用來吸附氣流中的酸性及鹼性氣體，以防止氣體和後方鐵氟龍濾紙 (37 mm) 採集的微粒反應而產生的正向干擾 (positive artifact)。而在鐵氟龍濾紙的後方則會分別放置一張尼龍濾紙及一張塗敷 1% 檸檬酸及 1% 甲醇的玻璃纖維濾紙，用來吸附由鐵氟龍濾紙上收集之微粒所揮發出的酸性及鹼性氣體，以修正負向干擾 (negative artifact)。頻道 3 使用鐵氟龍濾紙進行採樣，並於採樣結束後立即萃取分析，代號 $PM_{2.5,MT0}$ (M: MFPPS; T: 鐵氟龍濾紙; 1: 調理 0 天)。頻道 4 同樣使用鐵氟龍濾紙進行採樣，而採樣結束後濾紙會置於恆溫濕箱進行 24、48、72、96 及 120 h 的連續調理秤重，並於 120

h 後萃取分析，代號 PM_{2.5,MT5} (M: MFPPS; T: 鐵氟龍濾紙; 1: 調理 5 天)。

當採樣頻道改為配置 B 時，除了頻道 1 之外其他所有頻道均替換為 PMD，此時所採集的樣本則是用來評估濾紙過濾速度對微粒揮發程度的影響。這些 PMD 均使用相同的操作流量(4.17 L/min)但不同的過濾速度(V_f)。其中裝載在頻道 2 之 PMD 的 V_f 維持在原本的 10 cm/s (有效濾紙直徑: 29.8 mm)。而裝載在頻道 3 (PMD_W)及頻道 4 (PMD_D)的 PMD，本研究會在其鐵氟龍濾紙上方覆蓋一片中心開孔之直徑分別為 20 及 15.7 mm 的圓形塑膠片，使其過濾速度和 WINS 及 Dichot 相等，分別為 22 及 36 cm/s。

表 3.2 MFPPS PM_{2.5} 各頻道設定及分析方法。

頻道	配置種類	頻道設定	樣本分析方式	代號
1	A ^a , B ^b	Teflon filter	置於恆溫濕箱內進行 24 h 調理，秤重之後再進行化學分析。	PM _{2.5,MT1}
2	A, B	PMD (V_f : 10 cm/s)	採樣後直接進行萃取及化學分析。	Teflon filter: PM _{2.5,MdT} Nylon filter: PM _{2.5,MdN} Glass fiber filter: PM _{2.5,MdG}
3	A	Teflon filter	採樣後直接進行萃取及化學分析。	PM _{2.5,MT0}
	B	PMD (V_f : 22 cm/s)	採樣後直接進行萃取及化學分析。	-
4	A	Teflon filter	置於恆溫濕箱內進行連續 24 h 調理秤重，並於 120 h 後進行萃取分析。	PM _{2.5,MT5}
	B	PMD (V_f : 36 cm/s)	採樣後直接進行萃取及化學分析。	-

^a: 配置 A 是用於評估在採樣過程及濾紙後續調理過程中無機鹽類的揮發情形。

^b: 配置 B 是用於評估濾紙過濾速度對樣本上微粒揮發程度的影響。

3.2 濾紙及 PMD 樣本分析

在採樣完畢後，濾紙會置入一個環境相對濕度控制在 $35 \pm 2\%$ 且溫度控制在 $21 \pm 1^\circ\text{C}$ 的溫濕度調節箱中進行 24 h 的調理，之後再移至秤重室利用微量天平 (Model CP2P-F, Sartorius, Germany) 對濾紙進行秤重。秤重室的溫度控制在 $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ，濕度則介於 30-40%，同時秤重過程也會利用靜電消除器 (Model CSD-0911, MEISEI, Japan) 將濾紙本身所帶的靜電電荷消除，使秤重結果更穩定。每片濾紙的秤重程序至少重複 5 次，量測的精確度標準為 $\pm 2 \mu\text{g}$ 。秤重後鐵氟龍濾紙會先

萃取，再由離子層析儀(ion chromatograph, IC, Model DX-120, Dionex Corp, Sunnyvale, CA)分析萃取液中的離子成分包括 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 離子成分。

當採樣頻道為配置 A 時，頻道 1 的鐵氟龍濾紙置於恆溫濕箱內進行 24 h 的調理秤重後，直接放入血清瓶中並加入 30 mL 的超純水，輔以超音波震盪萃取 60 分鐘，再以離子層析儀對萃取液進行分析。頻道 2 之 PMD 內的兩片多孔金屬片於採樣後立即放入低壓血清瓶中並加入 15 mL 超純水，利用低壓真空抽氣(0.2 atm) 輔以超音波震盪萃取 30 分鐘，再以離子層析儀對萃取液進行分析，而後方的鐵氟龍濾紙、尼龍濾紙及玻璃纖維濾紙於採樣後直接進行萃取分析(萃取及分析方式同頻道 1)。頻道 3 的鐵氟龍濾紙於採樣結束後立即萃取分析(萃取及分析方式同頻道 1)。頻道 4 的鐵氟龍濾紙則置於恆溫濕箱內進行連續 24-h 的調理秤重，並在 120 小時後秤重萃取分析(萃取及分析方式同頻道 1)。

當採樣頻道為配置 B 時，頻道 1 的鐵氟龍濾紙置於恆溫濕箱內進行 24-h 調理秤重後，直接放入血清瓶中並加入 30 mL 的超純水，輔以超音波震盪萃取 60 分鐘，再以離子層析儀對萃取液進行分析。頻道 2 之 PMD 內的兩片多孔金屬片於採樣後立即放入低壓血清瓶中並加入 15 mL 超純水，利用低壓真空抽氣(0.2 atm) 輔以超音波震盪萃取 30 分鐘，再以離子層析儀對萃取液進行分析，而後方的鐵氟龍濾紙、尼龍濾紙及玻璃纖維濾紙於同樣採樣後直接放入血清瓶中並加入 30 mL 的超純水，輔以超音波震盪萃取 60 分鐘，再以離子層析儀對萃取液進行分析。頻道 3 及頻道 4 之 PMD 分析及萃取方式同頻道 2 的 PMD。

四、研究結果與討論

4.1 手動採樣器之 PM_{2.5} 量測結果比對

為了確保 MFPPS 可以準確的量測 PM_{2.5} 濃度，且採集的樣本可用於後續採樣干擾之相關研究，本研究將 MFPPS (PM_{2.5,MT1}，MFPPS 所採集到之鐵氟龍濾紙樣本經調理 1 天後之秤重結果)和符合 FRM 標準的 WINS 採樣器(PM_{2.5,W})及 Dichot (PM_{2.5,D})所測得之 PM_{2.5} 質量濃度進行比對。如圖 4.1 所示，PM_{2.5,MT1} 和 PM_{2.5,W} 及 PM_{2.5,D} 的比對結果相當接近，之間的相對誤差值分別為 2.8 ± 5.1 及 $2.6 \pm 6.6\%$ ，且均有良好的線性相關，其線性相關係數(R^2)分別為 0.98 及 0.99。

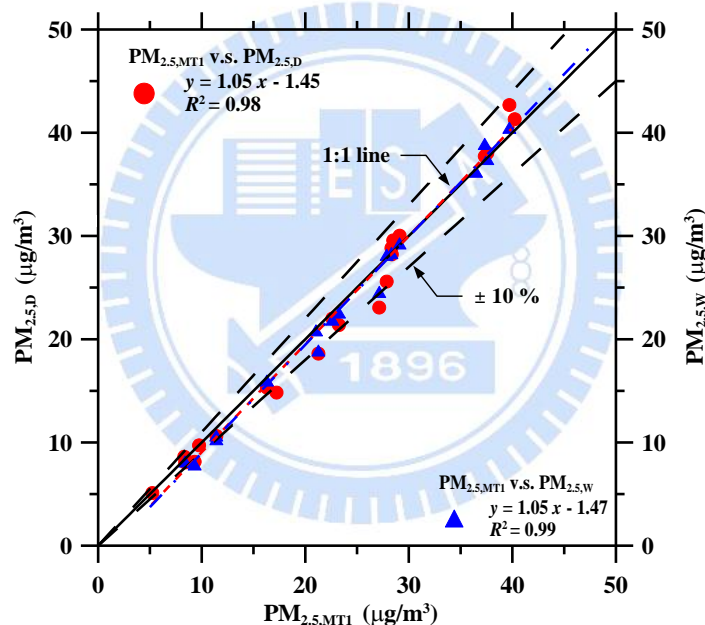


圖 4.1 MFPPS 與 Dichot(樣本數：21)、WINS(樣本數：17)測得之 PM_{2.5} 質量濃度的比對。

4.2 採樣地點之氣膠特性

圖 4.2 為各個採樣日 MFPPS 所測得殘留在鐵氟龍濾紙上的非揮發性無機物 ($C_{\text{ion},MT1}$ ，MFPPS 所採集之鐵氟龍濾紙樣本經 1 天調理後，濾紙上的無機物種濃度，濃度範圍: $3.6 - 28.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、非揮發性其他物種(由 $\text{PM}_{2.5,MT1}$ 減去 $C_{\text{ion},MT1}$ 而得，濃度範圍: $1.6 - 20.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)的濃度，以及在採樣過程中所揮發之無機鹽類濃度($C_{\text{ion},Md(N+G)}$)，裝於 MFPPS 上之 PMD 內的背襯尼龍及玻璃纖維濾紙上的無機物

種濃度，濃度範圍：1.1 - 6.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。FDMS-TEOM 的測值包含所有非揮發性及半揮發性物質的 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度結果($\text{PM}_{2.5,\text{F(b-r)}}$)，經過參考流修正過後之基線流濃度，濃度範圍：9.0 - 43.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)也繪於該圖上供比對。由該圖可看出本研究採樣地點的微粒主要成分為無機鹽類， $C_{\text{ion,MT1}}$ 與 $C_{\text{ion,Md(N+G)}}$ 在 MFPPS 所測得之修正 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度($\text{PM}_{2.5,\text{Mcorr}}$ ，濃度範圍：8.1 - 46.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)中各占 $47.5 \pm 10.7\%$ 及 $16.8 \pm 8\%$ ，兩者加總後占 $\text{PM}_{2.5,\text{Mcorr}}$ 的比例平均高達 $67.9 \pm 13.1\%$ 。其中 $\text{PM}_{2.5,\text{Mcorr}}$ 為 MFPPS 所測得之 $\text{PM}_{2.5,\text{MT1}}$ 濃度經由裝在其中一頻道之 PMD 所測得之半揮發性無機鹽類 (Semi-volatile inorganic material, SVIM) 的修正結果，是由 $\text{PM}_{2.5,\text{MT1}}$ 加上 $C_{\text{ion,Md(N+G)}}$ 而得。而 $C_{\text{ion,MT1}}$ 與 $C_{\text{ion,Md(N+G)}}$ 各水溶性離子濃度及在 $\text{PM}_{2.5,\text{Mcorr}}$ 中所占的比例如表 4.1 所示，可發現在 $C_{\text{ion,MT1}}$ 中 SO_4^{2-} 占 $\text{PM}_{2.5,\text{Mcorr}}$ 的比例最高，約 $32.34 \pm 7.77\%$ ，其次是 NH_4^+ 及 NO_3^- ，各占 $8.91 \pm 2.5\%$ 及 $1.87 \pm 1.18\%$ 。而採樣過程中的揮發掉成分主要為 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- ，分別占 $\text{PM}_{2.5,\text{Mcorr}}$ 約 $9.37 \pm 6.4\%$ 、 $5.42 \pm 3.83\%$ 及 $2.02 \pm 1.39\%$ 。其中， $C_{\text{ion,Md(N+G)}}$ 中的 NO_3^- 可能存在於由 HNO_3 或前驅物和海鹽反應所生成的 NaNO_3 及 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 微粒中 (Padgett et al. 2001)，但大部份的環境氣膠監測站均假設 NO_3^- 主要來自於 NH_4NO_3 ，而 Cl^- 主要由 NH_4Cl 的揮發或 Cl 微粒和強酸作用產生的 HCl 所貢獻 (Tsai and Perng, 1998)。另外，分析 $C_{\text{ion,Md(N+G)}}$ 的 NH_4^+ 離子可發現其莫爾濃度足以中和樣本中的 NO_3^- 及 Cl^- 離子，因此可以推測尼龍濾紙與玻璃纖維濾紙上採集到的半揮發性無機鹽類主要是由鐵氟龍濾紙上的 NH_4NO_3 及 NH_4Cl 微粒揮發所貢獻。

另一方面，從圖 4.2 亦可發現修正採樣過程無機鹽的揮發後， $\text{PM}_{2.5,\text{Mcorr}}$ 和 $\text{PM}_{2.5,\text{F(b-r)}}$ 相當接近，兩者間的平均相對誤差約 $5.0 \pm 6.5\%$ 。非揮發性其他物種包括有機碳 (organic carbon, OC)、元素碳 (element carbon, EC) 及金屬元素等，其中有機碳的揮發亦會產生採樣干擾，而在本研究中有機物質的揮發 (Semi-volatile organic material, SVOM) 對於 $\text{PM}_{2.5}$ 量測準確度之影響較不明顯，故本研究僅針對 SVIM 的採樣干擾做後續探討。

表 4.1 $C_{ion,MT1}$ 與 $C_{ion,Md(N+G)}$ 各水溶性離子濃度及占 $PM_{2.5,Mcorr}$ ($26.33 \pm 2.61 \mu g/m^3$) 的比例(樣本數: 26)。

$C_{ion,MT1}$	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
	0.04 ± 0.04^a	0.12 ± 0.14	0.03 ± 0.08	0.46 ± 0.35	8.88 ± 4.85
	$0.16 \pm 0.21\%^b$	$0.51 \pm 0.51\%$	$0.09 \pm 0.23\%$	$1.87 \pm 1.18\%$	$32.34 \pm 7.77\%$
	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
	0.38 ± 0.2	2.48 ± 1.35	0.27 ± 0.19	0.09 ± 0.05	0.14 ± 0.11
	$1.68 \pm 1.25\%$	$8.91 \pm 2.5\%$	$0.95 \pm 0.44\%$	$0.36 \pm 0.19\%$	$0.55 \pm 0.38\%$
$C_{ion,Md(N+G)}$	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
	-	0.44 ± 0.27	-	1.52 ± 1.26	-
	-	$2.02 \pm 1.39\%$	-	$5.42 \pm 3.83\%$	-
	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
	-	1.96 ± 0.83	-	-	-
	$9.37 \pm 6.4\%$	-	-	-	

^a:水溶性離子的濃度($\mu g/m^3$)。

^b:水溶性離子占 $PM_{2.5,Mcorr}$ 的比例(%)。

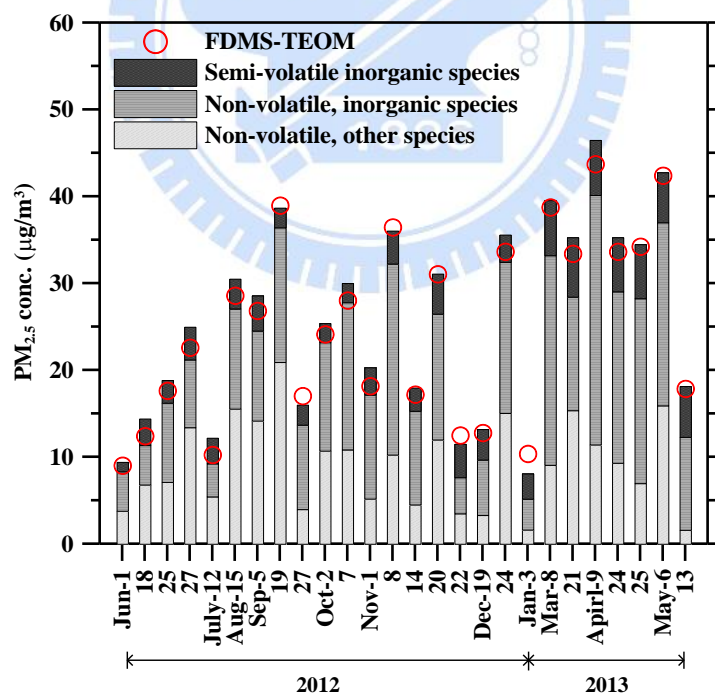


圖 4.2 MFPPS 測得的半揮發性無機物、非揮發性無機物與非揮發性其它物種占 $PM_{2.5}$ 質量濃度的比例圖(樣本數: 26)。

4.3 採樣過程中產生之干擾

圖 4.3 為經固氣分離器後(denuded)之鐵氟龍濾紙上所測得之離子濃度 ($C_{ion,MdT}$ ，PMD 內之鐵氟龍濾紙上所測得之離子濃度)和未經固氣分離器(non-denuded)之鐵氟龍濾紙上所測得之離子濃度($C_{ion,MT0}$ ，MFPPS 採集之鐵氟龍濾紙樣本於採樣後立即萃取分析而得知離子濃度)及由 $C_{ion,MdT}$ 加上 $C_{ion,Md(N+G)}$ 所算出之實際離子濃度($C_{ion,actual}$)的比對結果。結果顯示，僅 NO_3^- 的 $C_{ion,MT0}$ 高於 $C_{ion,MdT}$ ，平均高出 $31.8 \pm 51.4\%$ ，而其他三種無機鹽類的 $C_{ion,MT0}$ 及 $C_{ion,MdT}$ 濃度均相當接近，兩者間的平均誤差均小於 6.5% (如圖 4.3 的空心符號所示)。此結果表示在該採樣點僅有 NO_3^- 對 non-denuded 鐵氟龍濾紙樣本會產生較顯著之正向干擾，而此正向干擾在 $PM_{2.5,Mcorr}$ 及實際 NO_3^- 濃度中占的比例分別為 $0.5 \pm 0.7\%$ 及 $11.0 \pm 23.2\%$ 。另外由結果也可看出對於 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- 而言，三者之 $C_{ion,actual}$ 濃度均顯著高於 $C_{ion,MdT}$ 濃度，顯示此三種無機鹽類在採樣過程中有嚴重的揮發損失。由於 SO_4^{2-} 為非揮發物種，因此其在此兩種濃度中之間的誤差並不顯著。採樣過程揮發掉的 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- 濃度平均占 $PM_{2.5,Mcorr}$ 的比例分別為 9.5 ± 6.2 、 5.4 ± 3.7 及 $2.0 \pm 1.3\%$ ，而在各自 $C_{ion,actual}$ 濃度所占的比例則分別為 46.4 ± 19.2 、 66.9 ± 18.5 及 $74.4 \pm 14.0\%$ 。將這些揮發的濃度加總後可算出採樣過程中的總無機鹽類揮發濃度約在 $PM_{2.5,Mcorr}$ 中所占比例平均為 $16.8 \pm 8.0\%$ 。另外，分析這些數據也可發現揮發掉之 Cl^- 濃度和實際 Cl^- 離子濃度的比值約為發掉之 NO_3^- 濃度和實際 NO_3^- 離子濃度的比值的 1.25 倍，這是由於 NH_4Cl 相較於 NH_4NO_3 具有較大之解離常數(Seinfeld 1986; Harrison et al. 1990)以及 HCl 相較於 HNO_3 具有較大的擴散係數所致。

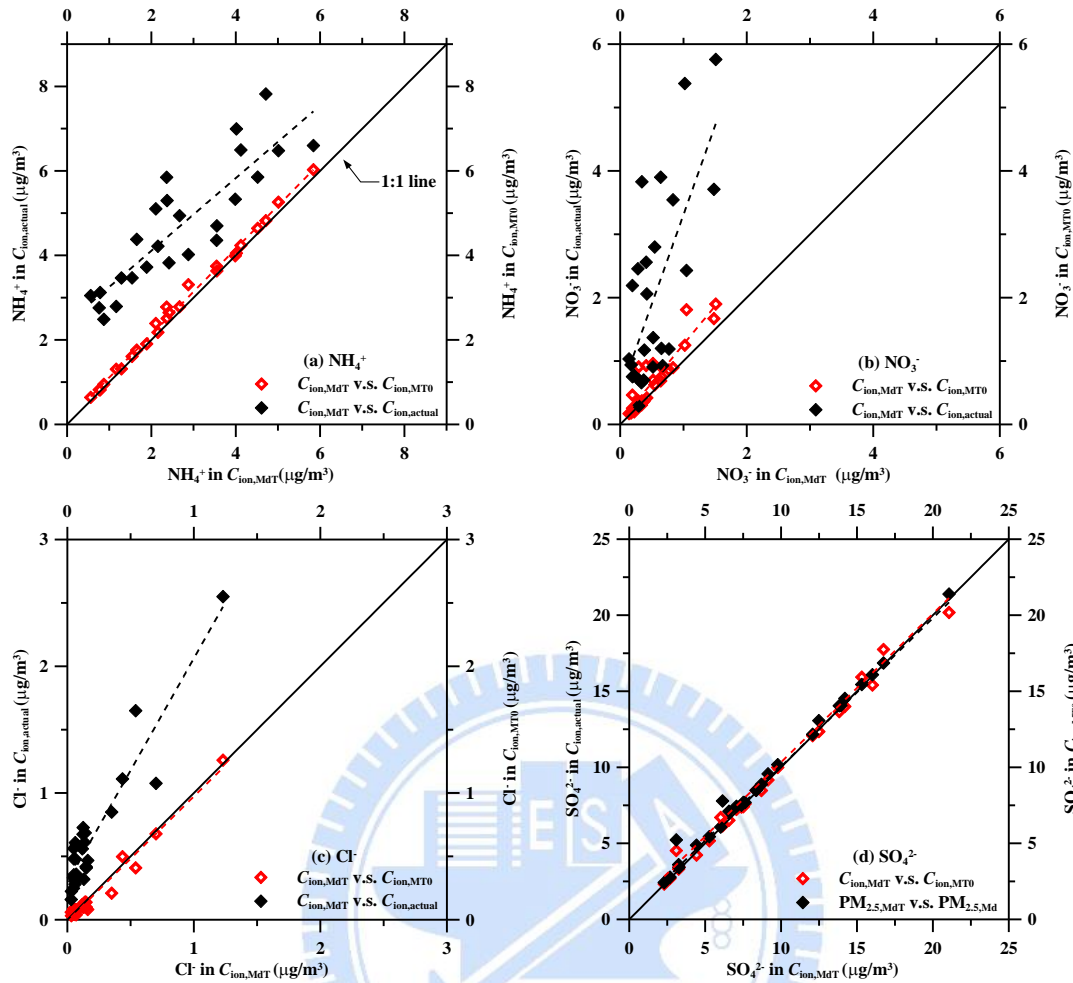


圖 4.3 經固氣分離器後鐵氟龍濾紙所測得之離子濃度($C_{ion,MdT}$)與未經固氣分離器後鐵氟龍濾紙所測得之離子濃度($C_{ion,MT0}$)及實際離子濃度($C_{ion,actual}$)的比對情形 (樣本數：26)。(a) NH_4^+ (b) NO_3^- (c) Cl^- (d) SO_4^{2-} 。

4.4 濾紙調理過程中造成的揮發損失

除了採樣過程半揮發性物質的揮發會對 $PM_{2.5}$ 濃度產生負向干擾外，採樣後濾紙的調理過程中也可能因微粒或水分的揮發對 $PM_{2.5}$ 濃度產生負向干擾 (Vecchi et al. 2009)。因此，為了評估 $PM_{2.5}$ 濃度於調理過程中的揮發損失，本研究將 MFPPS 頻道 3 所採集下來之鐵氟龍濾紙樣本在經過 24、48、72、96 及 120 小時的調理後各別進行一次秤重分析，結果如圖 4.4 所示。圖中 y 軸的質量揮發比率是由揮發的 $PM_{2.5}$ 質量濃度除上 $PM_{2.5,Mcarr}$ 所算出。另外，本研究也利用微小粉末分散器將非揮發性的二氧化鈦 (AERODISP® P25, Degussa, Germany) 以及三氧化二鋁 (QF-Al-8000, Sipernat, Japan) 粉體加以分散並用鐵氟龍濾紙採集，此非揮

發性樣本同時也跟著上述 $PM_{2.5}$ 樣本在不同調理天數後進行秤重，結果也繪於圖中做為對照組。由於鐵氟龍濾紙樣本在秤重前必須經過至少 24 小時的調理過程，因此本研究以計算採樣後立即萃取分析以及樣本經過 24 小時調理過後再萃取分析兩者之間離子濃度的差異，來評估濾紙在採樣結束後 24 小時內的揮發損失量，而計算出的損失量平均占 $PM_{2.5, M_{corr}}$ 約 $3.5 \pm 1.8\%$ (詳細的結果將會在下一段落作探討)。當濾紙調理時間超過 24 小時，揮發的 $PM_{2.5}$ 濃度將由調理 24 小時和其他調理時間之秤重結果間的差異加以估算之。結果顯示，樣本經過 48、72、96 及 120 小時之後， $PM_{2.5, M_{corr}}$ 濃度會再分別降低 5.1 ± 1.7 、 6.2 ± 2.5 、 7.4 ± 3.3 及 $8.5 \pm 3.2\%$ 。

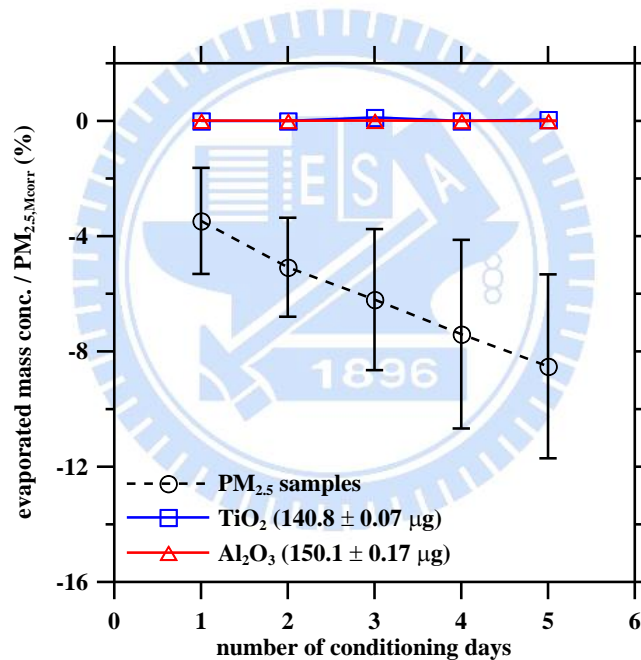


圖 4.4 調理過程揮發之 $PM_{2.5}$ 占 $PM_{2.5, M_{corr}}$ 比率和濾紙調理天數間之關係(樣本數：20)。

圖 4.5 為濾紙樣本經過 24 及 120 小時調理後再萃取所分析出的無機鹽類濃度。由圖可看出除了非揮發性的 SO_4^{2-} 之外，其他三種無機鹽類在調理過程中均可發現有揮發損失的情況。結果顯示，濾紙再分別調理 24 及 120 小時之後，各個離子的揮發濃度占 $C_{ion, actual}$ 的比例分別為， NH_4^+ ： -3.4 ± 4.0 及 $-7.0 \pm 6.8\%$ 、 NO_3^- ： -21.3 ± 53.5 及 $-31.2 \pm 63.3\%$ 和 Cl^- ： -5.1 ± 6.7 及 $-5.6 \pm 4.8\%$ 。將這些揮發

的離子濃度加總後，可算出經過 24 及 120 小時的調理過程後，總無機鹽類的揮發量會分別占 $PM_{2.5, M_{corr}}$ 的比例分別為 3.5 ± 1.8 及 5.6 ± 5.3 %。比對濾紙調理 120 小時之後 $PM_{2.5}$ 質量及離子濃度揮發的結果也可發現，總離子揮發量占 $PM_{2.5, M_{corr}}$ 的比例 (5.6 ± 5.3 %) 略低於總 $PM_{2.5}$ 濃度揮發量在 $PM_{2.5, M_{corr}}$ 中所占的比例 (8.5 ± 3.2 %)，顯示除了揮發性的無機鹽類之外，濾紙在調理過程中尚有其他半揮發性物質如 SVOM 或是殘存在微粒之中的水分揮發的情況。經由計算濾紙調理 120 小時之後總離子揮發量及總 $PM_{2.5}$ 濃度揮發量之間的差異，本研究估算出此揮發損失約為 3.7 ± 3.0 %。

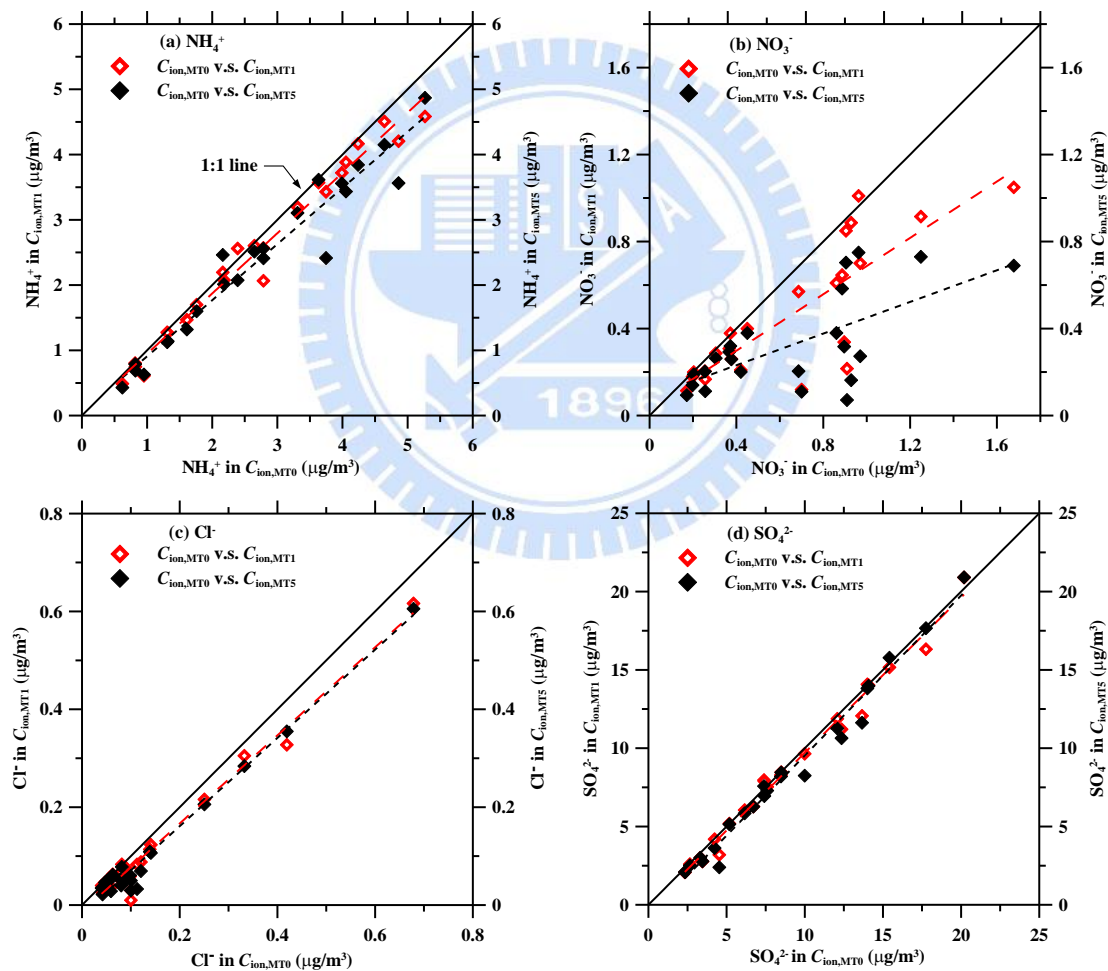


圖 4.5 採樣後立即進行萃取分析所測得之無機鹽類濃度($C_{ion,MT0}$)和濾紙分別經由 24 ($C_{ion,MT1}$)及 120 小時 ($C_{ion,MT5}$)調理後再進行萃取分析之無機鹽類濃度的比對 (樣本數: 20)。(a) NH_4^+ (b) NO_3^- (c) Cl^- (d) SO_4^{2-} 。

4.5 濾紙面速度以及微粒負荷量對揮發損失的影響

圖 4.6(a)為具有不同面速度之 PMD 所測得在採樣過程中的揮發離子濃度 ($PM_{2.5, Md(N+G)}$)的結果。由圖可看出 PMD 內之鐵氟龍濾紙上的微粒揮發量會隨著 V_f 的增加而增加，其中 PMD_W ($V_f = 20$ cm/s)及 PMD_D ($V_f = 36$ cm/s)所測得的揮發離子濃度會分別較 PMD ($V_f = 10$ cm/s)所測得的濃度平均高出 16.3 ± 10.5 及 33.4 ± 11.7 %。為了進一步驗證不同 PMD 之間的量測精確度，本研究也比對了三個 PMD 所測得之 $C_{ion, actual}$ 濃度，如圖 4.6(b)所示。由圖可看出三個 PMD 在六次的測試中所測得之 $C_{ion, actual}$ 濃度均相當接近，變異數分析(ANOVA test)的結果也顯示六次的測試中，三組 PMD 的 $C_{ion, actual}$ 測值並無顯著差異($p > 0.05$)。由此結果也可看出不同 PMD 之背襯濾紙上所測得的離子濃度差異確實是由前方鐵氟龍濾紙上不同程度的微粒揮發量所造成，而非量測上的誤差。

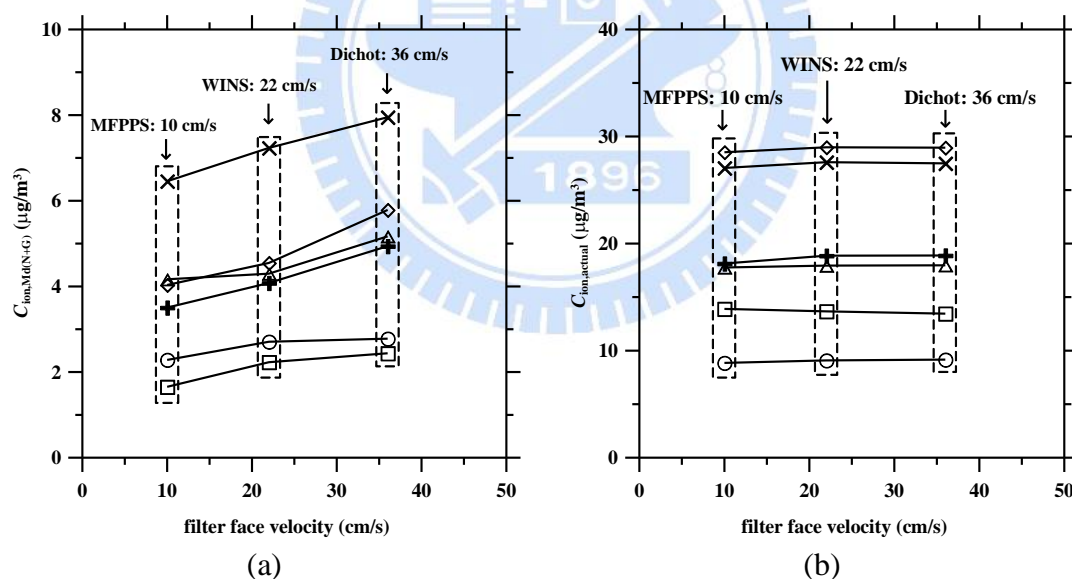


圖 4.6 濾紙過濾速度和 PMD 所測得之(a)採樣過程中無機鹽類揮發量及(b)總無機鹽類濃度間之關係(測試數: 6)。

而為了探討濾紙上微粒負荷量對揮發損失的影響，本研究也將圖 4.2 的採樣數據重新繪製成 $C_{ion, Md(N+G)}$ 占 $PM_{2.5, M_{corr}}$ 之比例和 $PM_{2.5, MT1}$ 之間的關係圖，如圖 4.7 所示。結果顯示，此揮發比例介於 5.8 至 36.0 % 之間(平均值: 16.9 ± 8.0 %)，且可明顯看出此比例有隨著 $PM_{2.5, MT1}$ 降低而增加的趨勢。造成此現象之原因為

當 PM_{2.5} 質量濃度低時，濾紙上所形成之微粒粉塵餅的厚度較薄，使微粒間有較大的質量傳輸雪耳伍德數(mass transfer Sherwood number, Sh)，進而造成更多的揮發損失。相反地，當 PM_{2.5} 質量濃度高時，濾紙上會形成較後的粉塵餅，此時的 Sh 較低，進而減緩微粒揮發率的提升(Cheng and Tsai 1997)。

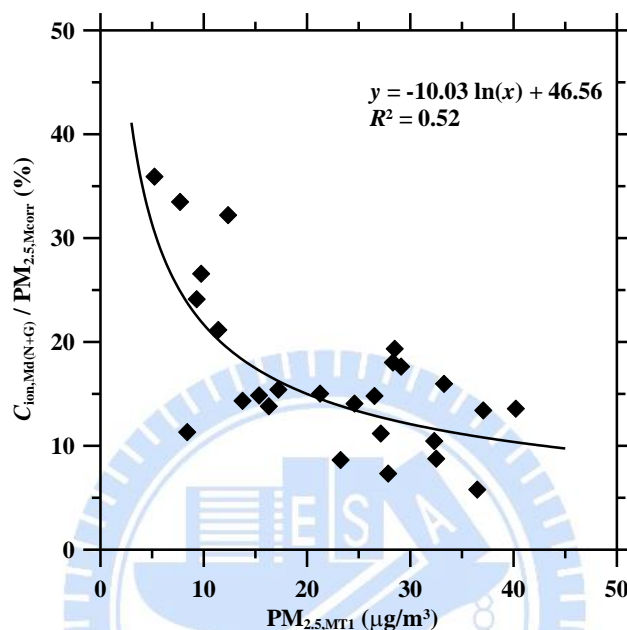


圖 4.7 PM_{2.5,MT1} 和採樣過程中揮發之 $C_{ion,Md(N+G)}$ 占 $PM_{2.5,Mcorr}$ 比率間之關係(樣本數: 26)。

4.6 環境溫度及濕度對揮發損失的影響

採樣過程的環境溫度及濕度亦會對半揮發性物質的揮發量產生影響。當採樣環境溫度越高及濕度越低時，半揮發性物質的揮發會越顯著，特別是 NH_4NO_3 在溫度大於 $20^{\circ}C$ 時會揮發形成 HNO_3 及 NH_3 氣體(Schaap et al. 2004; Yu et al. 2005; Zhu et al. 2007)。圖 4.8 為本研究探討環境溫度對半揮發性物質揮發量的影響，可發現隨著溫度上升，微粒的揮發量亦有上升的趨勢。圖 4.9 為探討濕度對微粒揮發量的影響，本研究發現微粒的揮發量並沒有因濕度的降低而有增加的趨勢，造成的原因主要為採樣地點的環境濕度(ave. $78.6 \pm 6.3\%$)高於 NH_4NO_3 的潮解點(deliquescent point, 62% at $25^{\circ}C$)，使得濕度對微粒的揮發影響並不顯著。

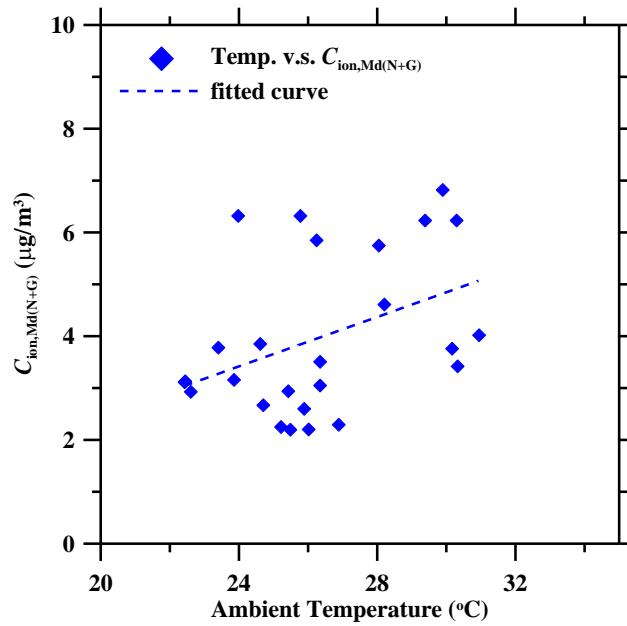


圖 4.8 環境溫度對揮發量($C_{ion,Md(N+G)}$)的影響 (樣本數: 26)。

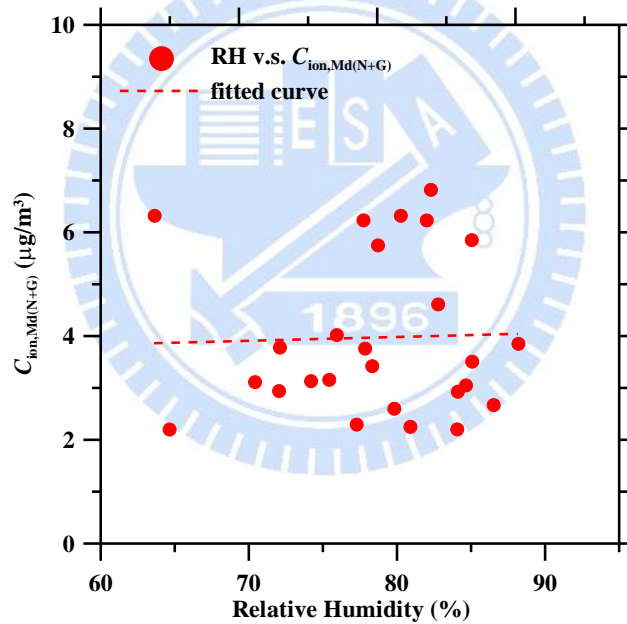


圖 4.9 環境濕度對揮發量($C_{ion,Md(N+G)}$)的影響(樣本數: 26)。

4.7 FDMS-TEOM 和手動採樣器所量測之 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度的比對

FDMS-TEOM 除了可提供修正 SVM 揮發損失的 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度 ($\text{PM}_{2.5,F(b-r)}$)，亦可提供未修正 SVM 揮發損失的 $\text{PM}_{2.5}$ 基線流質量濃度 ($\text{PM}_{2.5,Fb}$)。圖 4.10 為 FDMS-TEOM 基線流的 $\text{PM}_{2.5}$ 測值與 $\text{PM}_{2.5,W}$ 及 $\text{PM}_{2.5,D}$ 的比對結果，可發現 $\text{PM}_{2.5,Fb}$ 與 $\text{PM}_{2.5,W}$ 及 $\text{PM}_{2.5,D}$ 相當接近。而修正 SVM 揮發的 $\text{PM}_{2.5,F(b-r)}$ 和

PM_{2.5,W} 及 PM_{2.5,D} 的比對結果如圖 4.11 所示。由於上述採樣過程及濾紙調理過程所造成的 SVM 揮發損失, PM_{2.5,W} 及 PM_{2.5,D} 均低於 PM_{2.5,F(b-r)}。Grover et al. (2005) 於美國加州比對 FRM 採樣器和另一型號之 FDMS-TEOM (Model 8500, Rupprecht & Patashnick, Co., Inc.) 的量測結果, 也發現類似的情形。結果顯示, PM_{2.5,W} 及 PM_{2.5,D} 分別較 PM_{2.5,F(b-r)} 平均低了 16.6 ± 9.0 及 15.2 ± 10.6 %, 而 Grover et al. (2005) 利用 FRM 所測得之 PM_{2.5} 濃度則較其利用 FDMS-TEOM 所測得之結果平均低了 33.7 ± 9.1 %。造成本研究相較於 Grover et al. (2005) 具有較少的手動採樣低估值的原因, 推測為 FDMS-TEOM 型號、濾紙過濾速度及大氣中微粒特性的差異所致(Grover et al. 2005 中之採樣點的微粒成分可能具有較多 SVM)。而此議題也值得未來做進一步地探討。

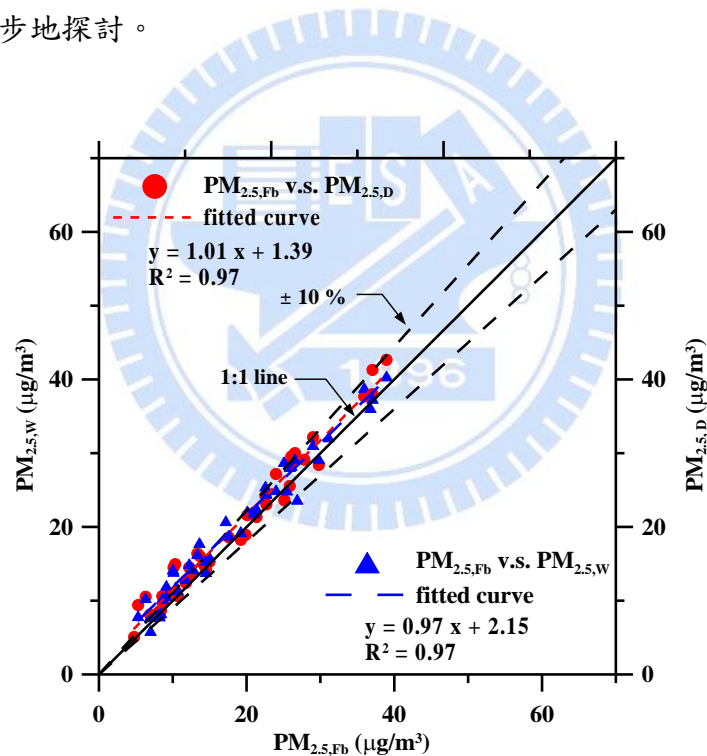


圖 4.10 FDMS-TEOM 基線流測值與 WINS(樣本數:44)及 Dichot(樣本數:44)的 PM_{2.5} 採樣結果之比對。

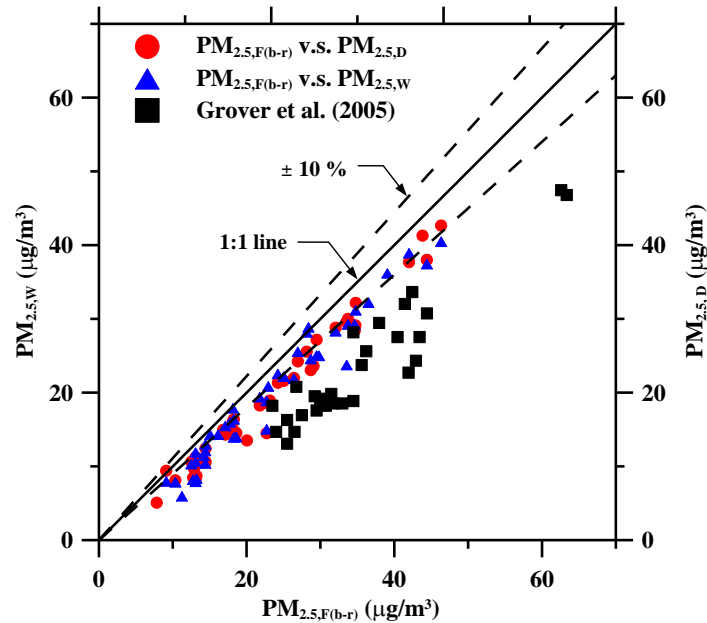


圖 4.11 FDMS-TEOM 修正採樣揮發的 $PM_{2.5}$ 測值和 WINS (樣本數: 44) 及 Dichot (樣本數: 44) 的 $PM_{2.5}$ 採樣結果之比對。

MFPPS 和 FDMS-TEOM 所測得之 $PM_{2.5}$ 濃度的比對結果則如圖 4.12 所示。結果顯示，和上述情況類似， $PM_{2.5,MT1}$ 也有低於 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 的情況，平均低了約 $12.5 \pm 8.8\%$ 。此低估量略低於 WINS ($16.6 \pm 9.0\%$) 及 Dichot ($15.2 \pm 10.6\%$) 相較於 FDMS-TEOM 的低估量，推測原因為 MFPPS 相較於 WINS 及 Dichot 具有較低的 V_f ，進而造成較少的揮發量所致。另外，因 MFPPS 樣本上的微粒量均較 WINS 及 Dichot 上的負荷量低，且如前節所述低微粒負荷量的樣本具有較大之揮發量，但結果卻顯示 $PM_{2.5,MT1}$ 較 $PM_{2.5,W}$ 及 $PM_{2.5,D}$ 的揮發量低，因此本研究推測濾紙面速度相較於濾紙上微粒負荷量，對於微粒揮發量的影響更為重要。對 $PM_{2.5,MT1}$ 修正以 PMD 所測得的微粒揮發量 ($C_{ion,Md(N+G)}$) 後，如圖所示 $PM_{2.5,Mcorr}$ 接近但略為高出 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 約 $5.4 \pm 7.0\%$ 。因 PMD 所測得之無機鹽類揮發量為 denuded 濾紙上的微粒揮發量，此揮發量會高於 non-denuded $PM_{2.5,MT1}$ 樣本上的揮發量，因此本造成 $PM_{2.5,Mcorr}$ 略高於 $PM_{2.5,F(b-r)}$ 的原因應為 PMD 高估 $PM_{2.5,MT1}$ 樣本上之微粒揮發量所致。

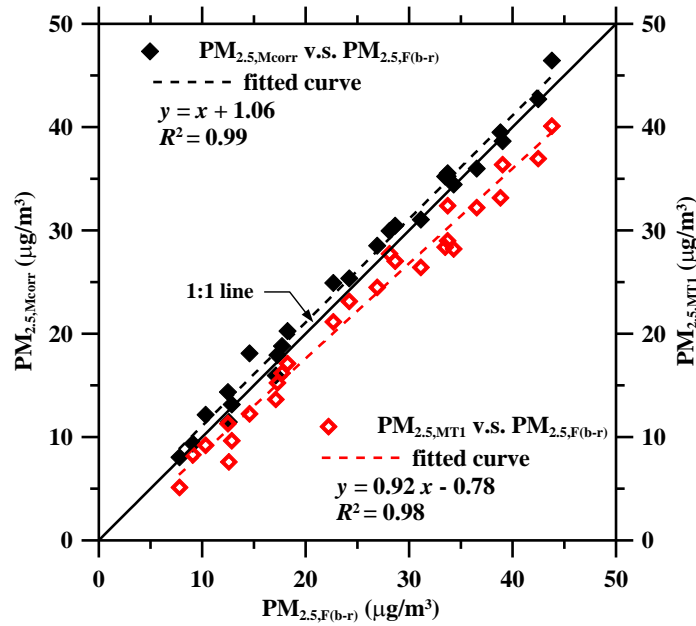


圖 4.12 FDMS-TEOM 和 MFPPS 的 $PM_{2.5}$ 量測結果比對(樣本數: 26)。

最後，本研究也將 $C_{ion,Md(N+G)}$ 和 FDMS-TEOM 參考流所測得之濃度的比對結果繪於圖 4.13，以比對 PMD 及 FDMS-TEOM 兩者所測得 SVM 濃度的差異。由該圖可看出前者略低於後者平均約 $11.0 \pm 8.1\%$ ，顯示 PMD 內的微粒揮發量略低於 FDMS-TEOM。造成此情況之原因仍可歸咎於兩者間 V_f 的差異，其中 FDMS-TEOM (37.7 cm/s) 之 V_f 約為 PMD (10 cm/s) 的 3.8 倍。另外本研究也發現儘管 FDMS-TEOM 和 PMD_D 之 V_f 相近，然而 PMD 和 FDMS-TEOM 間的量測結果差異 ($11.0 \pm 8.1\%$) 卻低於 PMD 和 PMD_D 間的量測差異 ($33.4 \pm 11.7\%$)。這是由於 PMD 內的鐵氟龍濾紙為 denuded，會造成較為多的揮發損失。而對於 FDMS-TEOM，其在進行參考流量測時，干擾氣體仍然存在於那些被過濾後用來淨洗 TX-40 濾紙上微粒的無微粒氣體中，進而使 FDMS-TEOM 測得較低之揮發量。

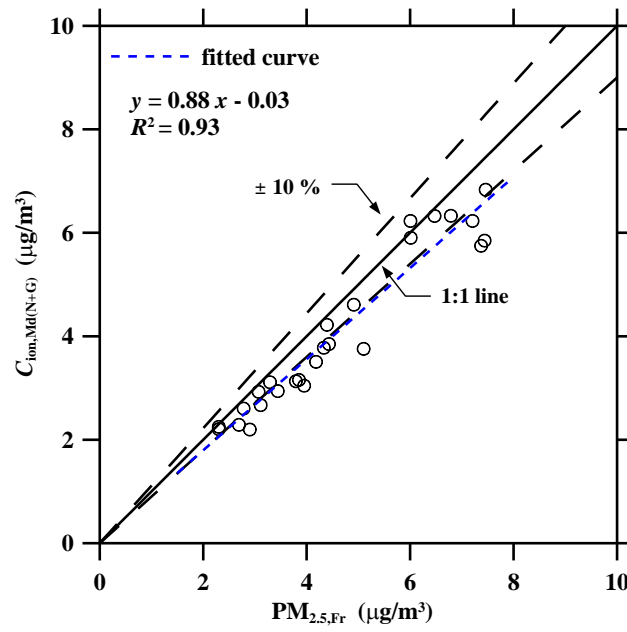


圖 4.13 MFPPS 中之 PMD 所測得之採樣過程無機鹽類揮發量和 FDMS-TEOM 所測得之微粒揮發量的比對(樣本數: 26)。



五、結論與建議

本研究以 MFPPS 和 Dichot、WINS 及 FDMS-TEOM 進行並列採樣，以探討採樣及後續濾紙調理過程中 $PM_{2.5}$ 質量及無機鹽濃度所產生之採樣干擾。研究結果顯示於採樣過程中，正向干擾對於 $PM_{2.5}$ 質量的影響不大，但會影響 NO_3^- 濃度之量測結果，此正向干擾占實際 NO_3^- 濃度的 $11.0 \pm 23.2\%$ 。 NH_4^+ 、 NO_3^- 及 Cl^- 的揮發損失分別占各自 $C_{ion,actual}$ 濃度的 $46.4 \pm 19.2\%$ 、 $66.9 \pm 18.5\%$ 及 $74.4 \pm 14.0\%$ 。將這些揮發離子濃度加總可算出採樣過程之總離子揮發濃度平均占 $PM_{2.5,Mcorr}$ 的 $16.8 \pm 8.0\%$ 。在濾紙調理的部分，當濾紙調理 24 小時後，以採樣後立即將濾紙進行萃取以及調理 24 小時之後再進行萃取之離子濃度差異所計算出之微粒揮發損失約占 $PM_{2.5,Mcorr}$ 的 $3.5 \pm 1.8\%$ 。當濾紙調理時間延長至 48、72、96 及 120 小時之後，以秤重分析所評估出的揮發損失占 $PM_{2.5,Mcorr}$ 的比例則分別為 $5.1 \pm 1.7\%$ 、 $6.2 \pm 2.5\%$ 及 $8.5 \pm 3.2\%$ 。

本研究也另外評估了濾紙過濾速度以及濾紙上微粒負荷量對揮發程度的影響。研究結果顯示， PMD_W (20 cm/s) 和 PMD_D (36 cm/s) 所測得之微粒揮發量平均分別高出 PMD (10 cm/s) 所測得之結果 $16.3 \pm 10.5\%$ 和 $33.4 \pm 11.7\%$ ，顯示微粒揮發程度會隨著 V_f 增加而提高。評估微粒負荷量影響的結果則顯示，受到 Sh 的影響，微粒揮發比率會呈現隨著 $PM_{2.5,MT1}$ 降低而提高的趨勢。此外，本研究也發現相較於濾紙上的微粒負荷量， V_f 對於揮發程度的影響較為顯著。

在本研究中，環境溫度會影響微粒的揮發量，當環境溫度上升，微粒的揮發量有增加的趨勢。而由於採樣環境濕度普遍大於 NH_4NO_3 的潮解點，使的環境濕度對微粒揮發量的影響並不顯著。

FDMS-TEOM 和手動濾紙採樣器比對的結果則顯示，由於採樣過程以及濾紙後續調理過程微粒揮發損失的影響，WINS、Dichot 及 MFPPS 所測得之 $PM_{2.5}$ 濃度平均會分別較 FDMS-TEOM 之量測結果低了 $16.6 \pm 9.0\%$ 、 $15.2 \pm 10.6\%$ 及 $12.5 \pm 8.8\%$ 。當 MFPPS 的數據以 PMD 所測得之微粒揮發量加以修正之後，其測值會

和 FDMS-TEOM 接近。最後本研究也發現由於 PMD 之 V_f 較 FDMS-TEOM 低的關係，使前者所量測到的微粒揮發量會較後者低了約 $11.0 \pm 8.1\%$ 。

未來類似的採樣研究可於氣膠成分含有較多無機物質的採樣點如都會區、交通繁忙之道路旁、甚至隧道內(Chen et al. 2010b)進行，以探討 SVOM 揮發對 $PM_{2.5}$ 量測結果的影響。此外，由於濾紙面速度、濾紙上之微粒負荷量以及過濾氣體的特性(經過固器分離器之氣體或是被過濾後不含任何微粒之氣體)等，這些影響因素常同時影響著微粒的揮發程度，僅以實驗的方式很難有效地釐清各個影響因素對揮發量的貢獻程度，因此未來也需要以理論模式對此議題加以探討。



六、參考文獻

- Arhami, M., Kuhn, T., Fine, P. M., Delfino, R. J. and Sioutas, C. (2006). Effects of sampling artifacts and operating parameters on the performance of a semi-continuous particulate EC/OC monitor. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 945-954.
- Ashbaugh, L. L., Eldred, R. A. (2004). Loss of particle nitrate from Teflon sampling filters: Effects on measured gravimetric mass in California and in the IMPROVE network. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 54: 93-104.
- Cao, J., Chow, J. C., Lee, F. C., Watson, J. G. (2013). Evolution of PM_{2.5} Measurement and Standards in U.S. and Future Perspective for China. *Aerosol Air Qual. Res.*, 13: 1197-1211.
- Chen, S. C., Tsai, C. J., Chou, C. C. K., Roam, G. D., Cheng, S. S., Wang, Y. N. (2010a). Ultrafine particles at three different sampling locations in Taiwan. *Atmos. Environ.*, 44: 533-540.
- Chen, S. C., Tsai, C. J., Huang, C. Y., Chen, H. D., Chen, S. J., Lin, C. C., Tsai, J. H., Chou, C. C. K., Lung, C., Huang, W. R., Roam, G. D., Wu, W. Y., Smolik, J., Dzumbova, L. (2010b). Chemical Mass Closure and Chemical Characteristic of Ambient Ultrafine Particles and other PM Fractions. *Aerosol Sci. Technol.*, 44: 713-723.
- Cheng, Y. H. and Tsai, C. J. (1997). Evaporation Loss of Ammonium Nitrate Particles during Filter Sampling. *J. Aerosol Sci.*, 28: 1553-1568.
- Cheng, Y., Duan, F. K., He, K. B., Du, Z. Y., Zheng, M., Ma, Y. L. (2012). Sampling artifacts of organic and inorganic aerosol: Implication for the speciation measurement of particulate matter. *Atmos. Environ.*, 55: 229-233.
- Chow, J. C., John, P. D., Watson, J. G., Chen, L. W. A., Ho, S. S. H., Sodeman, D. A. (2008). Advanced in integrated and continuous measurement for particle mass and chemical composition, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 58: 141-163.
- Chow, J.C. (1995). Critical Review: Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 45: 320-382.
- Eatough, D. J., Eatough, N. L., Obeidi, F., Pang, Y., Modey, W., Long, R. (2001). Continuous determination of PM_{2.5} mass, Including Semi-Volatile Species, *Aerosol Sci. Technol.*, 34: 1-8.
- Grover, B. D., Kleinman, M., Eatough, N. L., Eatough, D. J., Hopke, P. K., Long, R.

- W., Wilson, W. E., Meyer, M. B., Ambs, J. L. (2005). Measurement of Total PM_{2.5} Mass (Nonvolatile Plus Semivolatile) with the Filter Dynamic Measurement System Tapered Element Oscillating Microbalance Monitor. *J. Geophys. Res.*, 110: D07-S03. doi: 10.1029/2004JD004995.
- Harrison, R. M., Sturges, W. T., Kitto, A. M. N., Li, Y. (1990). Kinetics of evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols. *Atmos. Environ.*, 24: 1883-1888.
- Hering, S. and Cass, G. (1999). The Magnitude of Bias in the Measurement of PM_{2.5} Arising from Volatilization of Particulate Nitrate from Teflon Filters. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 49: 725-733.
- Hering, S., Fine, P. M., Sioutas, C., Jaques, P. A., Ambs, J. L., Hogrefe, O., Dermerjian, K. L. (2004). Field assessment of the dynamics of particulate nitrate vaporization using differential TEOM and automated nitrate monitors. *Atmos. Environ.*, 38: 5183-5192.
- Huang, C. H., Tsai, C. J., Shih, T. S. (2001). Particle collection efficiency of an inertial impactor with porous metal substrates. *J. Aerosol Sci.*, 32: 1035-1044.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2007). IPCC Fourth Assessment Report 2007, Cambridge University Press, London.
- Jaques, P. A., Ambs, J. L., Grant, W. L., Sioutas, C. (2004). Field evaluation of the differential TEOM monitor for continuous PM_{2.5} mass concentrations. *Aerosol Sci. Technol.*, 38: 49-59.
- Koutrakis, P., Sioutas, C., Ferguson, S. T., Wolfson, J. M. (1993). Development and evaluation of a glass honeycomb denuder/filter pack system to collect atmospheric gases and particles. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2497-2501.
- Liu, C. N., Awasthi, A., Hung, Y. H., Gugamsetty, B., Tsai, C. J., Wu, Y. C., Chen, C. F. (2013). Difference in 24-h average PM_{2.5} concentrations between the beta attenuation monitor (BAM) and the dichotomous sampler (Dichot). *Atmos. Environ.*, 75: 341-347.
- Liu, C. N., Chen, S. C., Tsai, C. J. (2011). A Novel Multifilter PM₁₀-PM_{2.5} Sampler (MFPPS). *Aerosol Sci. Technol.*, 45: 1480-1487.
- Meyer, M. B., Patashnick, H., Ambs, J. L., Rupprecht, E. (2000). Development of a sample equilibration system for the TEOM continuous PM monitor. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 50: 1345-1349.
- Molhave, L. (2001). Inflammatory and allergic responses to airborne office dust in

- five human provocation experiments. *Indoor Air.*, 18: 261–270
- Padgett, P. E. and Bytnerowicz, A. (2001). Deposition and adsorption of the Air Pollutant HNO₃ Vapor to Soil Surfaces. *Atmos. Environ.*, 35:2405-2415.
- Patashnick, H. and Repprecht, E. G. (1991). Continuous PM₁₀ measurements using the tapered element oscillating microbalance. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41: 1079-1083.
- Patashnick, H., Rupprecht, G., Ambs, J. L., Meyer, M. B. (2001). Development of a reference standard for particulate matter mass in ambient air. *Aerosol Sci. Technol.*, 34: 42-45.
- Peters, T. M., Vanderpool, R. W., Wiener, R. W. (2001). Design and Calibration of the EPA PM_{2.5} Well Impactor Ninety-Six (WINS). *Aerosol Sci. Technol.*, 34: 389-397.
- Pope, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G. D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA-J. Am. Med. Assoc.*, 287: 1132-1141.
- Possanzini, M., Febo, A., Liberti, A. (1983). New Design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atmos. Environ.*, 17: 2605–2610.
- Pui, D. Y. H., Lewis, C. W., Tsai, C. J., Liu, B. Y. H. (1990). A compact coiled denuder for atmospheric sampling. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 307–312.
- Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Muller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J. P., Hitzemberger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U., Brink, U. (2004). Artefacts in the sampling of nitrate studied in the “INTERCOMP” campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmos. Environ.*, 38: 6487–6496.
- Schwab, J. J., Felton, H. D., Rattigan, O. V., Demerjian, K. L. (2006). New York State Urban and Rural Measurements of Continuous PM_{2.5} Mass by FDMS, TEOM, and BAM. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 56: 372-383.
- Seinfeld, J. H. (1986). *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. Wiley, New York .
- Subramanian, R., Khlystov, A. Y., Cabada, J. C., Robinson, A. L. (2004). Positive and negative artifacts in particulate carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations special issue of aerosol science and technology on findings from the fine particulate matter supersite program. *Aerosol Sci.*

Technol., 38: 27-48.

- Tsai, C. J. and Cheng, Y. H. (1995). Solid particle collection characteristics of impaction surfaces of different designs. *Aerosol Sci. Technol.*, 23: 96-106.
- Tsai, C. J. and Perng, S. N. (1998). Artifacts of inorganic species for Hi-vol PM₁₀ and PM₁₀ Dichotomous sampler. *Atmos. Environ.*, 32: 1605-1613.
- Tsai, C. J., Huang, C. H., Lin, Y. C., Shih, T. S., Shih, B. H. (2003). Field test of a porous-metal denuder sampler. *Aerosol Sci. Technol.*, 37: 967-974.
- Tsai, C. J., Huang, C. H., Wang, S. H. (2001b). Collection efficiency and capacity of three samplers for acidic and basic gases. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 2572-2575.
- Tsai, C. J., Huang, C. H., Wang, S. H., Shih, T.S. (2001a). Design and testing of a porous metal denuder. *Aerosol Sci. Technol.*, 35: 611-616.
- Tsai, C. J., Shih, T. S., Sheu, R. N. (1997). Characteristics of lead aerosols in different work environments. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 58: 650-656.
- U.S EPA, (2011). National Ambient Air Quality Standards (NAAQS). December 1, 2011. <http://www.epa.gov/air/criteria.html>.
- Vanderpool, R. W., Peters, T. M., Natarajan, S., Tolocka, M. P., Gemmill, D. B., Wiener, R. W. (2001). Sensitivity Analysis of the U.S. Environmental Protection Agency WINS PM_{2.5} Separator. *Aerosol Sci. Technol.*, 34: 465-476.
- Vecchi, R., Valli, G., Fermob, P., D'Alessandro, A., Piazzalunga, A., Bernardoni, V. (2009). Organic and inorganic sampling artefacts assessment. *Atmos. Environ.*, 43:1713–1720.
- Watson, J. G. and Chow, J. C. (2011). Ambient Aerosol Sampling, In *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications, Third Edition, 3*, Kulkarni, P., Baron, P.A. and Willeke, K. (Eds.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA , p. 591–614.
- Wilson, W. E., Grover, B. D., Long, R. W., Eatough, N. L., Eatough, D. J. (2006) . The Measurement of Fine Particulate Semivolatile Material in Urban Aerosols. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 56: 384-397.
- Witz, S., Eden, R. W., Wadley, M. W., Dunwoody, C., Papa, R. P., Torre, K. J. (1990). Rapid loss of particulate nitrate, chloride and ammonium on quartz fiber filters during storage. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 40: 53-61.
- Yu, X. Y., Lee, T., Ayrees, B., Kreidenweis, S. M., Jr, J. L. C. (2005). Particulate Nitrate Measurement Using Nylon Filters. *J. Air Waste Manage. Assoc.*,

55:1100-1110.

Zhang, X. Q. and McMurry, P. H. (1991). Theoretical analysis of evaporative losses of adsorbed or absorbed species during atmospheric aerosol sampling. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 456–459.

Zhu, C. S., Tsai, C. J., Chen, S. C., Cao, J. J., Roam, G. D. (2012). Positive sampling artifacts of organic carbon fractions for fine particles and nanoparticles in a tunnel environment. *Atmos. Environ.*, 54: 225-230.

行 政 院 環 境 保 護 署 - 細 懸 浮 微 粒 管 制
http://air.epa.gov.tw/Public/suspended_particles.aspx

