

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 環型擴散採樣器採集硝酸氣體之誤差來源定量探討 Quantification of Artifact Sources for Sampling Nitric Acid Gas Using Annular Diffusion Denuders

計畫類別： 個別型計畫      整合型計畫

計畫編號：NSC - 89 - 2211 - E - 009 - 058

執行期間：89年08月01日至90年07月31日

計畫主持人：白曠綾 教授

共同主持人：盧重興 教授

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

中 華 民 國 9 0 年 0 7 月 3 1 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 環型擴散採樣器採集硝酸氣體之誤差來源定量探討

### Quantification of Artifact Sources for Sampling Nitric Acid Gas Using Annular Diffusion Denuders

計畫編號：NSC89-2211-E-009-058

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：白曠綾 國立交通大學環境工程研究所

共同主持人：盧重興 國立中興大學環境工程系

計畫參與人員：劉政彰 國立交通大學環境工程研究所

張冠甫 國立中興大學環境工程學系

#### 一、中文摘要

本研究利用環型擴散採樣器 (Annular Denuder System) 與微孔均質沉降衝擊器 (MOUDI) 進行實際大氣採樣，以估計在使用環型擴散採樣器採集硝酸氣體所產生之採樣誤差。並發展一分階模式 (sectional model)，以預測含硝酸鹽微粒因揮發及擴散作用，造成對硝酸氣體採樣誤差之比例。研究結果顯示，溫度越高、進流硝酸氣體濃度越低、微粒粒徑越大、微粒中所含之硝酸鹽比例越大以及微粒數目濃度越高，則所產生之誤差會越大，因此在實際採樣的過程中，必須注意硝酸鹽微粒所造成之誤差。而在誤差之分析中可發現由微粒揮發或沉降所造成之誤差百分比約佔了總誤差之 10 - 60 %。

**關鍵詞：**分階模式、環型擴散採樣器、採樣誤差、硝酸、硝酸鹽。

#### Abstract

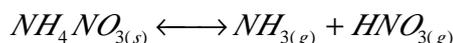
Annular Denuder Systems (ADS) and a micro orifice uniform deposit impactor (MOUDI) were used to evaluate sampling artifact of HNO<sub>3</sub>. The sampling errors due to the gaseous and particle phase interferences were distinguished by a sectional model. The results indicated that higher temperature, larger particle diameter, lower inlet HNO<sub>3</sub> gas concentration, larger HNO<sub>3</sub> mass fraction and higher particle number concentration conditions can lead to higher sampling

artifacts of HNO<sub>3</sub> gas sampling. The contribution of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> containing particles to the total HNO<sub>3</sub> sampling artifact was in the range from 10 to 60 %.

**Keywords:** sectional model, Annular Denuder System, sampling artifact, HNO<sub>3</sub>, ammonium nitrate

#### 二、緣由與目的

環型擴散採樣器 (Annular Denuder) 的採集效率高達 94% 以上，近年來在大氣酸鹼性氣膠、氣體監測上，幾乎都是採用環型擴散採樣器[1]。在各種酸鹼性氣體採樣中，以硝酸、鹽酸以及氨氣最容易造成採樣誤差，主要的誤差來源可分為微粒的揮發沉降或擴散作用，或是來自相似成分之氣體干擾。由微粒所揮發出來的氣體如 HNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub> 等將會干擾採樣管的定量，其中又可分為正干擾以及負干擾，在硝酸的採樣過程中下列反應將造成主要的採樣誤差：



在微粒的沉降或擴散作用方面，因為大氣中的硝酸鹽微粒粒徑範圍多位於細微粒部分，因此可能會因為擴散作用而被管壁吸收造成濃度高估的情形。Appel *et al.* [2] 發現在旋風集塵器所去除的 2.5μm 以上的微粒僅具有 6.2% 的硝酸鹽，亦即大部分的

硝酸鹽是可以通過擴散管的細小微粒，其沉降與擴散作用皆會造成誤差的產生。Dasch *et al.* [3]則明白指出約有超過 10% 的微粒會沉降在採樣管上，並對硝酸氣體的採樣值造成約 35% 的誤差。

本研究的目的是為希望在傳統大氣條件下進行採樣誤差之實驗，並建立一套估計採樣誤差的模式，以了解在實際大氣採樣時產生誤差的範圍與大小，同時利用模式來正確的估計出硝酸氣體大氣採樣時因為微粒的揮發以及擴散作用所造成之採樣誤差。

### 三、結果與討論

#### 3.1 理論模式結果

一個完整的模式建立完成後需要和實際實驗值進行比較，以確定模式的正確性。因此，本模式首先利用文獻中之實驗數據進行驗證的工作。Dassios and Pandis[4]在  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  微粒粒徑範圍為 80-220 nm 相對溼度 10%、溫度 20-27 下於 2.54 cm 直徑，長 4 m 的擴散管中進行微粒擴散實驗。本研究之模式則是和實驗值之結果比較如圖一，結果顯示模式模擬值和實驗值有相同的趨勢以及相當高的吻合度。

利用表一中的參數配合台灣典型的溫度範圍 15-35，分別進行模式模擬所得到結果分別如圖二至圖五所示。圖二顯示了微粒數目濃度 ( $N_i$ ) 和溫度的關係，微粒數目濃度越高所得到的超吸收量會越多。特別是在  $N_i=10^6 \text{ \#/m}^3$  且溫度大於 30 時，誤差值會特別的明顯。圖三顯示了微粒質量平均粒徑(MMD)和溫度的關係。在溫度 30 時，MMD 在平均粒徑為 1.0, 0.6 以及 0.1 $\mu\text{m}$  所得到的硝酸超吸收量分別為 45, 20 以及 2%。

圖四顯示了溫度和微粒中硝酸鹽的含量百分比 ( $M_f$ ) 之關係圖。微粒中含較多的硝酸鹽量會使得因為微粒擴散而導致的超吸收量增多。當溫度 30 時，在含量百分比為 4 ~ 12% 時所得到的超吸收量約為 2 ~ 4%。圖五顯示了溫度和入流硝酸氣體濃度的關係圖。當硝酸在進入 ADS 系統中被

管壁吸收時，會使得  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  揮發的驅動力增加，而導致了硝酸的超吸收。在溫度 30 時，入流濃度為 0.2 ~ 1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  所得到的超吸收量為 15 ~ 3%。

#### 3.2 實驗採樣結果

實驗值所得之採樣誤差結果如圖六所示，入流硝酸濃度值越高（第一根採樣管濃度值）所得到的硝酸誤差值會越小。在入流濃度約大於 1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  時所得到的採樣誤差值約會小於 10 %。也就是說在實際大氣採樣時，所採得之硝酸氣體濃度若小於 1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  時，就必須將採樣誤差考慮進去，以避免過大之採樣誤差。

另外，ADS 採樣器中的過濾裝置提供了量測硝酸微粒之揮發濃度，作為硝酸氣體採樣之干擾參考。過濾裝置首先利用 Teflon 濾紙過濾經過採樣管之小於 2.5  $\mu\text{m}$  之懸浮微粒，其後方再裝置一張 Nylon 濾紙來吸收經由揮發作用所產生之硝酸氣體。因此，量測 Nylon 濾紙上之硝酸濃度即可得知經由揮發作用而得知硝酸氣體濃度。圖七顯示了微粒中硝酸鹽含量與揮發之關係圖，結果呈現了硝酸鹽含量與揮發作用為一正相關 ( $R^2=0.61$ ) 關係。因此微粒中硝酸鹽含量越大，所造成之硝酸鹽揮發的量也越大。圖八顯示硝酸鹽在小於 2.5  $\mu\text{m}$  微粒中之濃度越大時所造成之氣體採樣誤差也會越大 ( $R^2=0.77$ )。因此硝酸氣體採樣時所受到微粒中含硝酸鹽量之影響是正相關性的。

本研究同時利用 MOUDI 監測大氣中懸浮微粒中硝酸濃度含量，MOUDI 能夠將懸浮微粒切割成粒徑 0.056、0.18、0.32、0.56、1.0、1.8、3.2、5.6、10  $\mu\text{m}$  之懸浮微粒。在分別量測各階層之硝酸鹽濃度，即可得知各階層之硝酸粒徑分布，典型之粒徑分佈如圖九所示，懸浮微粒中硝酸鹽的濃度分佈呈一雙峰分布。值得注意的是，能通過 ADS 採樣管前之旋風集塵器之微粒僅小於 2.5  $\mu\text{m}$ ，且由圖九中得知小於 2.5  $\mu\text{m}$  之懸浮微粒所含之硝酸量佔了約 73 %。因此，在採樣管中由於硝酸鹽微粒之擴散以及揮發作用造成之採樣誤差是應該受到重視的。

利用此次實際採樣的懸浮微粒含硝酸

濃度之數據帶入所建立的模式中進行模擬，所得到的模擬結果再和實際採樣結果進行比較如圖十所示，因各次大氣採樣實驗之條件均不相同，因此實驗與理論預測值均無法以回歸線來連接之。實際採樣所得到的誤差值為微粒揮發以及擴散再加上其他含 N 氣體的影響。然而模式所模擬出來的結果為純粹由微粒之擴散揮發作用所導致的誤差值，由結果顯示，在實際採樣過程中，因微粒所造成之誤差百分比約佔總採樣分析誤差之 10 - 60 %。

#### 四、結論

利用環型擴散採樣器採集硝酸氣體時會因為硝酸鹽微粒之揮發以及擴散作用造成採樣誤差，而相對誤差之範圍為 1 %~85 %。誤差產生之大小和入流硝酸氣體的濃度有很大的關係，入流濃度越小，產生之相對誤差越大。另一個會影響採樣誤差的因子為硝酸鹽微粒之濃度，微粒中硝酸鹽之濃度與造成揮發的影響成一正相關性。因此，微粒中硝酸鹽的含量越大，所造成之相對採樣誤差也越大。而在懸浮微粒對於採樣誤差的影響方面，由懸浮微粒所造成之採樣誤差佔總採樣誤差之 10 - 60 %。

利用微粒數目濃度 ( $N_i$ )、微粒質量中位粒徑 ( $MMD_i$ )、微粒中含硝酸鹽百分比 ( $M_f$ ) 以及入流硝酸氣體濃度 ( $C_i$ ) 四項參數以及溫度進行模式模擬，所得到的結果顯示，當溫度越高、入流微粒數目濃度越高、MMD 值越高、微粒中含硝酸鹽百分比越高以及入流硝酸鹽濃度越低的情況下會有較大的硝酸超吸收量。因此在未來實際採樣的過程中這些應考慮上述參數的影響，以確保採樣的正確性。

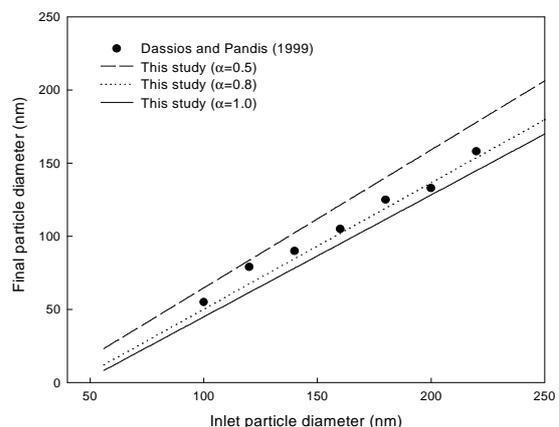
#### 五、參考文獻

[1] Thomas, J. W. "The diffusion battery method for aerosol particle size determination," J. Coll. Sci., 10, pp. 246, 1995.  
 [2] Appel, B. R., Tokiwa, Y., Kothny, E. L., Wu, R. and Povard, V. "Evaluation of procedures for measuring atmospheric nitric acid and ammonia," Atmos.

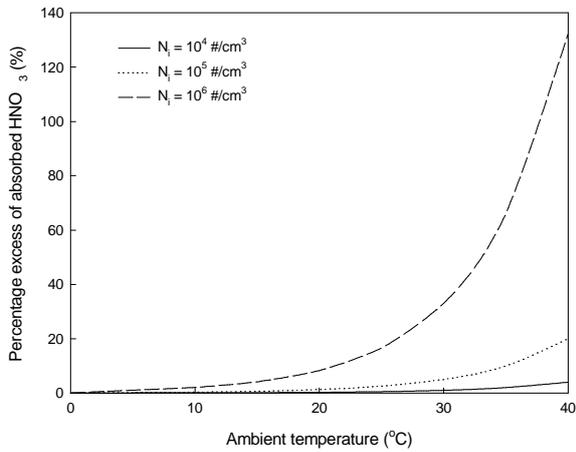
Environ. 22, 8, pp. 1565-1573, 1988.  
 [3] Dasch, J. M., Cadle, S. H., Kennedy, K. G. and Mulawa, P. A. "Comparison of annular denuders and filter packs for atmospheric sampling," Atmos. Environ. 23, 12, pp. 2775-2782, 1989.  
 [4] Dassios, K. G. and Pandis, S. N. "The mass accommodation coefficient of ammonium nitrite aerosol," Atmos. Environ. 33, pp. 2993-3003, 1999.  
 [5] Harrison, R. M., Sturges, W. T., Kitto, A. N., Li, Y. "Kinetics of evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrite aerosols," Atmos. Environ. 24A, pp. 1883-1888, 1990.  
 [6] Bai, H. and Wen, H. Y. "Performance of the annular denuder system with different arrangement for HNO<sub>3</sub> and HNO<sub>2</sub> measurements in Taiwan," J. Air & Waste Management Association 50, pp. 125-130, 2000.

表一，模式中使用之模擬參數

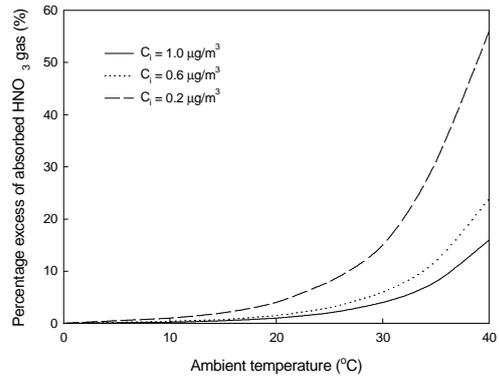
Parameters	Typical range	Base values
Ni (#/cm <sup>3</sup> )	10 <sup>4</sup> ~ 10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>
MMD (μm)	0.1 ~ 1.0	0.6
M <sub>f</sub> (%)	4 ~ 12	8
C <sub>i</sub> (μg/m <sup>3</sup> )	0.2 ~ 1.0	0.6



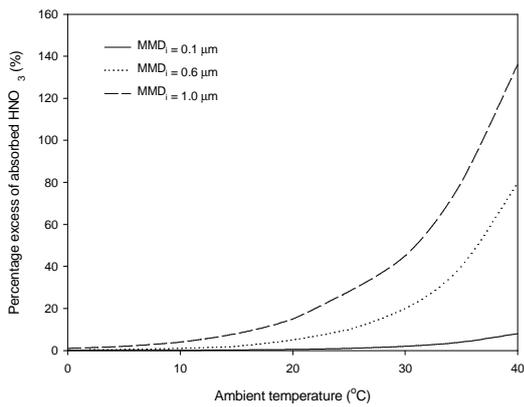
圖一、模式結果與 Dassios and Pandis, (1999) 之實驗值比較驗證。



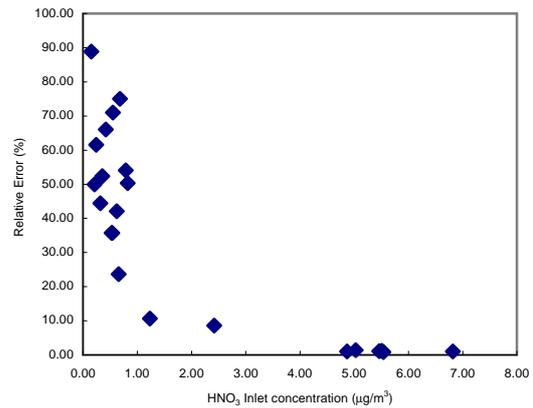
圖二、入流微粒數目濃度及溫度與採樣誤差之關係。



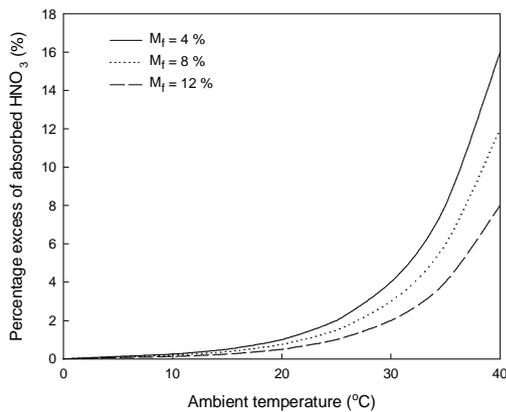
圖五、入流硝酸氣體濃度及溫度與採樣誤差關係。



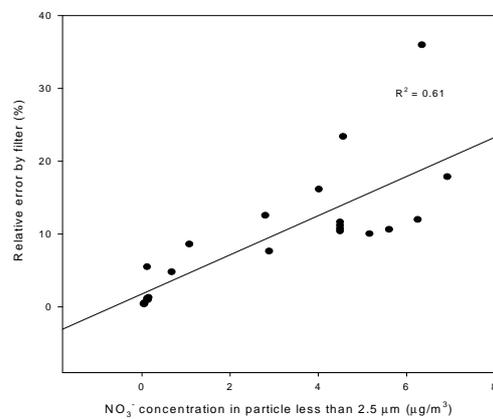
圖三、微粒粒徑大小及溫度與採樣誤差關係。



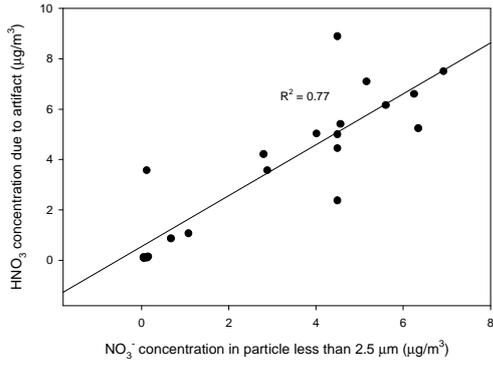
圖六、採樣誤差與進流硝酸濃度之關係圖。



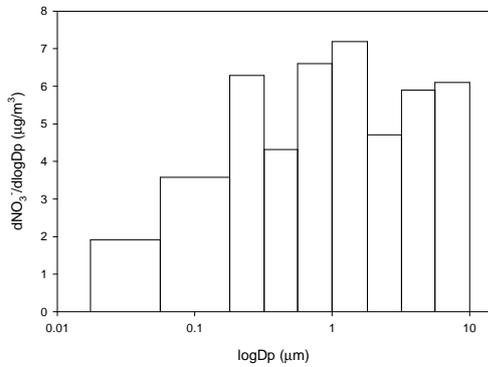
圖四、微粒中硝酸鹽含量及溫度與採樣誤差關係。



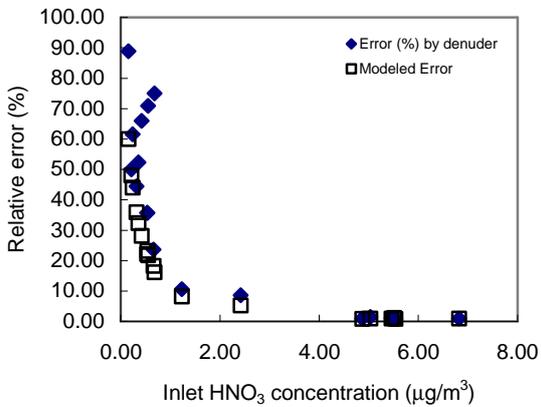
圖七、耐龍濾紙所採到之硝酸鹽揮發誤差值與微粒中硝酸根離子濃度關係。



圖八、硝酸採樣誤差與小於  $2.5 \mu\text{m}$  懸浮微粒中硝酸鹽濃度關係圖。



圖九、含硝酸鹽微粒之典型粒徑分布圖。



圖十，實際採樣結果與模式模擬結果關係。