

102年度研究計畫 IOSH102-H322

特殊奈米微粒控制與防護技術探討 IOSH102-H322



勞安所研究報告

# 特殊奈米微粒控制 與防護技術探討

Evaluation of control and protection  
technique of specific nanoparticles



勞動部勞動及職業安全衛生研究所  
INSTITUTE OF LABOR, OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, MINISTRY OF LABOR

ISBN 978-986-04-0761-7



9 789860 407617

GPN:1010300901  
定價：新台幣300元

勞動部勞動及職業安全衛生研究所

勞動部勞動及職業安全衛生研究所  
INSTITUTE OF LABOR, OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, MINISTRY OF LABOR

# 特殊奈米微粒控制與防護技術探討

## **Evaluation of control and protection technique of specific nanoparticles**

# 特殊奈米微粒控制與防護技術探討

## **Evaluation of Control and Protection Technique of Specific Nanoparticles**

研究主持人：陳春萬、蔡春進

計畫主辦單位：行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所

研究期間：中華民國 102 年 3 月 19 日至 102 年 12 月 13 日

勞動部勞動及職業安全衛生研究所

中華民國 103 年 03 月

# 摘要

作業場所與實驗室的空氣中若有較高濃度的奈米微粒，可能會對作業人員的健康造成負面影響，而目前國際上僅美國國家職業安全衛生研究所(NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health)提出工作人員的奈米微粒建議暴露限值，是以質量濃度為基準，因此測量作業場所中奈米微粒質量濃度的技術扮演重要角色。氣膠微粒質量分析儀(APM, Aerosol Particle Mass Analyzer)可快速測量微粒質量，具有即時測量作業場所奈米微粒質量特性的潛力，計畫就是探討是否可結合 SMPS(scanning mobility particle sizer) 與 APM，量測作業環境之奈米微粒質量濃度。

計畫先確認 APM 的質量測量準確度，發現 APM 的電壓及轉速控制的偏差會影響 APM 質量測量的準確度，而採用”固定轉速(改變電壓)”的操作方法可更有效率地測量微粒質量。接著研擬 APM 的多徑分佈微粒特性測量方法，以 SMPS 與 APM 測量不同形貌多徑分佈銀微粒的質量濃度分佈(簡稱 SMPS/APM)，並與重量法之 MOUDI 的測量結果做比對，計畫亦實際前往奈米微粒產生場所與作業場所進行奈米微粒特性測量。比對與測量結果發現，SMPS/APM 與 MOUDI 的質量濃度分佈的 MMAD 相近，最低相對誤差為-0.4 %。而當微粒為鬆散的不規則形銀微粒時(有效密度低)，SMPS/APM 與 MOUDI 所測得的  $PM_{0.1}$  比值落在 0.3~0.6 (平均 0.41)，而當微粒為緊實的圓球形微粒時(有效密度高)，SMPS/APM 與 MOUDI 的  $PM_{0.1}$  比值則降至 0.05~0.1，研究實際測定之作業場所，SMPS/APM 與 MOUDI 所測得的  $PM_{0.1}$  比值落在 0.33~0.52(平均 0.43)。推測截留損失—不規則微粒於 MOUDI 中被截取直徑較大的衝擊板收集、微粒彈跳損失—由 MOUDI 較上層的衝擊板彈跳進入較下層的衝擊板，二者可能影響 SMPS/APM 與 MOUDI 之間的數據差異。

計畫亦比較不規則銀團粒與圓球形銀微粒對微米級纖維濾材的收集效率與負載壓力損失，發現濾材對不規則銀團粒的收集效率較高(最低效率: 96.7 %)，對圓球形銀微粒的收集效率較低(最低效率: 89.9 %)，經過兩小時負載後(1.12~1.14 g/m<sup>2</sup>)，最低收集效率分



別上升至 99.9 %與 93.5 %。收集不規則銀微粒的濾紙其壓力損失隨負載時間(量)線性提高，負載後壓力損失提高 2.35 cm H<sub>2</sub>O，而收集圓球形微粒的濾紙的壓力損失則未顯著改變，負載後壓力損失約為 0.35 cm H<sub>2</sub>O。計畫也透過理論模擬計算過濾效率，並與實驗值比較，理論模擬之收集效率低於實驗數值約 7 %與 3 %，圓球形微粒稍高，而理論最低收集效率所對應的粒徑比實驗數據大，詳細的原因仍待進一步研究。

關鍵詞：氣膠微粒質量分析儀、奈米微粒、有效密度、微粒形貌、氣動直徑

## Abstract

A high concentration of nanoparticles in the air of workplaces can have a negative impact on the health of workers, but only the U.S. National Institute for Occupational Safety and Health has established nanoparticle exposure limits for workers based on mass concentrations. A technique for measuring mass concentrations of nanoparticles in working environments, therefore, is vital. An aerosol particle mass analyzer (APM) can measure nanoparticle mass rapidly and has the potential for real-time workplace aerosol measurement. For this project, therefore, we investigated the possibility of using a scanning mobility particle sizer (SMPS) in combination with an APM to measure the concentrations of nanoparticles in workplaces. We first confirmed the mass measurement accuracy of the APM-3601, and discovered that control of voltage and rotation speed affected its accuracy. An APM's controller, therefore, should be calibrated before it is used in order to improve accuracy. Moreover, more efficient mass measurement can be achieved by having a fixed rotation speed. The mass distributions of nanoparticles measured by the SMPS/APM were compared with those measured by the MOUDI, with measurements being conducted in workplaces and in a laboratory where significant amounts of nanoparticles were produced. It was found that the MMAD as measured by the SMPS/APM is close to that measured by the MOUDI, with the smallest relative error being -0.4 %.

The ratios of  $PM_{0.1}$  measured by the SMPS/APM to those measured by the MOUDI ranged between 0.3~0.6 for agglomerated silver particles, with an average of 0.41, and between 0.05~0.1 for compacted spherical silver particles, with an average of 0.07; as measured in actual workplaces, the ratios were between 0.33~0.52 with an average of 0.43. The mass distribution measured by the SMPS/APM depended mainly on the SMPS data. In

addition, the  $PM_{0.1}$  measured by the SMPS/APM was significantly lower than that measured by the MOUDI for particles with higher effective density. We surmise that the larger cutoff diameter of the impact plate in the MOUDI captured more agglomerated particles than spherical particles, and that the bouncing of particles from the higher stage to the lower stage of the impactors, could also result in the discrepancy between the  $PM_{0.1}$  data as measured by the SMPS/APM and by the MOUDI.

The collection efficiencies of fibrous micrometer filters for agglomerated and spherical silver particles were compared. After a two-hour loading ( $1.12\sim 1.14\text{ g/m}^3$ ), the lowest collection efficiencies for agglomerated and spherical silver particles were increased from 96.7% to 99.9% and from 89.9% to 93.5%, respectively. During loading, the pressure drop of filters for agglomerated silver particles showed a linear increase with a total average pressure drop of 2.35 cm  $H_2O$ , while that for spherical silver particles increased only slightly, with a total average pressure drop of 0.35 cm  $H_2O$ . The predicted collection efficiencies agreed well with the experimental data, with underestimations of 7% and 3% for spherical and agglomerated silver particles, respectively.

Key words: aerosol particle mass analyzer, nanoparticle, effective density, morphology, aerodynamic diameter

# 目錄

摘要	i
Abstract.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	vi
表目錄.....	ix
第一章 前言.....	1
第一節 作業場所中的奈米微粒暴露風險.....	3
第二節 APM 之測量原理、傳輸函數與質量測量方法.....	4
第三節 APM 應用於奈米微粒質量特性測定.....	10
第四節 纖維濾材奈米微粒過濾效率與負載測試.....	12
第五節 研究目的.....	16
第二章 研究方法.....	17
第一節 奈米銀微粒產生系統.....	17
第二節 APM-3601 使用之探討.....	19
第三節 APM 應用測定多粒徑微粒模式研擬.....	21
第四節 纖維濾材過濾奈米微粒效率及負載測試.....	22
第五節 APM 應用於奈米微粒作業環境現場.....	25
第三章 結果與討論.....	30
第一節 APM 應用改善模式.....	30
第二節 APM 測定多粒徑微粒模式.....	34
第三節 濾材過濾奈米微粒效率與負載測試.....	41
第四節 作業場所奈米微粒測定.....	46
第四章 結論與建議.....	67
第一節 結論.....	67
第二節 建議.....	70
致謝.....	73
參考文獻.....	74
附錄.....	78

# 圖目錄

圖 1 不同大小的微粒在人體各呼吸器官的數目濃度分佈[2] .....	3
圖 2 APM 的主要構造與篩選機制(Kanomax Inc.) .....	5
圖圖 3 傳輸函數的高度與寬度會隨著不同 $\lambda_c$ 值而變化[6].....	7
圖 4 以乳膠球與油滴(Santovac, 真空油)測定 APM-3601 的質量量測準確度(Kanomax Inc.) .....	10
圖 5 SMPS/APM 與 MOUDI 的質量濃度分佈比較圖[14].....	11
圖 6 單一纖維(Single-Fiber)對於不同大小微粒的去除機制與去除效率。(纖維厚度: 1 毫 米, 填充密度:0.05, 纖維直徑: 2 微米, 面速度(Face velocity):10 公分/秒) [20].	12
圖 7 圓球形銀微粒與不規則銀團粒對濾材的穿透率, (a)為[24]的實驗值(點)與理論值(線) 比較圖, (b)為研究以公式 10~17 重新計算的理論穿透率(線), 成功重現[24]的預 測結果 .....	15
圖 8 本計畫使用的兩種銀微粒產生系統, 分別用於(a)產生多徑分佈銀微粒與(b)產生單徑 分佈銀微粒 .....	17
圖 9 以(a)未燒結 (b) 200 °C (c)600 °C [7](d)800 °C 燒結的奈米銀微粒, 電移動度直徑皆為 100 nm .....	18
圖 10 在不同的蒸發溫度(1000 °C 與 1150 °C)與燒結溫度(室溫與 800°C)下, 可產生不同 的單峰多徑分佈銀微粒 .....	18
圖 11 日本 Kanomax 公司所生產的氣膠微粒質量分析儀(Model 3601) (Kanomax Inc.) ..	20
圖 12 使用 APM 測量 PSL 質量的儀器設置圖.....	20
圖 13 APM-3601 的電壓與轉速控制器示意圖(Kanomax Inc.).....	21
圖 14 測定多徑微粒模式的實驗儀器置圖 .....	22
圖 15 奈米微粒收集系統之實驗設置圖 .....	23
圖 16 過濾負載測試實驗設置圖 .....	25
圖 17 實驗進行中的奈米微粒實驗室 .....	26
圖 18 圖左為門窗敞開且無實驗進行的奈米微粒實驗室, 圖右為奈米微粒實驗室的走廊 .....	27
圖 19 架設於柴油車排煙檢測站的儀器設備, 有左至右分別為 EEPS、SMPS、.....	27
圖 20 高溫爐氣流出口的微粒特性測量系統 .....	28
圖 21 作業場所的奈米微粒測量系統示意圖 .....	29
圖 22 APM-3601 控制器的(a)電壓與(b)轉速控制準確度 .....	30
圖 23 APM 測量 奈米 PSL 質量的數據圖, 分別以(a)固定電壓改變轉速與(b)固定轉速改 變電壓的方式測量 奈米 PSL 質量。虛線為理論轉速或理論電壓(括弧內的數值) 的位置 .....	32
圖 24 PSL 有效密度的測量結果 .....	33
圖 25 APM 進口處之 PSL 的粒徑分佈.....	34



圖 26 以燒結溫度(a)室溫與(b)800°C 燒結之多徑銀微粒數目濃度分佈圖 .....	35
圖 27 (a)未燒結與以(b)800°C 燒結之銀微粒有效密度 .....	36
圖 28 以蒸發溫度(a)1000 °C 與(b)1150 °C 產生之銀微粒的電移動度直徑與氣體動直徑之 間的關係圖 .....	37
圖 29 不同溫度產生之多徑分佈銀微粒的質量分佈 .....	38
圖 30 濾材上游的多徑分佈微粒之數目濃度分佈，6 小時內數目濃度分佈皆相當穩定 .....	41
圖 31 濾材(HD2583)對以(a)未燒結 (b)800 °C 燒結的多徑銀微粒之收集效率.....	43
圖 32 兩小時負載對濾材 HD2583 的壓力損失 .....	43
圖 33 濾材經過兩小時的負載後，中心過濾區明顯出現色差。過濾圓球形銀微粒的濾紙(左) 過濾區呈淺灰色，濾材纖維仍清楚可見。過濾不規則形銀微粒的濾紙(右)過濾區 呈深黑色，表面明顯累積了一層負載物 .....	44
圖 34 不規則銀團粒(蒸發溫度 1150 °C、燒結溫度為室溫)的最大長度與電移動度直徑的 關係圖 .....	45
圖 35 HD2583 的收集效率實驗值(at 0 min)與理論值比較結果.....	45
圖 36 以蒸發溫度 1000 °C 與燒結溫度(a) 室溫與(b) 800 °C 所產生的銀微粒於 MOUDI 進 口端(實線)與 SMPS 進口端(虛線)的數目濃度分佈圖。實線與虛線相近，顯示 MOUDI 與 SMPS 進口端的微粒特性相同 .....	46
圖 37 以(a)室溫與(b)800 °C 燒結之微粒的有效密度分佈圖。以室溫燒結的銀微粒經過混 合腔體後，微粒密度皆略低於未經過混合腔體的微粒。以 800 °C 燒結的銀微粒通 過混合腔體後，有效密度仍與未通過混合腔體的微粒相近 .....	47
圖 38 銀微粒的電移動度直徑與氣體動直徑之間的關係圖 .....	48
圖 39 30 奈米銀微粒(蒸發溫度 1000 °C，燒結溫度 800 °C)的 TEM 與 EDS 分析結果 ...	49
圖 40 60 奈米銀微粒(蒸發溫度 1000 °C，燒結溫度 800 °C)的 TEM 與 EDS 分析結果 ...	50
圖 41 以 SMPS/APM 與 MOUDI 測量之多徑分佈不規則銀微粒(蒸發溫度 1000 °C，燒結 溫度 25 °C)的質量濃度分佈圖.....	51
圖 42 以 SMPS/APM 與 MOUDI 測量之多徑分佈不規則銀微粒(蒸發溫度 1000 °C，燒結 溫度 800 °C)的質量濃度分佈圖.....	52
圖 43 EEPS 與 SMPS 的粒徑分佈數據比較.....	54
圖 44 以 SMPS 測量奈米微粒工作場所的微粒分佈。(a)實驗進行中的奈米微粒實驗室 (測 量時間約 30 分鐘)(b) 無實驗進行中的奈米微粒實驗室 (測量時間約 120 分鐘) (c) 奈米微粒實驗室外部走廊(測量時間約 120 分鐘) .....	56
圖 45 以 APM 測量奈米微粒作業場所的微粒密度 .....	57
圖 46 電移動度直徑與氣動直徑關係圖 .....	58
圖 47 實驗進行中的奈米微粒實驗室空氣中的微粒 TEM 影像與 EDS 分析結果 .....	59
圖 48 無實驗進行之奈米微粒實驗室空氣中的微粒 TEM 影像與 EDS 分析結果 .....	59
圖 49 奈米微粒實驗室外走廊空氣中的微粒 TEM 影像與 EDS 分析結果 .....	60
圖 50 SMPS/APM 與 MOUDI 的質量濃度分佈數據，(a)實驗進行中的奈米微粒實驗室(b) 無實驗進行的奈米微粒實驗室與(c)奈米微粒實驗室外的走廊.....	61

圖 51 測量柴油測站奈米微粒特性的現場情況 .....	63
圖 52 架設於柴油車排放口旁的實驗設備 .....	63
圖 53 柴油車檢測時，空氣中微粒的數目濃度分佈變化 .....	64
圖 54 (a)SMPS/APM 與 MOUDI 的 $PM_{0.1}$ 比值，(b)SMPS/APM 與 MOUDI 的 MMAD 比較圖 .....	65

# 表目錄

表 1 本實驗採用之起始設定值 (以 APM-3601 為例) .....	8
表 2 不同大小的微粒經過燒結後的峰值粒徑大小， $D_{m1}$ 與 $D_{m2}$ 分別為第二台高溫爐進口與出口處微粒的峰值電移動度直徑(mode electrical mobility diameter) .....	19
表 3 微米玻璃纖維濾材 HD2583 的參數表[25].....	24
表 4 高溫爐的銀微粒質量產生率 .....	24
表 5 微粒的有效密度與電移動度直徑之間的回歸關係 .....	36
表 6 以蒸發溫度 1150 °C、燒結溫度為室溫的條件下產生的不規則銀微粒之最大投影長度與寬度比值 .....	39
表 7 SMPS/APM 與 MOUDI 的奈米微粒質量特性測定比較表.....	40
表 8 電移動度直徑與有效密度之間的回歸關係 .....	48
表 9 SMPS/APM 與 MOUDI 測得之高溫爐氣流出孔銀微粒的 MMAD.....	53
表 10 SMPS/APM 與 MOUDI 測得之高溫爐氣流出孔銀微粒的 $PM_{0.1}$ .....	53
表 11 EEPS 與 SMPS 的粒徑分佈測量結果比較.....	55
表 12 以 DMA-APM 測量奈米微粒作業場所的微粒質量數據一覽表.....	57
表 13 作業場所奈米微粒質量濃度 .....	62



# 第一章 前言

作業場所與實驗室的空氣中若有較高濃度的奈米微粒，可能會對作業人員的健康造成負面影響，而目前國際上僅美國國家職業安全衛生研究所(NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health)提出工作人員的奈米微粒建議暴露限值(ReI, Recommended Exposure Limit)，是以質量濃度為基準，因此測量作業場所中奈米微粒質量濃度的技術扮演重要角色。

為掌握作業場所奈米微粒之重量濃度暴露，現階段已開發個人奈米微粒採樣器(PENS, personal nanoparticle sampler)可供勞工個人配戴測定暴露重量濃度，由於秤重因素，採樣時間必須增加，必須勞工良好配合，若是採用直讀式儀器，一般獲得數量濃度，若是轉換為重量濃度時必須掌握奈米微粒之密度，依據本所過去研究結果發現，奈米微粒膠結狀況影響密度非常大，奈米銀微粒密度可能由 1 變化至 10.5，大部分與銀金屬密度 10.5 有很大差距，未來推估奈米微粒之暴露重量濃度若依據銀金屬密度將數量濃度計算為重量濃度將產生很大誤差。

本所過去曾使用多微孔均勻衝擊器(MOUDI, Micro-Orifice Uniform Deposition Impactors)分析蒸發/冷凝法所產生的團聚銀微粒及恆定式霧化器產生的銀膠微粒粒經不同燒結溫度燒結後的質量濃度分佈。以 MOUDI 採集到的微粒質量濃度與 SMPS 所測得之總值量濃度進行換算得知微粒之外在密度，蒸發/核凝產生之團聚銀微粒，在燒結溫度為 100 °C 時，微粒外在密度為 1.12 g/cm<sup>3</sup>，與銀塊材密度(10.53 g/cm<sup>3</sup>)相差非常多，表示團聚的情形非常嚴重，但當燒皆溫度逐漸提高後，微粒外在密度也明顯跟著提高。最後當燒結溫度提升至 500 °C 時，微粒外在密度提高至 4.68 g/cm<sup>3</sup>，此結果表示原本團聚嚴重的銀微粒經燒結後，其形貌將會趨於圓球狀，造成外在密度的提升。霧化法所產生之銀膠微粒，燒結溫度為 400 °C 之內時，其外在密度並沒有明顯的變化，直到 500 °C 後，外在密度稍微上升至 1.98 g/cm<sup>3</sup>，計畫推測在銀膠微粒上的介面活性劑，部分已被蒸發而造成外在密度些許上升。上述結果中的外在密度僅是以 MOUDI 量測的總質量濃



度與 SMPS 量測的總數目濃度換算而得，由此方法所計算出的銀微粒外在密度無法與微粒的粒徑相關，僅可用來與銀微粒塊材密度比較，判斷微粒團聚程度。

另外爲了進一步探討特定的單徑微粒經不同溫度之燒結後有效密度的變化，將兩種微粒產生方法所產生出來的奈米銀微粒先由 DMA 篩選出電移動度粒徑分別爲 30、80、150、200、250 及 300 nm 之單徑微粒，再控制不同燒結溫度改變微粒形貌，最後使用 DMA-APM 串聯系統進行經燒結後的微粒質量量測與有效密度分析。爲利用蒸發/冷凝法所產生的團聚銀微粒，以 DMA 篩選出特定單徑微粒，經不同溫度燒結後微粒的有效密度變化。可發現利用 DMA-APM 系統分析出的微粒有效密度會隨著燒結溫度的提高，而越來越接近銀微粒的塊材密度，結果與計畫過去以多徑微粒進行燒結後分析出的微粒有效密度變化有相同的趨勢。

可知未來評估作業場所勞工奈米微粒暴露情形，若仍採用重量濃度來判斷，對於空氣中奈米微粒之密度應該有適當之掌握，才可較爲精確將現階段常見之奈米微粒數量濃度估計爲重量濃度。APM 可用於測量空氣中奈米微粒與次微米微粒的質量，目前主要的應用爲測量微粒的質量與有效密度(Effective Density)。由過去的研究結果顯示，已可以使用 APM、掃描式電移動度微粒分徑器(SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer)及 Aerotrak9000 等儀器測量實驗室產生的奈米微粒的有效密度、數目濃度、表面積濃度與質量，並使用自行研發的微孔濃縮式奈米粒子採樣器(CNS, Concentrated Nanoparticle Sampler)製備掃描式電子顯微鏡(SEM, Scanning Electron Microscope)或穿透式電子顯微鏡(TEM, Transmission Electron Microscope)的樣品，可用於微粒形貌的觀察與元素成分的分析。由於目前鮮少研究使用 APM 測量作業場所中奈米微粒的質量特性，計畫應用 APM 測量奈米微粒的有效密度，再以有效密度將 SMPS 的數目濃度分佈轉換成質量濃度分佈，可計算出空氣中奈米微粒的質量分佈與質量濃度等特性，並以此系統實際測量奈米微粒產生場所與作業場所中測量奈米微粒的質量濃度，期將 APM 應用於測量作業場所中奈米微粒的質量特性，以提供評估奈米微粒暴露風險所需的資訊。

## 第一節 作業場所中的奈米微粒暴露風險

奈米微粒(Nanoparticle)為直徑 100 nm 以下的微粒，若以氣動直徑( $D_{pa}$ , Aerodynamic diameter, 將微粒看成具有相同氣體動力特性的圓球形水珠)來看， $D_{pa}$  小於 100 nm 的微粒則稱之超細微粒(Ultrafine particle)或  $PM_{0.1}$ 。當一般無害物質的尺寸縮小至奈米等級，通常會產生無法預測的危害，而這類風險經常發生於作業場所與實驗室中[1]。

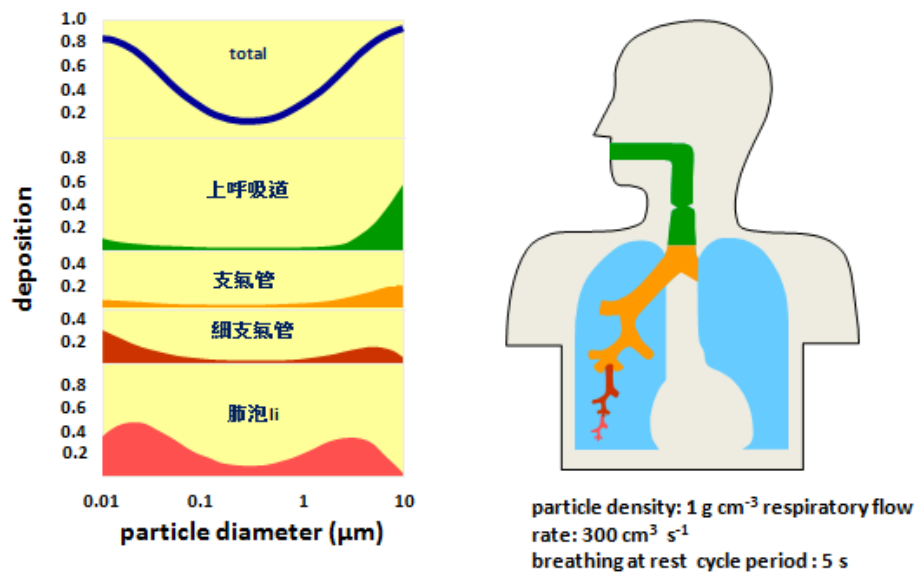


圖 1 不同大小的微粒在人體各呼吸器官的數目濃度分佈[2]

奈米微粒容易沉積於人類呼吸系統的深處，圖 1 為 10 微米以下的微粒經吸入人體後，於各呼吸器官的數目濃度分佈，顯示奈米微粒會進入細支氣管與肺泡等區域[2]。雖然奈米微粒或超細微粒對人體的健康危害仍正釐清中，但相關的動物實驗結果(ex: 奈米二氧化鈦暴露)已顯示透過呼吸進入生物體內的奈米級微粒比微米級微粒更具負面的健康風險[3]，美國國家職業安全衛生研究所(NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health)亦提到未來需要降低工作人員對這些物質的暴露。根據美國勞工部職業安全衛生管理局(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)2013 年的 "Working Safety with Nanomaterial"一文指出，工作人員在進行奈米技術研究或奈米物質

的生產過程中，可能會透過吸入、皮膚接觸或食入等途徑暴露於奈米物質中，而隨著奈米科技技術發展快速，預期此類暴露的情況將愈來愈普遍。

目前 NIOSH 對於工作場空氣中的奈米微粒暴露規範是以重量為標準，例如:OSHA 根據 NIOSH 提出的建議暴露限值(Recommended Exposure Limit, Rel)，建議工人暴露於大於 100 nm 二氧化鈦的濃度不得超過 2.4 毫克/立方公尺，暴露於 100 nm 以下之二氧化鈦(奈米微粒)的濃度不得高過 0.3 毫克/立方公尺。此外，對於氣動直徑小於 10 微米之奈米碳管與奈米纖維的 8 小時的加權平均值(Time-Weighted Average, TWA)必須低於 1 微克/立方公尺(OSHA)。若未來針對超細微粒的暴露法規仍是以質量濃度為基準，則奈米微粒與超細微粒的質量濃度測量將可能扮演重要的角色。

## 第二節 APM 之測量原理、傳輸函數與質量測量方法

APM 利用離心力(Centrifugal Force)與靜電力(Electrostatic Force)篩選具特定的電荷與質量比值(荷質比)的微粒[4]，如公式(1)所示:

$$S_c = \frac{m_c}{n \times e} = \frac{m_c}{q} = \frac{V}{\omega^2 r_c^2 \times \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (1)$$

式中， $S_c$  為通過 APM 的主要微粒荷質比(kg/C);  $m_c$  為通過 APM 的微粒質量;  $n$  為微粒帶電數目(#);  $e$  為單位電荷( $1.602 \times 10^{-19}$  C/#);  $q$  為微粒所帶的電荷(C);  $r_1$  為篩選區域的內徑(m);  $r_2$  為篩選區域的外徑(m);  $r_c$  為篩選區域的平均半徑( $(r_2+r_1)/2$ );  $\omega$  為 APM 旋轉速度(rad/s);  $V$  為 APM 的電壓(volt)。

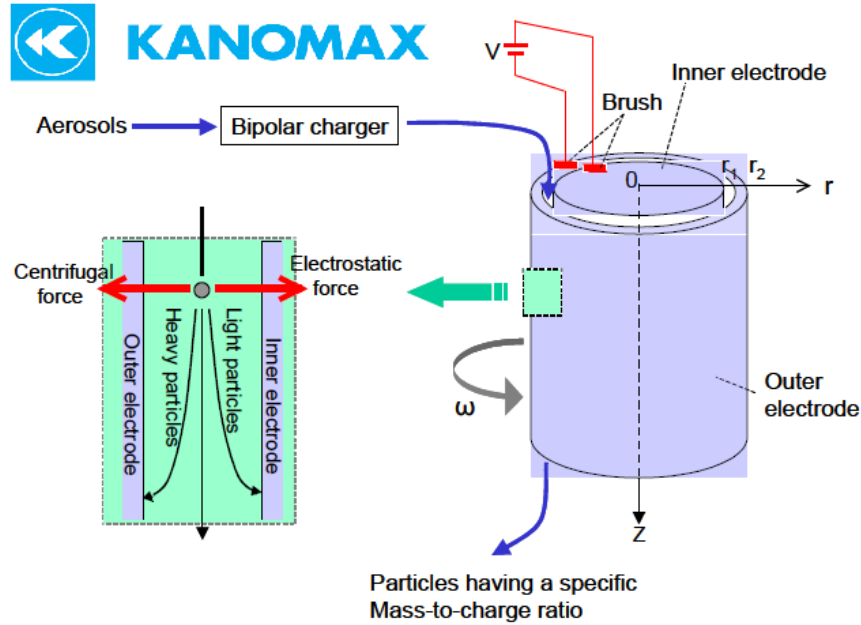


圖 2 APM 的主要構造與篩選機制(Kanomax Inc.)

圖 2 為 APM 的主要構造與篩選機制示意圖(Kanomax Inc., Japan)，微粒通過靜電中和器(Neutralizer, or Bipolar Charger)後，帶電微粒多半只帶單一電荷(Fuchs Theory)，接著帶電微粒會被導入 APM 的篩選區域(Classifying Region)，篩選區域為內圓柱體與外圓柱管之間間隙區域，帶電微粒在此區域會受到二個方向相反的外力，分別為離心力(朝圓柱外側)與靜電力(朝圓柱內側)。在固定的電場與旋轉速度下，若帶電微粒的荷質比太小(質量太輕或電荷太多)，則靜電力易大於離心力，相同地，若帶電微粒的荷質比太大(質量太重或未帶電)，則離心力易大於靜電力，這些外力較不平衡的微粒較容易碰到篩選區域的內外壁而被移除(圖 2 左小圖)，僅帶有適當荷質比的微粒可通過 APM。而在某一電壓與轉速的情況下，都會有個中心荷質比( $S_c$ , the Center Specific Mass)，帶有  $S_c$  的微粒在 APM 篩選區域內時，若所處的位置恰好在內外圓管壁的中心處  $r_c$ ，此時微粒所受的靜電力恰好會等於離心力。理論上，在忽略微粒的布朗運動時，帶有  $S_c$  的微粒有最大(或接近最大)的機率可通過篩選區域[4-5]，因此通常會以  $S_c$  作為某電壓與轉速下 APM 所篩選出的代表性荷質比，可透過控制 APM 的電壓與轉速來決定可通過 APM 的主要微粒荷質比。

過去的研究常使用傳輸函數( $\Omega_{APM}$ , Transfer Function)來描述微粒通過 APM 的比例，目前學術界普遍對傳輸函數的定義為某一帶有特定荷質比的微粒通過”篩選區域”的數目比率，如公式(2)所示， $N_{in}(S)$ 與  $N_{out}(S)$ 分別為帶有荷質比  $S$  之微粒於篩選區域進口與出口處的數目濃度[4]。假設微粒微圓球形、忽略微粒布朗運動且當微粒進入篩選區域內即與 APM 轉速相同，並假設篩選區域內的流場為穩態層流(Steady laminar flow)、速度分佈均勻(Uniform flow)且轉速與 APM 相同等條件下，推導出一個無因次參數  $\lambda$ ，在某轉速與流量下，由於不同荷質比的微粒會有不同的  $\lambda$  值，通常會以  $S_c$  計算較具代表性的  $\lambda_c$ ，Tajima 亦稱之篩選性能參數(APM classification performance parameter) [6]，如公式(3)所示。

$$\Omega_{APM} = \frac{N_{out}(S)}{N_{in}(S)} \quad (2)$$

$$\lambda_c = 2\tau_c\omega^2L/\bar{u}\lambda_c = \frac{2\tau_c\omega^2L}{\bar{u}} \quad (3)$$

其中

$$\tau_c = mB = \frac{mC(D_p)}{3\pi\mu D_p} \quad (4)$$

$$C(D_p) = 1 + \frac{2\lambda_{air}}{d_p} \left\{ 1.142 + 0.558 e^{[-0.999 d_p/2\lambda_{air}]} \right\} \quad (5)$$

$\tau_c$  為微粒動量反應時間(Moment response time)或放鬆時間(Relaxation Time)(s);  $\bar{u}$  為篩選區域內氣流的平均流速(m/s);  $m$  為微粒質量(kg);  $B$  為微粒的移動度(m/N · s);  $D_p$  為微粒的直徑(m);  $C(D_p)$  為滑脫校正係數(Cunningham slip correction factor);  $\mu$  為氣流流體的黏滯係數((N · s/m<sup>2</sup>);  $\lambda_{Air}$  為氣體分子平均自由行徑(Mean Free Path) (m)。



$\lambda_c$  決定了傳輸函數的高度(最大穿透率)與寬度(精確度), 如圖 3 所示[6], 較小  $\lambda_c$  的傳輸函數會有較高的穿透率, 但精確度較差, 而較大  $\lambda_c$  的傳輸函數雖然有較好的精確度, 但穿透率較低(圖 3 的  $\lambda$  即為  $\lambda_c$ ), 只要傳輸函數的  $\lambda_c$  相同, 即使轉速、電壓或  $S_c$  不同, 傳輸函數的形狀與高度仍會非常相似, 稱此特性為相似法則(Similarity Rule)。由於不同型號 APM 的幾何形狀、氣流流量、最大電壓與最大轉速可能不太相同, 因此各型號的 APM 通常會有  $\lambda_c$  的最佳化建議範圍, 例如 Tajima 建議 APM-3600 的  $\lambda_c$  建議落在 0.25~0.5 之間, 以保證 APM 的精確度與微分式電移動度分徑器(DMA, Differential Mobility Analyzer, TSI, USA)相近(假設鞘流流量(Sheath Flow rate)與氣膠流量(Aerosol Flow rate)的比值為 10 比 1 時)。

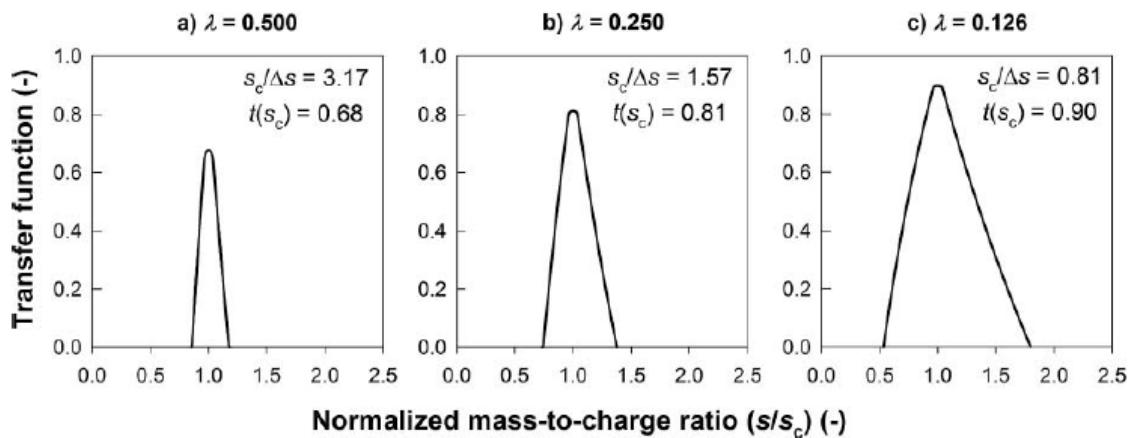


圖 3 傳輸函數的高度與寬度會隨著不同  $\lambda_c$  值而變化[6]

過去的文獻常在使用 APM 測量微粒質量時, 會先篩選使微粒呈單徑分佈(monodisperse), 例如 Ehara 使用單徑分佈的乳膠球標準微粒(Size Standard Particle)進行 APM 質量量測[5], 也有於 APM 上游設置 DMA 或靜電篩分器(Electrostatic Classifier, EC), 使進入 APM 的微粒盡量為單徑分佈[6-15], 此慣例可能是為了降低相同荷質比但多重帶電的微粒會影響 APM 篩選品質。因此在本計畫中, 若待測微粒為多徑分佈, 則先使用 EC 篩選出單徑微粒, 再使用 APM 測量微粒質量。

使用 APM 測量微粒質量時, 首先須考慮到  $\lambda_c$  值的大小, Tajima 建議  $\lambda_c$  設定在約為

0.2~0.5 左右[16]。選定  $\lambda_c$  值之後，接著要先假設微粒的密度，才可使用公式(3)與待測微粒的電移動度粒徑計算微粒的動量反應時間( $\tau$ )與對應的起始轉速( $\omega_0$ )，有了起始轉速後，便可根據靜電力與離心力的力平衡(公式 6)計算起始電壓( $V_0$ )。有了起始轉速與起始電壓，便可開始測量微粒質量。

$$m \times \omega_0^2 \times r_c = \frac{n \times e \times V_0}{r_c \times \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (6)$$

表 1 本實驗採用之起始設定值 (以 APM-3601 為例)

質量測量起始設定值				
$\lambda_c$	$\rho_{\text{bulk,PSL}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$D_m \text{ (nm)}$	$\omega_0 \text{ (rpm)}$	$V_0 \text{ (V)}$
~0.2	1.05	30	11760	3.38
~0.2	1.05	100	5940	29.55

以 APM-3601 的機型為例，若  $\lambda_c$  值設定為 0.2，待測微粒為圓球形固態乳膠微粒(PSL, Polystyrene Latex)，則先假設微粒密度為 PSL 的塊材密度(Bulk Density, 1.05 g/cm<sup>3</sup>)，並透過待測微粒的電移動度直徑( $D_m$ , Electrical Mobility Diameter, 經 DMA 篩選的單徑微粒直徑)計算微粒的假設質量，接著便可計算起始轉速( $\omega_0$ )及起始電壓( $V_0$ )，如表 1 所示。

APM 測量質量的操作方式理論上有”固定轉速(改變電壓)”與”固定電壓(改變轉速)”兩種。假設以”固定轉速(改變電壓)”的方式測量電移動度直徑為 30 nm 的 PSL，首先須測量 APM 進口處微粒的濃度，以做為判斷出口處的微粒濃度是否為最大值的參考依據，接著將 APM 的轉速固定在 11760 rpm，改變電壓，當 APM 出口端微粒數目濃度達最大值時，記錄所對應的電壓，即可透過轉速(離心力)與此電壓(靜電力)計算出 30 奈米 PSL 所對應的質量。接著透過  $D_m$  與微粒的質量可計算微粒的有效密度( $\rho_{\text{eff}}$ , Effective Density)(公式 7)。

$$\rho_{eff} = \frac{m}{\frac{1}{6}\pi D_m^3} \quad (7)$$

若微粒為密實的圓球形時，電移動度直徑恰等於微粒直徑，此時有效密度剛好等於微粒的塊材密度。而”固定電壓(改變轉速)”的方法亦採用相同的概念，先將 APM 的電壓固定在 3.38 V，接著改變轉速，直到 APM 出口端微粒數目濃度達到最大值時，記錄此轉速，即可推算微粒的質量。

過去文獻多採用”固定轉速(改變電壓)”的方法測量微粒質量[5,6,8,9,12,13,17]，相較之下，研究在過去計畫中則採用”固定電壓(改變轉速)”的測量方法，操作方試與過去文獻不同。由於過去文獻並未比較兩種測量方法的差異，因此本計畫將比較此兩種方法，並建議較佳的操作方式。

APM 對於直徑 50 nm 以上的微粒已被證實具有良好的準確度 (Kanomax Inc., 約正負 10%)，而 50 nm 以下的微粒則有低估微粒密度的趨勢，確切原因尚待釐清(圖 4, Kanomax Inc.)。目前 APM 的主要應用為測量微粒的有效密度(Effective Density)，有效密度可用於探討大氣微粒的有效密度[12-13]與研究奈米微粒的形貌特性[8,10]。由於 APM 並非採用秤重方法測量質量，可省去濾紙的準備與秤重所需的時間與人力，其質量數據經簡單計算即可獲得，使 APM 可準確且較快速地測量奈米微粒的質量特性。

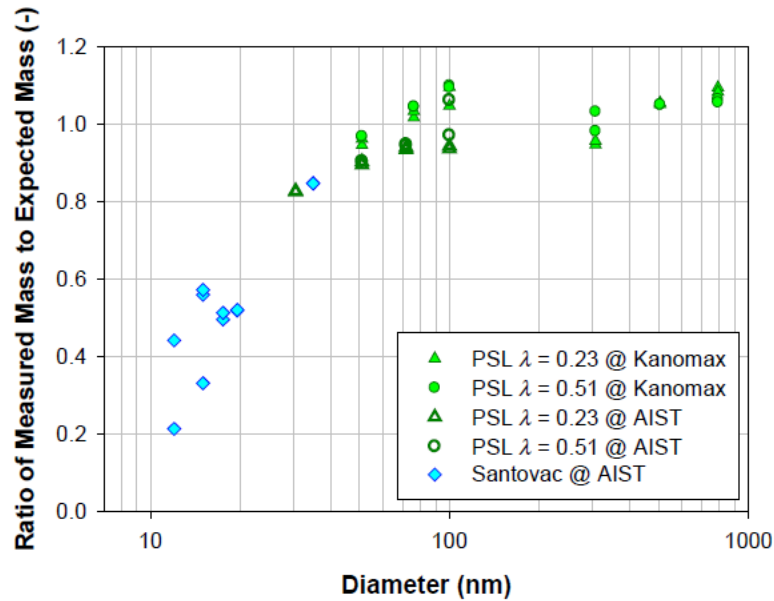


圖 4 以乳膠球與油滴(Santovac, 真空油)測定 APM-3601 的質量量測準確度(Kanomax Inc.)

### 第三節 APM 應用於奈米微粒質量特性測定

McMurry 首先應用 DMA 與 APM 測量大氣微粒的有效密度，大氣微粒採樣地點位於亞特蘭大(Atlanta)市區，測量結果發現電移動度粒徑為 309 nm 的微粒有效密度為 1.61 克/立方公分[13]。Park 使用 APM 測量柴油引擎產生的微粒之有效密度，並以此有效密度將 SMPS 的數目濃度分佈轉換成質量濃度分佈(公式 8)，然後將數據與 MOUDI 的採樣數據做比較[14]。由於 MOUDI 是以微粒的氣體動力直徑做採樣，而 SMPS 是以電移動度直徑做篩選，兩者數據比較前必須先將粒徑轉換成一致的單位，Park 利用  $D_m$  微粒與  $D_{pa}$  微粒的終端沉降速度(Terminal settling velocity)相同的定義(公式 9)，將氣動直徑轉換成電移動度直徑。Park 的 SMPS/APM 與 MOUDI 的質量濃度分佈比較結果如圖 5 所示，發現 100 nm 以下的微粒質量濃度較 MOUDI 的採樣數據低，推測可能是因為較大顆的微粒因彈跳進入微粒截取直徑(Cut-size)較小的衝擊板所致[14]。

$$N(D_m) \times V(D_m) \times \rho_{eff}(D_m) = M(D_m) \quad (8)$$

$$d_{pa} = d_m \sqrt{\frac{C(d_m) \rho_{eff}}{C(d_{pa}) \rho_0}} D_{pa} = D_m \sqrt{\frac{C(D_m) \rho_{eff}}{C(D_{pa}) \rho_0}}$$

(9)

式 8 中， $N(D_m)$  為  $D_m$  微粒的數目濃度( $\#/m^3$ )； $V(D_m)$  為以直徑為  $D_m$  的球體體積( $m^3$ )； $M(D_m)$  為  $D_m$  微粒的質量濃度( $kg/m^3$ )。式 9 中， $C(D_m)$  為電移動度直徑微粒的滑溜修正因數(Slip Correction Factor)； $C(D_{pa})$  為氣動直徑微粒的滑溜修正因數； $\rho_0$  為標準密度= $1000 (kg/m^3)$ 。

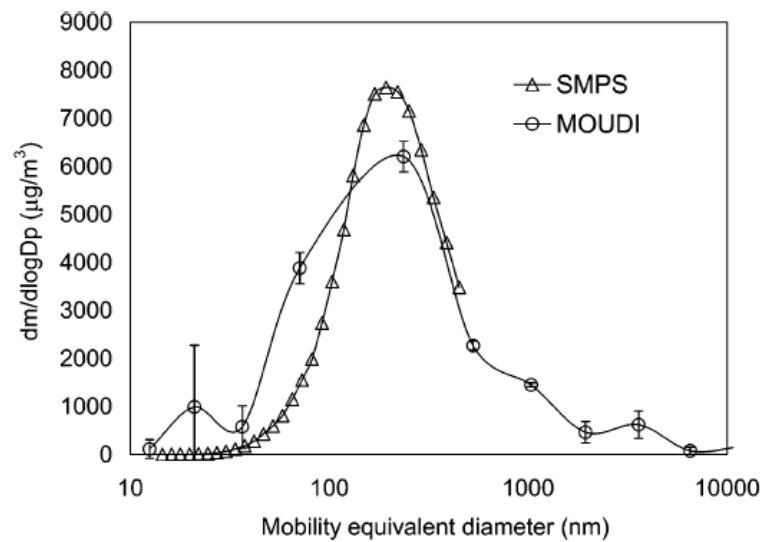


圖 5 SMPS/APM 與 MOUDI 的質量濃度分佈比較圖[14]

Kannosto 以電子低壓衝擊器(Electrical Low Pressure Impactor, ELPI)與 SMPS/APM 測量寒帶林(Boreal forest)的大氣微粒[18]，發現電移動度直徑 100 至 1000 nm 之間的微粒有效密度落在 1.1~2 克/立方公分(平均 1.5 克/立方公分)，而電移動度直徑 100 nm 以下的微粒的有效密度則落在 0.4~2 克/立方公分(平均 0.97 克/立方公分)，而凝結成長階段之奈米微粒的有效密度落在 1.2~1.5 克/立方公分(15 nm)與 0.5~1 克/立方公分(30 nm)。綜合文獻結果可知，大氣中次微米微粒(電移動度直徑  $1\mu m$  以下)的有效密度通常會落在 0.5~1.7 克/立方公分之間。Kerminen 使用 Berner 低壓衝擊器 (Berner Low-Pressure Impactor)測量柴油引擎排放微粒的粒徑分佈，並由對數濃度分佈數據中發現微粒的氣體動力直徑集中在 90 奈米、200 奈米與 700~1000 奈米等三個粒徑範圍[19]。

#### 第四節 纖維濾材奈米微粒過濾效率與負載測試

過濾(filtration)為最常見的微粒採樣與去除的方法，諸如呼吸防護(Respiratory protection)、微粒污染控制、處理放射性或有毒材料與室內清潔(如吸塵器)。收集微粒的濾材多半為纖維狀與孔洞狀，由於纖維狀的濾材是由非常細的纖維所構成，因此具有最大的投影面積。纖維去除微粒的機制主要可分為五種，分別為截留(interception)、慣性衝擊(Inertial impaction)、擴散(Diffusion)、重力沉降(Gravitational settling)與靜電吸引(Electrostatic attraction)等[20]，大小不同的微粒與其對應的纖維去除機制不盡相同，如圖 6 所示[20]，300 nm 以上的微粒以截留、慣性衝擊與重力沉降為主，200 nm 以下的微粒則以擴散機制為主。濾材的收集效率與纖維的特性與結構有關，如電荷密度、纖維直徑分佈、纖維厚度、填充密度與面速度有關[21-22]。

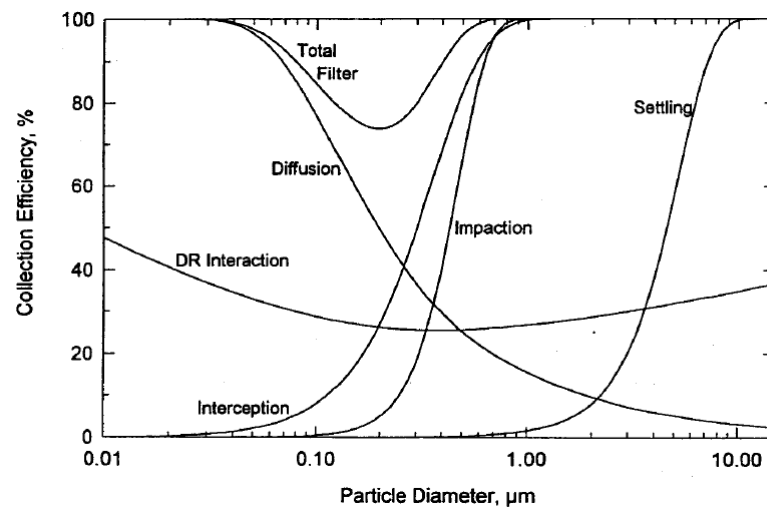


圖 6 單一纖維(Single-Fiber)對於不同大小微粒的去除機制與去除效率。(纖維厚度: 1 毫米，填充密度:0.05，纖維直徑: 2 微米，面速度(Face velocity):10 公分/秒) [20]

微粒的形貌亦影響濾材的搜集效率，Wang and Pui 比較圓球形 PSL 與多壁奈米碳管(MWCNT, Multiwall Carbon Nanotube)對濾材的穿透率，發現奈米碳管的開放性結構與較長的截留長度(interception length)增強了截留的去除效果，使電移動度直徑大於 100 nm 的多壁奈米碳管的穿透率明顯比圓球形乳膠球微粒低[23]。Buha 比較圓球形銀微粒與銀

團聚物(agglomerates)對奈米級纖維濾材的穿透率，由實驗與理論預測的結果發現，在相同電移動度直徑的條件下(20~200 nm)，團聚物的穿透率較圓球微粒低[24]。對於較小微粒而言，擴散為主要的去除機制，所以圓球微粒與團聚物的穿透率相近。對較大的微粒而言，由於截留機制的重要性提升，銀團聚物較長的分枝(branches)降低了穿透率。

Li 測量單徑與多徑分佈氯化鈉微粒(Sodium Chloride)對濾材的穿透率，以 CPC 測量單徑微粒在濾材上下游的數目濃度，並以 SMPS 測量多徑微粒在濾材上下游的數目濃度分佈，並計算穿透率，發現不論使用多徑或單徑微粒，穿透效率的實驗結果相近，因此建議可使用多徑分佈微粒進行簡易的穿透率測試[25]。因此本計畫採用多徑分佈的微粒進行濾材收集效率與過濾負載測試，並以 SMPS 掃描濾材上下游微粒，計算濾材的收集效率。

Buha 利用蒸發凝結法產生的銀微粒測試奈米纖維濾材的收集效率，並以理論模擬預測實驗結果[24]，濾材的過濾效率( $E_{filter}$ )的定義為

$$E_{filter} = 1 - P \quad (10)$$

式中，P 為微粒通過濾材的穿透率，P 與單纖維收集效率(Single fiber efficiency)的關係[7, 24-26]為

$$P = \exp\left(-\frac{4\alpha Et}{\pi d_f(1-\alpha)}\right) \quad (11)$$

式中  $\alpha$  為緊緻度solidity，t 為濾材厚度； $d_f$  為纖維的直徑；E 為單纖維收集效率，其中 E 包含四種收集機制，分別為擴散( $E_D$ )、截留( $E_R$ )、慣性衝擊( $E_I$ )與微粒在擴散時的截留( $E_{DR}$ )，因此，E 為四種收集效率的總合，如下式所示。

$$E = E_D + E_R + E_I + E_{DR} \quad (12)$$

其中，擴散收集效率為

$$E_D = 2.27Ku^{-\frac{1}{3}}Pe^{-\frac{2}{3}}\left(1 + 0.62KnPe^{\frac{1}{3}}Ku^{-\frac{1}{3}}\right) \quad (13)$$

Kn 為 Knudsen number，為  $\lambda_{air}$  與纖維半徑的比值 ( $Kn=2\lambda_{air}/d_f$ )，Pe 為 Peclet number ( $U_f d_f/D$ )，其中  $U_f$  為面速度，D 為微粒的擴散係數(Diffusion coefficient); Ku 為 Kuwabara Hydrodynamic factor，其定義為

$$Ku = -\frac{\ln\alpha}{2} - \frac{3}{4} + \alpha - \frac{\alpha^2}{4} \quad (14)$$

而截留收集效率為

$$E_R = \frac{(1+R)^{-1} - (1+R) + 2(1+1.996Kn)(1+R)\ln(1+R)}{2(-0.75 - 0.5\ln\alpha) + 1.996Kn(-0.5 - \ln\alpha)} \quad (15)$$

微粒為圓球形時，R 為微粒直徑與纖維直徑的比值，微粒為不規則團粒時， $R=L/d_f$ ，L 為不規則團粒的最大長度(Maximum length)。Kim 透過 TEM 測定不規則團粒的最大長度，發現團粒的最大長度與其電移動度直徑的關係為  $L=0.603D_m^{1.268}$ [7]。而慣性衝擊與微粒擴散時的截留效率可以下列二式表示:

$$E_I = \frac{Stk^3}{Stk^3 + 0.77Stk^2 + 0.22} \quad (16)$$

$$E_{DR} = \frac{1.24R^{2/3}}{(KuPe)^{1/2}} \quad (17)$$

式中， $R$  為  $L/d_f$ ， $Stk$  為 Stokes number，並定義  $Stk = \rho_p U_f^2 d_p / \mu$ 。微粒為圓球



形時， $\rho_p \approx 1$ ， $\rho_p$  為微粒的密度，若微粒為不規則團粒時， $\rho_p \approx 1.5$ 。圖 7 為 7.1 的模擬結果，空心圓為圓球形銀微粒的穿透效率實驗值，三角形為銀團粒的穿透效率實驗值，點虛線為圓球形微粒穿透率理論值，粗黑線為銀團粒穿透率的理論值，理論值與實驗值相當吻合。圖 7.2 為研究根據公式 10~17 重新計算穿透率理論值，並與圖 7.1 中的實驗數據重新比對，發現結果與 7.1 相同，成功重現 7.1 的預測結果。

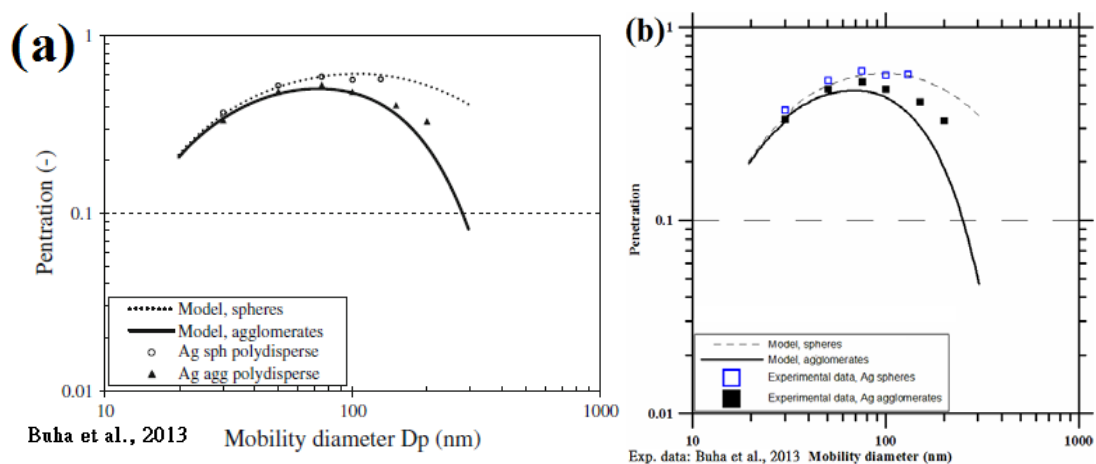


圖 7 圓球形銀微粒與不規則銀團粒對濾材的穿透率，(a)為[24]的實驗值(點)與理論值(線)比較圖，(b)為研究以公式 10~17 重新計算的理論穿透率(線)，成功重現[24]的預測結果

## 第五節 研究目的

研究目的分為三部分，第一部分為”氣膠微粒質量分析儀(Aerosol Particle Mass Analyzer, APM)改善建議與測定多粒徑微粒模式研擬與測定”，主要目的為探討 APM 質量測量的操作方法與校正，以確認較佳的操作方法與確保質量測量的準確性，接著建立 SMPS 與 APM 所組成的質量測量系統，測量不同形貌多徑分佈之銀微粒的有效密度、質量分佈與質量濃度，並與重量法之多微孔均勻衝擊器(MOUDI, Micro-Orifice Uniform Deposition Impactors)所測得的數據做比較。第二部分為”奈米微粒收集與過濾負載測試”，前者為製備銀微粒樣本，分別含有不同粒徑大小、不同形貌但重量相同的銀微粒樣本；後者為比較不同形貌之奈米與次微米微粒對微米級玻璃纖維濾材收集效率與負載壓損的影響。第三部分為”作業場所與奈米微粒產生場所的奈米微粒測定”，於作業場所與奈米微粒產生場所中，分別以核凝微粒計數器(CPC, Condensation Particle Counter)測量空氣中微粒濃度、以 SMPS 與引擎排氣電移動度分析儀(EEPS, Engine Exhaust Particle Sizer)測量粒徑分佈、以 APM 測量奈米微粒有效密度，再利用 SMPS 與 APM 所測得的數據計算作業場所與奈米微粒產生場所中奈米微粒的質量分佈與濃度，並與重量法之 MOUDI 的數據作比較，並提出改善建議。

## 第二章 研究方法

### 第一節 奈米銀微粒產生系統

本計畫使用蒸發核凝法(Evaporation/Condensation Method)產生奈米銀微粒，由兩台高溫爐所組成，如圖 8 所示，第一台高溫爐中(Lindberg/Blue, Model HTF55322C, USA, 管線長度 900 mm, 內徑 12.6 mm)先以 1000°C 或 1150°C 的溫度將銀粉(Sigma-Aldrich Silver powder, 2-3.5um, 純度大於 99.9%, SIGMA-ALDRICH, USA)蒸發，並通入乾淨空氣(約 1.1 或 1.5 liter/min)將核凝的微粒通入混合腔中(Mixing Chamber, 6 公升)，可穩定銀微粒來源並增加停滯時間(約 4~5.5 分鐘)讓銀微粒形成較大顆的銀團聚物(agglomerates)，接著導入第二台高溫爐(長度 900 mm, 內徑 12.6 mm)，其功能為燒結銀團粒以控制微粒的形貌，燒結的原理為利用高溫促進原子擴散(Atomic diffusion)速率，此時銀團聚物的銀原子經由擴散會與其他鄰近的銀原子聚在一起而成為更緊實的微粒[25]。若燒結的溫度越高(低於銀金屬熔點 961.78 °C)，原子的擴散速率越快，銀團粒因此能在相同的停滯時間下燒結成更趨近圓球形。圖 9 為銀團粒燒結的 TEM 影像示意圖，未被燒結的銀微粒(圖 9(a))為鬆散的鏈狀團粒，當燒結溫度大於 600 °C 時，可將銀團粒燒結成近似圓球形的微粒，當溫度提高到 800 °C 時，可燒結成更緊實的圓球微粒。

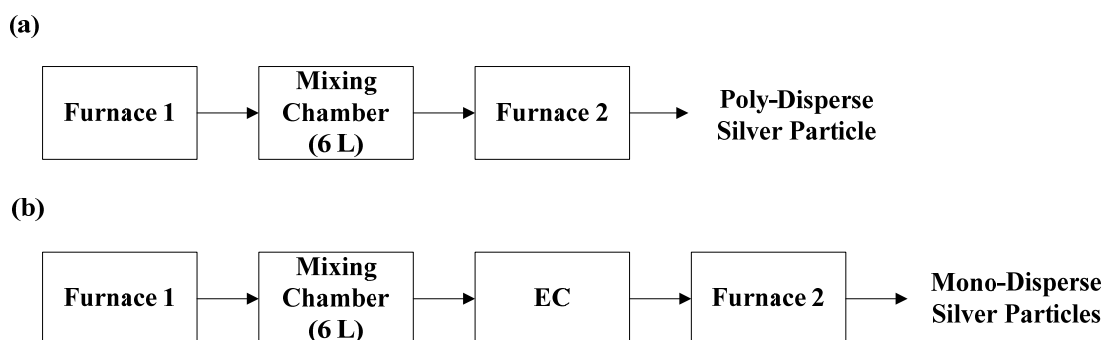


圖 8 本計畫使用的兩種銀微粒產生系統，分別用於(a)產生多徑分佈銀微粒與(b)產生單徑分佈銀微粒

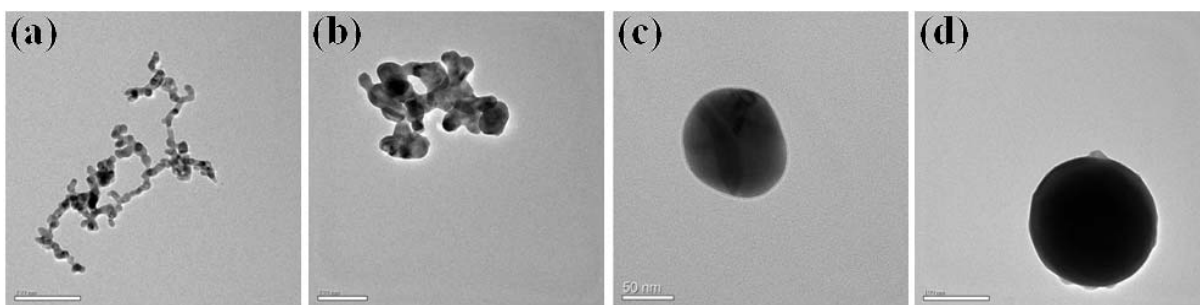


圖 9 以(a)未燒結 (b) 200 °C (c)600 °C [7](d)800 °C 燒結的奈米銀微粒，電移動度直徑皆為 100 nm

透過不同的蒸發溫度亦可產生不同的單峰多徑分佈微粒，圖 10 為銀微粒的多徑分佈示意圖，以 1150 °C 蒸發產生的銀微粒其電移動度直徑大於以蒸發溫度 1000 °C 所產生的微粒直徑，因為較高的蒸發溫度可蒸發較多的銀，並經核凝產生更多的銀微粒[26-27]，而在數目濃度較高的情況下，銀微粒更有機會與其他銀微粒團聚成更大的微粒。當燒結溫度為常溫(R.T., Room Temperature, 約 20~30 °C)時，銀微粒為不規則鏈狀團粒，若燒結溫度為 800 °C 時，銀團粒會被燒結成較小且緊實的圓球型微粒。

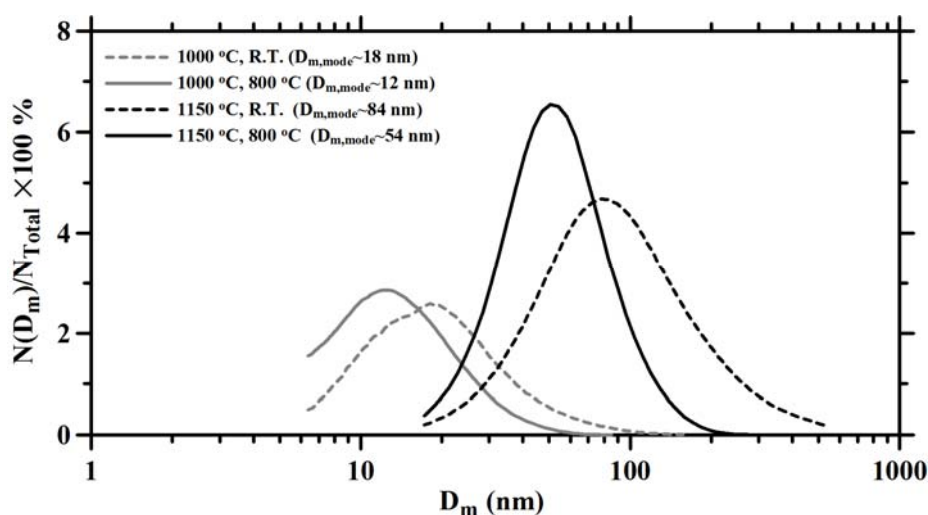


圖 10 在不同的蒸發溫度(1000 °C 與 1150 °C)與燒結溫度(室溫與 800 °C)下，可產生不同的單峰多徑分佈銀微粒

若需控制銀微的形貌與大小，則在兩台高溫爐之間加設一台 EC，EC 可決定進入第二台高溫爐的團粒大小，而特定大小的銀團粒經過燒結後，也會變成另一特定大小的銀微粒，燒結前( $D_{m1}$ )與燒結後( $D_{m2}$ )的微粒電移動度關係如表 2 所列。

表 2 不同大小的微粒經過燒結後的峰值粒徑大小， $D_{m1}$  與  $D_{m2}$  分別為第二台高溫爐進口與出口處微粒的峰值電移動度直徑(mode electrical mobility diameter)

400°C 燒結		800°C 燒結	
$D_{m1}(nm)$	$D_{m2}(nm)$	$D_{m1}(nm)$	$D_{m2}(nm)$
255	100	257	98.2
182	80	183	79.1
117.5	60	118	59.4
63.5	40	64	40.0
22	20	22.5	20.2

## 第二節 APM-3601 使用之探討

本計畫所使用的 APM 型號為 Model 3601(Kanomax, Inc.)，簡稱 APM-3601(圖 11)，可用轉速範圍為 1000~14000 rpm，而電壓的控制範圍則為 0.3~2000 V，氣流流量固定為 0.3 liter/min。為了比較”固定轉速(改變電壓)”與”固定電壓(改變轉速)”兩種質量測量方法，分別以此二種方法測量 PSL 奈米微粒的有效密度，PSL 粒徑分別為 30 與 100 nm(Certified Particle Size Standard,3000 Series Nanospheres<sup>TM</sup>, NIST Traceable Polymer Size Standard, Duke Scientific Corp.)，其塊材密度為 1.05 g/cm<sup>3</sup>，儀器設置如圖 12 所示，測量質量時， $\lambda_c$  設定在 0.2。透過有效密度與塊材密度之間差異可判定質量測量的準確性，兩種操作方法的準確性與操作特性皆會列入比較。



圖 11 日本 Kanomax 公司所生產的氣膠微粒質量分析儀(Model 3601) (Kanomax Inc.)

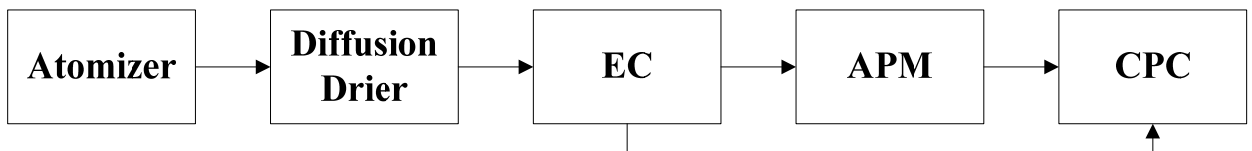


圖 12 使用 APM 測量 PSL 質量的儀器設置圖

首先將 PSL 懸浮液以體積百分率千分之一的比例稀釋於離子水中，使用霧化器 (Constant Output Atomizer, Model 3076, TSI Inc., MN, USA) 以 35 PSI(lb/inch<sup>2</sup>) 的壓差霧化產生 PSL，並以擴散乾燥器(Diffusion Drier) 去除多餘的水分，經乾燥的 PSL 接著進入裝有 DMA(Model 3085, TSI Inc., MN, USA) 的靜電篩分器(EC, Electrostatic Classifier, Model 3080, TSI Inc., MN, USA)，並在鞘流流量為氣膠流量十倍的條件下(Sheath flow : Aerosol flow=10:1)，分別產生 30 nm 與 100 nm 的單徑分佈 PSL。通入 APM 的流量為 0.3 liter/min，CPC(Model 3776, TSI, USA) 以低流量測量模式(0.3 liter/min) 偵測 APM 上下游的微粒數目濃度。APM 的操作方面，雖然 Kanomax 公司提供一套可自動控制 APM 電壓與轉速的軟體(APM\_Analyzer)，然而目前該軟體仍無法與硬體連線，本計畫仍以手動方式控制 APM 的電壓與轉速。

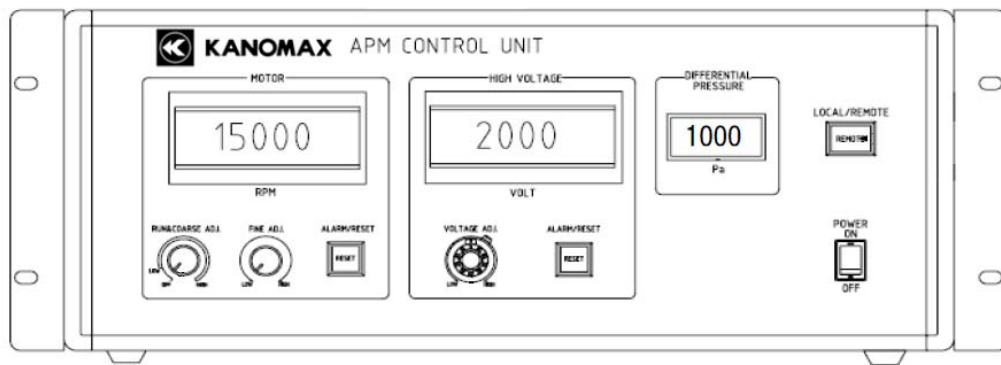


圖 13 APM-3601 的電壓與轉速控制器示意圖(Kanomax Inc.)

在使用 APM 前，務必校正電壓與轉速控制器，以確認運作是否正常。本計畫爲了確認電壓與轉速的實際值是否與控制器的面板(圖 13)所顯示的數值一致，分別以電錶與頻率計測量電壓與轉速訊號，並與控制數值做比較。APM 亦有其它測漏或定期保養的注意事項，詳細內容可參閱 Kanomax 公司提供的操作手冊 (Aerosol Particle Mass Analyzer Model 3081 Operational Manual)。

### 第三節 APM 應用測定多粒徑微粒模式研擬

本計畫使用 APM 與 SMPS 測量多徑分佈銀微粒的有效密度、數目濃度分佈與質量濃度分佈，並與 MOUDI(秤重法)所測得的質量數據作比較，並探討兩者的差異與關係。圖 14 爲測定多徑微粒模式的實驗儀器設置圖，多徑分佈銀微粒產生系統的詳細配置如圖 8(a)所示，通入高溫爐的流量爲 1.1 liter/min，使用兩種蒸發溫度(1000 °C 與 1150 °C) 與兩種燒結溫度(室溫與 800 °C)，共產生四組不同的多徑分佈銀微粒。先以 APM 測量銀微粒的有效密度， $\lambda_c$  設定爲 0.22，並以 SMPS 測量銀微粒的數目濃度分佈，再使用 MOUDI 測量銀微粒的質量濃度分佈，MOUDI 採樣的時間爲 1 小時。MOUDI 的鋁箔片皆以噴霧法均勻塗上矽油(KS96SP, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd, Japan)，以降低微粒的彈跳影響，並在最後一階裝設 2 微米孔徑之鐵氟龍濾紙(Teflon filter)收集氣動直徑小於 56 nm 的微粒，採樣後的鋁箔片經溫度、濕度調理約 24 小時後，以秤重方式測量微粒的質

量分佈。利用有效密度將 SMPS 的數目濃度分佈轉換成質量濃度分佈，並把電移動度直徑轉換成氣動直徑，再與重量法的 MOUDI 的數據做比較。

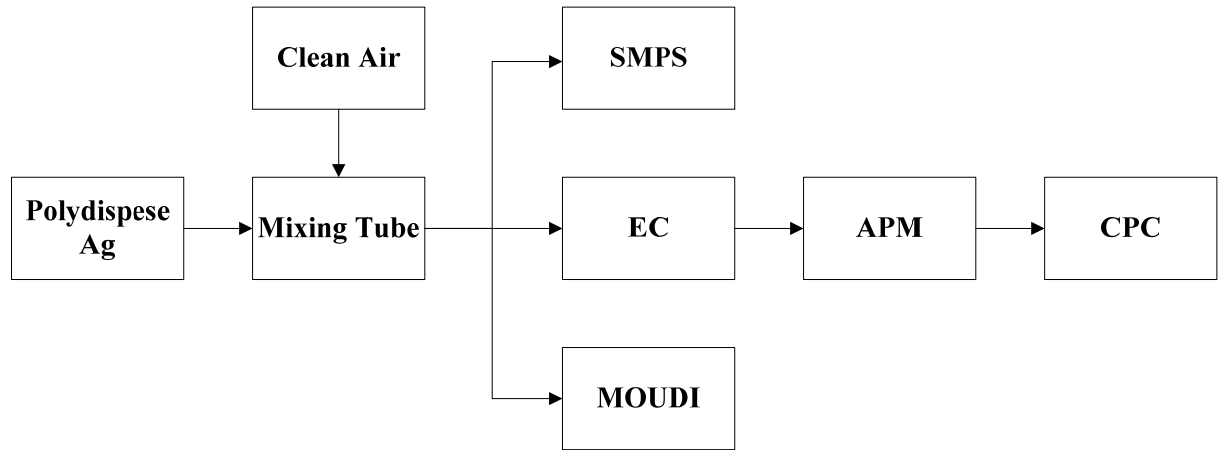


圖 14 測定多徑微粒模式的實驗儀器置圖

由於 MOUDI 需要 30 liter/min 的採樣流量，而銀微粒產生系統的微粒流量僅為 1.1 liter/min，因此本實驗利用混合管(Mixing Tube)增加流量，通入乾淨空氣(Clean air, 約 28.9 liter/min)將流量補足。補注流量會使採樣的微粒濃度稀釋，因此 MOUDI 所測得的數據須在乘上稀釋倍率 $[(28.9+1.1)/(1.1) \div 27.3]$ ，將濃度還原成 SMPS 測量時的濃度。此外，由於混合管的體積小(約 6 cm<sup>3</sup>)，微粒的停留時間極短(約 0.01 秒)，且混合管出口與 MOUDI 採樣口之間的管線很短，微粒因混合而團聚情況應不嚴重，因此本實驗忽略補注空氣對微粒的形貌與數目濃度分佈之影響。

## 第四節 纖維濾材過濾奈米微粒效率及負載測試

### 一、奈米微粒過濾效率

奈米微粒收集的實驗設置圖如圖 15 所示，每片濾紙採集量控制在 0.5 微克(以有效密度與 CPC 數目濃度作推算)。第一台高溫爐的溫度設定在 1150°C，通入高溫爐的流量控制在 1.1 liter/min。採集 40 nm 以上微粒時，使用混合腔體增加大顆微粒的數目濃度，而在採集 20 奈米微粒，則不使用混合腔體，可增加小顆微粒的數目濃度。第二台高溫



爐的溫度則分別設定為室溫、400°C 與 800°C。當燒結溫度為室溫時，使用 EC 篩選不同大小的單徑分佈微粒，並使用濾紙(FLUOROPORE™ Membrane Filter, 0.45µm FH, EMD MILLIPORE Corp., Germany)與其墊片(ABSORBANT PADs, EMD MILLIPORE Corp., Germany)收集足夠重量的微粒。而當第二台高溫爐的溫度為 400°C 與 800°C 時，使用 EC 控制進入第二台高溫爐的微粒粒徑，使燒結微粒的電移動度直徑符合預定大小(如表 1 所示)。

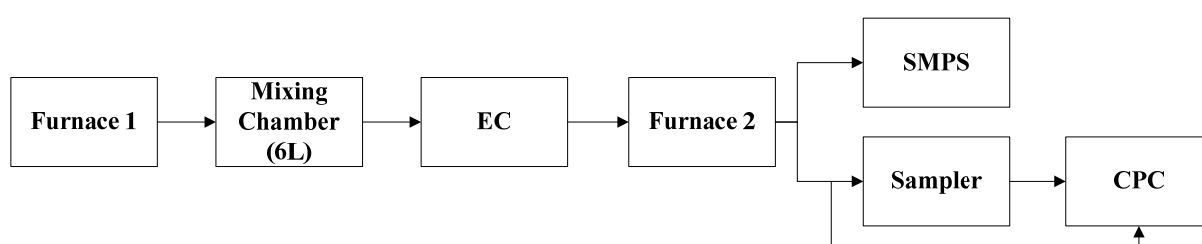


圖 15 奈米微粒收集系統之實驗設置圖

## 二、過濾負載測試

過濾負載測試的濾紙採用 P95 等級(oil Proof)的微米玻璃纖維濾材(Microfiberglass, HD2583, Hollingsworth & Vose, USA)，HD2583 的主要用途為吸塵器或空氣清淨機的濾材，濾材特性如表 3 所列。本計畫以 10.6 公分/秒的面速度對直徑 3.5 公分的圓型濾紙進行過濾負載測試，濾材的負載量可根據有效密度與數目濃度分佈推算而得，高溫爐的銀微粒質量產生率如表 4 所示，每次過濾試驗的總負載時間為 2 小時，估計濾材的總負載約為 1.1~1.2 毫克的銀微粒(1.14~1.25 g/m<sup>2</sup>)。過濾負載測試時，每 30 分鐘以 SMPS 與壓力表分別測量濾材上下游的微粒數目濃度分佈與濾材的壓力損失，計算出不同負載量下的過濾效率，比較不同形貌的微粒對過濾效率與負載壓損的影響。過濾負載測試的實驗架設方法如圖 16 所示，銀微粒產生系統與圖 8(a)相同，通入高溫爐的氣流流量為 1.1 liter/min，蒸發溫度設定為 1150 °C，燒結溫度分別為室溫與 800 °C，可產生多徑的不規則銀團粒與圓球形銀微粒。

表 3 微米玻璃纖維濾材 HD2583 的參數表[25]

厚度 Thickness (cm)	0.06
基重 Basis weight (g/m <sup>2</sup> )	79.8
纖維密度 Fiber density (g/cm <sup>2</sup> )	2.4
緊緻度 Solidity	0.056
有效纖維直徑 Effective fiber diameter (μm) (Rubow, 1981)	1.9
有效纖維直徑 Effective fiber diameter (μm) (Davies, 1952)	2.1
有效孔徑直徑 Effective pore diameter (μm) (Benarie, 1969; Chen, 1955)	8.2
壓損 (cmH <sub>2</sub> O) at 5.3 cm/s	1.13
穿透率 TSI 8130 AFT <sup>1</sup> : NaCl at 5.3 cm/s	3.94
註 1: AFT=Automated Filter Tester	

表 4 高溫爐的銀微粒質量產生率

1.1 liter/min of aerosol flow from 2nd Furnace (1150 °C)		
Sintering Temperature (°C)	室溫	800 °C
mg/cm <sup>3</sup>	8.49E-06	8.87E-06
μg/m <sup>3</sup>	8485.64	8866.63
mg/s	1.56E-04	1.63E-04
Time for 1 mg (min)	107.13	102.53

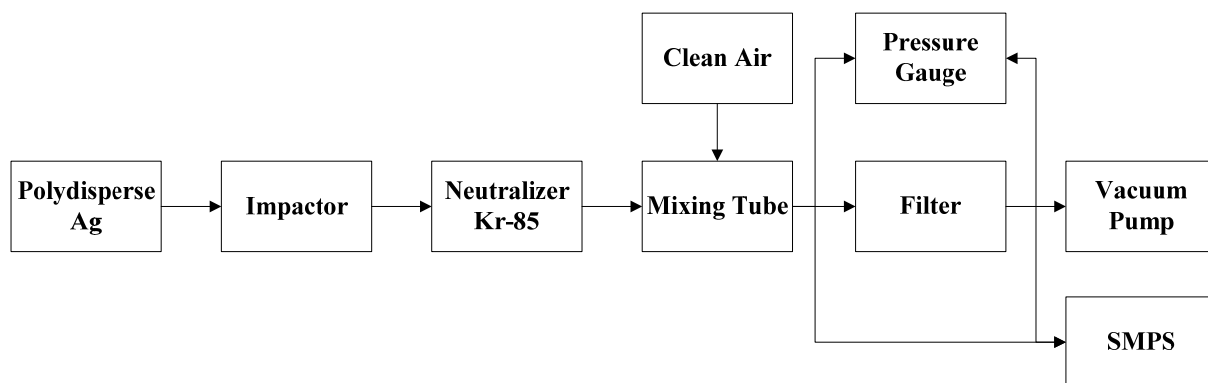


圖 16 過濾負載測試實驗設置圖

使用不規則微粒測試濾材時，於高溫爐下游處設置原裝於 SMPS 上的衝擊器 (Impactor) 以去除氣動直徑大於 600~700 nm 的微粒，此舉可避免過大的微粒對濾紙造成不必要的負載壓力損失，由於負載量是根據銀微粒的有效密度與數目濃度分佈推算，若微粒粒徑超出有效密度的可測量範圍或 SMPS 的可掃描範圍，將低估或無法推算實際負載質量，因此去除過大微粒可增加推算負載量的準確度。需要注意的是，由於高溫燒結之圓球形銀微粒的密度大，此衝擊器會使電移動度直徑 150 nm 以上(氣動直徑約 650 nm) 的微粒被衝擊器收集，由於此部分的微粒仍可利用有效密度與數目濃度分佈推得，因此以圓球形銀微粒進行過濾測試時，會特別移除此衝擊器。微粒通過衝擊器後，使用靜電中合器(Kr-85)去除微粒帶電量，可避免靜電對收集效率的影響。

## 第五節 APM 應用於奈米微粒作業環境現場

本計畫共進行多場次的作業場所與奈米微粒產生場所的奈米微粒測定，場所分別為產生奈米微粒的高溫爐氣流出口(Furnace Outlet, 6 場次)、實驗進行的奈米微粒實驗室(圖 17, 門窗緊閉，冷氣開啓)、無實驗進行的奈米微粒實驗室(圖 18, 前後門暢開且通風)、奈米微粒實驗室的走廊(圖 18, 室外)、柴油車排煙檢測站(圖 19)與等場所進行。

”實驗進行”的定義為在實驗室內使用高溫爐產生銀微粒，雖然含有銀微粒的氣流排放至實驗室環境前，有先通過 HEPA(High Efficiency Particulate Air)過濾器過濾，但在更換儀器設備或管線時仍會發生銀微粒逸散的情形，而更動管線為實驗過程中常發生的情

況(例如高溫爐出口管線、SMPS 出口端管線、APM 進出口端的管線，CPC 進口端的管線皆常需要更動)，因此有一定量的銀微粒會逸散至實驗室的空氣中。選定無實驗進行的奈米微粒實驗室的原因除了測量空氣中的奈米微粒外，此數據亦可做為實驗室的背景濃度。測量奈米微粒實驗室走廊上的奈米微粒，可模擬測量大氣環境中奈米微粒的情況。本團隊亦前往新竹市柴油車排煙檢測站(簡稱柴油測站)進行作業場所的奈米微粒測量，並測試以 APM 為主的微粒質量測量系統於作業場所中的操作情況，並以此採樣經驗提出建議。

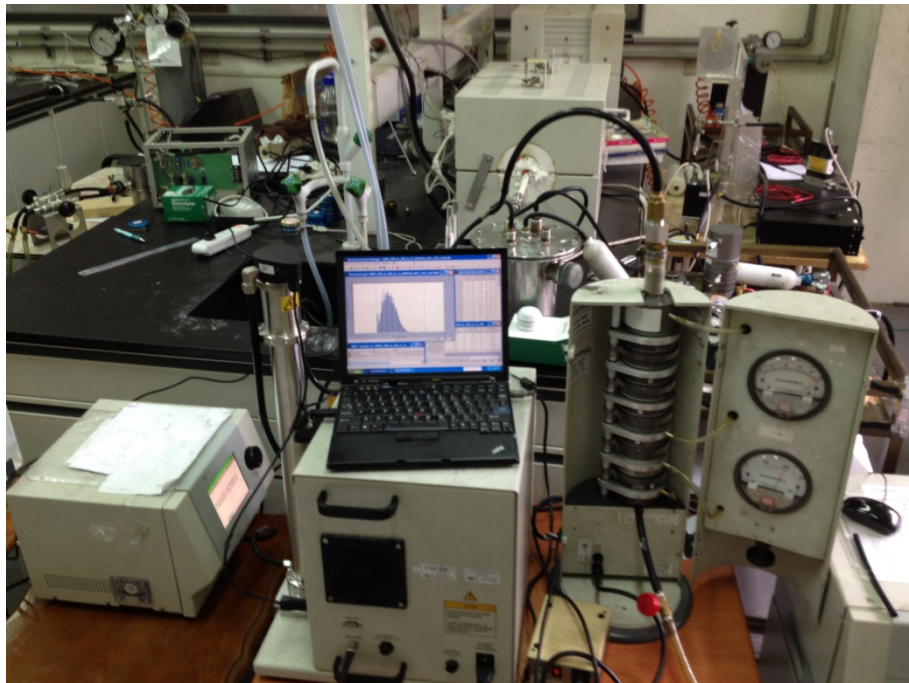


圖 17 實驗進行中的奈米微粒實驗室



圖 18 圖左為門窗敞開且無實驗進行的奈米微粒實驗室，圖右為奈米微粒實驗室的走廊



圖 19 架設於柴油車排煙檢測站的儀器設備，有左至右分別為 EEPS、SMPS、MOUDI 與 APM 的電壓轉速控制器

## 1. 高溫爐氣流出口

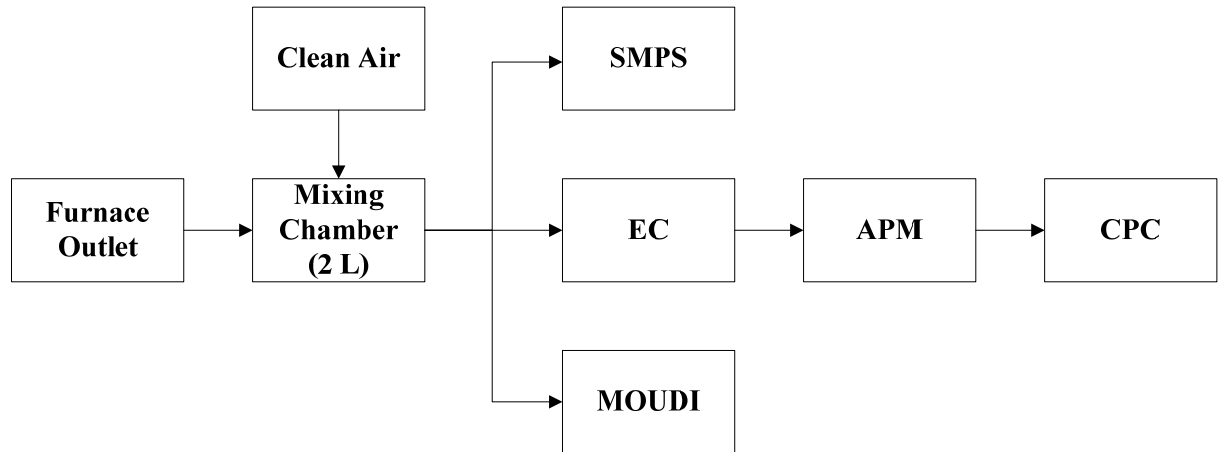


圖 20 高溫爐氣流出口的微粒特性測量系統

測量高溫爐排出口微粒特性的測量系統如圖 20 所示，高溫爐的詳細配置如圖 8(a) 所示，通入高溫爐的流量為 1.1 liter/min，使用蒸發溫度 1000 °C 與兩種燒結溫度(室溫與 800 °C)，可分別產生多徑分佈的不規則銀團粒與圓球形的銀微粒，兩種分佈的銀微粒各進行三場次的採樣。首先以 APM 測量銀微粒的有效密度， $\lambda_c$  設定為 0.22，並以 SMPS 與 MOUDI 同時測量銀微粒的數目濃度分佈與質量濃度分佈，採樣時間皆為 1 小時。MOUDI 的鋁箔片皆以噴霧法均勻地塗上矽油，以降低微粒的彈跳影響，並在最後一階裝設 2 微米孔徑之鐵氟龍濾紙收集氣動直徑小於 56 nm 的微粒，採樣後的鋁箔片經溫度、濕度調理約 24 小時後，以秤重方式測量微粒的質量分佈。SMPS 的數目濃度數據經有效密度與電動直徑的轉換後，再與重量法的 MOUDI 的數據做比較。亦以 TEM 分析微粒的結構與成分。由於 EEPS 於這段採樣期間無法正常運作，因此 EEPS 並未納入此六場次的奈米微粒特性測定。

於實驗室、實驗室走廊與柴油車排煙檢測站的奈米微粒測定系統如圖 21 所示，分別使用 CPC 測量微粒總數目濃度、SMPS 與 EEPS 測量數目濃度分佈、APM 測量奈米微粒的有效密度(假設微粒密度為 1 g/cm<sup>3</sup>,  $\lambda_c$  設定在 0.2)、MOUDI 測量微粒的質量分佈與濃度(採樣流量為 30 liter/min)。SMPS 與 MOUDI 的採樣時間視設備數量與空氣中的微



粒濃度而定，由於實驗進行的奈米微粒實驗室、無實驗進行的奈米微粒實驗室與奈米微粒實驗室的走廊等三處場所的微粒數目濃度較低(約  $10^3 \sim 5 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ )，採樣時間為 24 小時，由於設備不足，SMPS 僅於 24 小時中分段採樣 30 分鐘至 2 小時，並以總平均值作為測量數據。柴油車排煙檢測站的微粒數目濃度高(約  $10^5 \sim 10^6 \text{ \#/cm}^3$ )，MOUDI 的採樣時間降為為 1~2 小時，並與 SMPS 同時採樣。採樣後，比較 SMPS 與 EEPS 的數目濃度分佈，觀察不同大小奈米微粒的有效密度，以 TEM 分析微粒形貌，並以有效密度與數目濃度分佈計算奈米微粒的質量濃度分佈與  $\text{PM}_{0.1}$  的質量濃度，並與 MOUDI 的數據做比較。

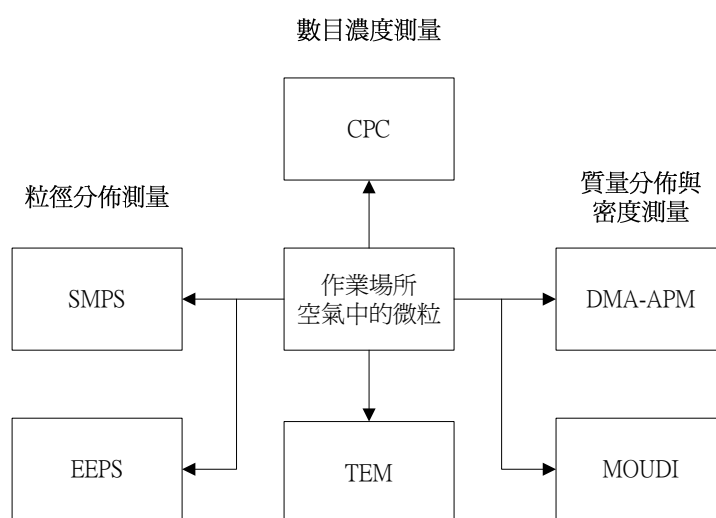


圖 21 作業場所的奈米微粒測量系統示意圖

### 第三章 結果與討論

#### 第一節 APM 應用改善模式

多次 APM 校正後發現，發現 APM-3601 電壓轉速控制器所顯示的電壓值皆大於實際值，而轉速值皆低估實際值。圖 22 為 APM-3601 電壓轉速控制器的校正結果，C 1 代表第一次校正(calibration)，C 2 代表第二次校正，以此類推，每次校正的日期皆不相同， $V_{\text{controller}}$  與  $\omega_{\text{controller}}$  分別為控制器面板所顯示的電壓值(V)與轉速值(rpm)， $V_{\text{measured}}$  與  $\omega_{\text{measured}}$  分別為電壓計與頻率計測得的電壓值與轉速值。

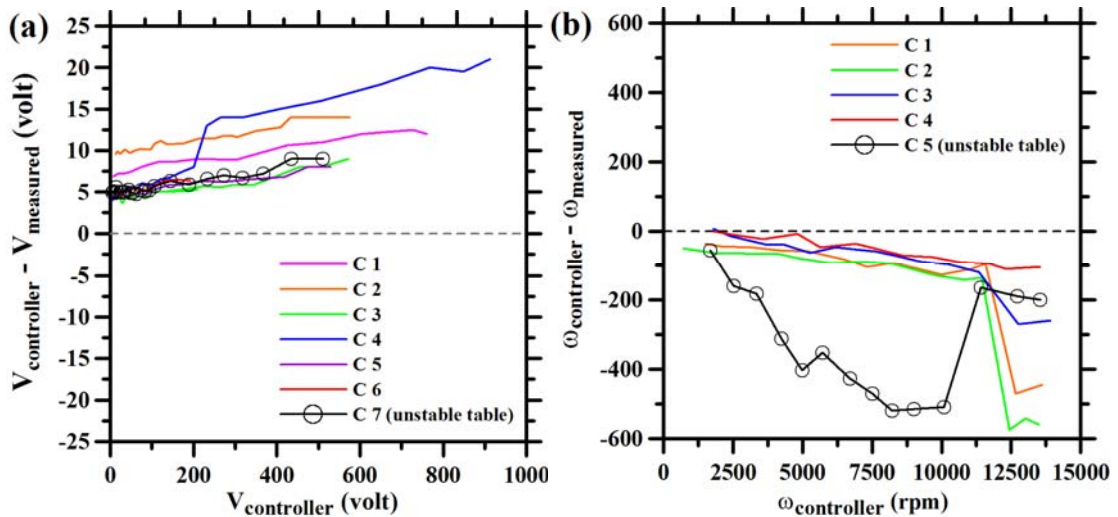


圖 22 APM-3601 控制器的(a)電壓與(b)轉速控制準確度

圖 22(a)顯示  $V_{\text{controller}}$  的數值皆高於實測值，當  $V_{\text{controller}}$  小於 100 V 時(篩選 nm 級微粒常用的電壓範圍)，高估量至少 4 V 以上，最大高估量可達 10V。當篩選微粒的電壓越低，高估電壓的影響越大。以  $\lambda_c=0.22$  為例，測量 500 nm、100 nm 與 20 奈米 PSL 微粒時，以  $V_{\text{controller}}$  計算微粒質量將造成 1.2 %、13.5%與 143 %的高估。此外，電壓的高估量會隨  $V_{\text{controller}}$  的增加而提高，而且會隨時間而改變，因此建議應以電壓計實際測量電壓，以得到正確的電壓值。

圖 22(b)為轉速的校正結果， $\omega_{\text{controller}}$  皆低於實測值，當轉速低於 10000 rpm 時，低



估量小於 150 rpm，當轉速提高到 10000 rpm 以上時，低估量有增加的趨勢，當轉速接近 13000~14000 rpm 時，高估量可達 300~560 rpm。不過轉速對質量測量準確性的影響不大，只有在 APM 轉速低於 1500 rpm 時，才會有 5% 以上的質量低估。儘管轉速對質量測量準確度影響不大，研究仍建議使用頻率計(某些三用電錶也有此功能)測量轉速，因為控制器面板上的轉速值(rpm)常常跳動頻繁，操作者難以讀出適當的數值，或得花更多的時間來判斷轉速值，相較之下，頻率計所採用的單位是赫茲(Hz)，Hz 的單位比 rpm 大 60 倍，可將轉速的訊號縮小，間接降低數值跳動的干擾，可容易地讀出穩定的轉速值。

由於 APM 的馬達在高速旋轉時，會有明顯的震動情形，同時高速運轉的物體具有一定的危險性，為求安全，APM 多半放在堅固且穩定的桌面上(如實驗桌)。然而在戶外採樣時，可能會將 APM 置於臨時架設的桌子上，桌子結構可能較不穩固，除了安全疑慮外，亦可能會影響到 APM 的準確性。為了探討桌面穩定度對 APM 電壓與轉速控制的影響，研究將 APM 置於較不穩的桌面上，並進行電壓與轉速的校正，校正結果如圖 22 中的空心圓(Unstable Table)所示。圖 22(a)可看出電壓控制的準確度不受桌面的穩定度影響，與置於穩固桌面的 APM 無異。相較之下，圖 22(b)明顯可看出轉速的低估量明顯增大，轉速為 5000~10000 rpm 時，轉速的低估量為 300~ 500 rpm，是置於穩固桌面的 APM 之低估量的 3~5 倍，可能造成 10~16% 的質量低估，顯示不穩固的桌面會增加 APM 轉速的低估量，影響質量測量的準確性。

因此研究建議，應採用電壓計及頻率計讀取電壓與轉速值，可得到更正確且易讀取的數值，同時 APM 應放置於穩固的桌面上，以確保使用者的安全與質量測量的準確性。

以兩種操作方式測量 PSL 有效密度的結果如圖 23 所示，圖 23(a)採用”固定電壓(改變轉速)”，圖 23(b)採用”固定轉速(改變電壓)”， $C_{out}$  與  $C_{in}$  分別代表 APM 出口處與進口處的微粒數目濃度， $C_{out}$  與  $C_{in}$  的比值代表微粒的通過率，又稱反應頻譜(Response Spectra)。圖 23(a)中的垂直虛線指出 100 與 30 奈米 PSL 所對應的轉速，圖 23(b)中的垂直虛線指出 100 與 30 奈米 PSL 所對應的電壓，這些虛線可做為質量測量準確度的基準，若最大的通過率的位置(轉速或電壓)與虛線相近，則代表質量測量的準確度高。

實驗結果可發現，無論是使用固定電壓(改變轉速)或固定轉速(改變電壓)的方式測量 奈米 PSL 的直徑，最大通過率所對應的轉速或電壓均相當接近理論值，代表兩種質量測量的操作方式皆可準確地測量奈米微粒的質量。

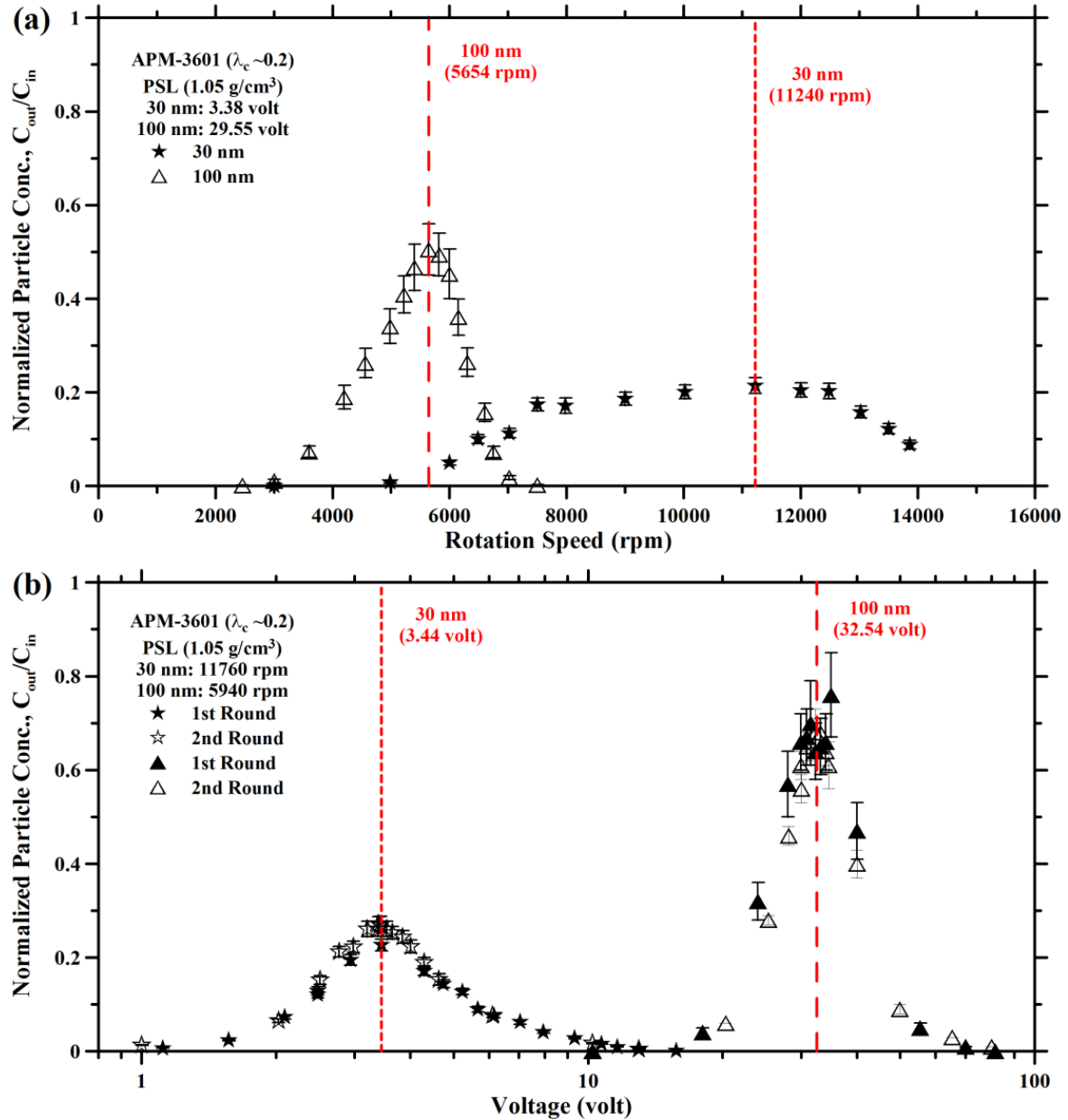


圖 23 APM 測量 奈米 PSL 質量的數據圖，分別以(a)固定電壓改變轉速與(b)固定轉速改變電壓的方式測量 奈米 PSL 質量。虛線為理論轉速或理論電壓(括弧內的數值)的位置

圖 24 為奈米微粒有效密度的測量結果，十字與空心菱形記號分別為固定電壓(改變轉速)的測量結果，前者為去年數據(2012)，後者為今年數據(2013)，實心菱形為今年的固定轉速(改變電壓)的測量結果，有效密度與 PSL 塊材密度( $\rho_{\text{PSL}}$ )的相對誤差皆低於  $\pm 10\%$ ，代表 APM 可準確測量奈米級微粒的質量。

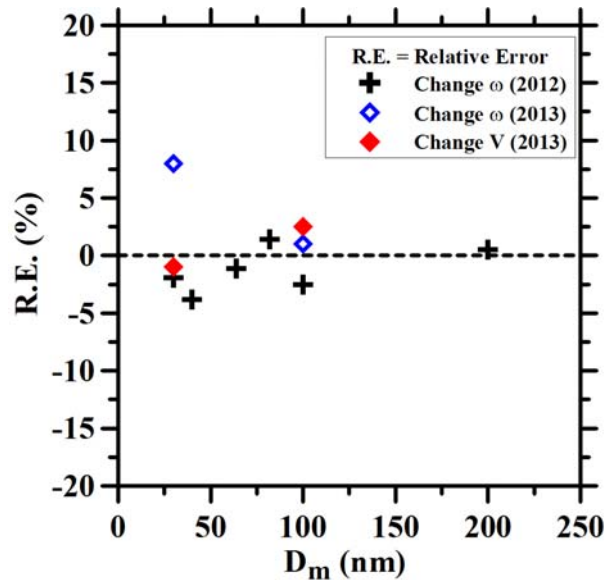


圖 24 PSL 有效密度的測量結果

若從操作情況來比較兩種操作方式時，研究認為”固定轉速(改變電壓)”的方式較容易操作，因為控制器對於電壓的控制力較好，操作者可快速地調到指定的電壓，而採用”固定電壓(改變轉速)”時，需要多花數十秒的時間等轉速質穩定，且不易調到指定的轉速。而在高轉速測量的情況下(例如測量較輕或較小的微粒)，操作者更需要花時間調整馬達的轉速，相較之下，電壓控制則不受此影響，仍可快速且準確地調整。因此，儘管兩種操作方式對奈米微粒的質量測量準確度相近，但就操作便利性來看，研究仍建議採用過去慣用的”固定轉速(改變電壓)”的方式操作 APM，可避免改變轉速所造成的不便。

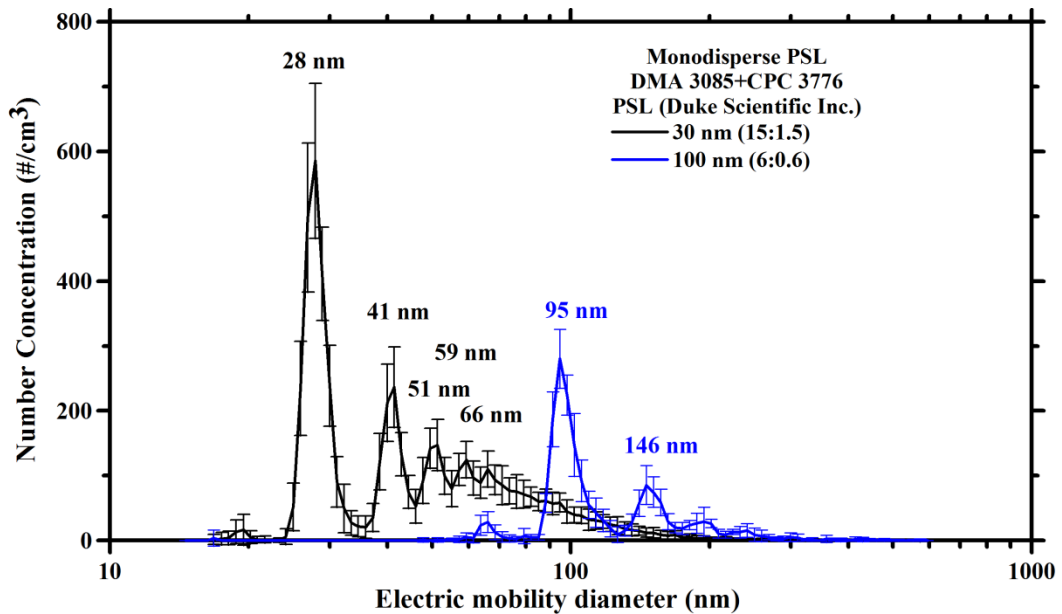


圖 25 APM 進口處之 PSL 的粒徑分佈

圖 23(a)中 30 奈米 PSL 的通過率分佈圖很平坦，由於兩種操作方法所使用的 PSL 微粒的製備與產生方法相同，理論上通過率也應相近。根據 30 nm 與 100 奈米 PSL 的於 APM 進口處的數目濃度分佈數據可知(圖 25)，約有 50%的 30 nm 單徑 PSL 是多重帶電的團粒，數目平均直徑為 48 nm，與產品的認證平均直徑(Certified Mean Diameter) $33\pm 1.4$  nm 有相當大的差距，顯示 PSL 懸浮液的狀態並不是非常好。因此研究判斷較平坦的通過率分佈圖可能是因為 APM 進口處之單徑微粒來源不穩定所造成。

而就微粒的最大通過率而言，100 奈米 PSL 的最大通過率約為 0.6~0.7，而 30 奈米 PSL 的最大通過率約為 0.2~0.25，30 奈米微粒通過率較低的主要原因有兩個，第一個原因為微粒在 APM 儀器中的對流擴散損失(Convection diffusion Loss)，第二個原因為進口處的單徑微粒並非完全單徑，大部分的團粒會被 APM 篩除，使 30 奈米 PSL 的通過率降低。相較之下，100 奈米 PSL 的多重帶電團粒則數目較少，通過率較不受影響。

## 第二節 APM 測定多粒徑微粒模式

圖 26 為四組多徑奈米銀微粒的數目濃度分佈圖，圖 26(a)的燒結溫度為室溫，圖 26(b)的燒結溫度為 800 °C，以 800 °C 燒結微粒的峰值粒徑皆未燒結微粒的峰值粒徑。以蒸發

溫度 1150 °C 產生之微粒其粒徑範圍較廣，分別為 10~700 nm (室溫)與 10~300 nm (800 °C 燒結)，兩種燒結溫度的峰值粒徑分別為 80 nm 與 40 nm。以蒸發溫度 1000 °C 產生之微粒其粒徑皆小於約 200 nm，峰值粒徑皆小於 20 nm。

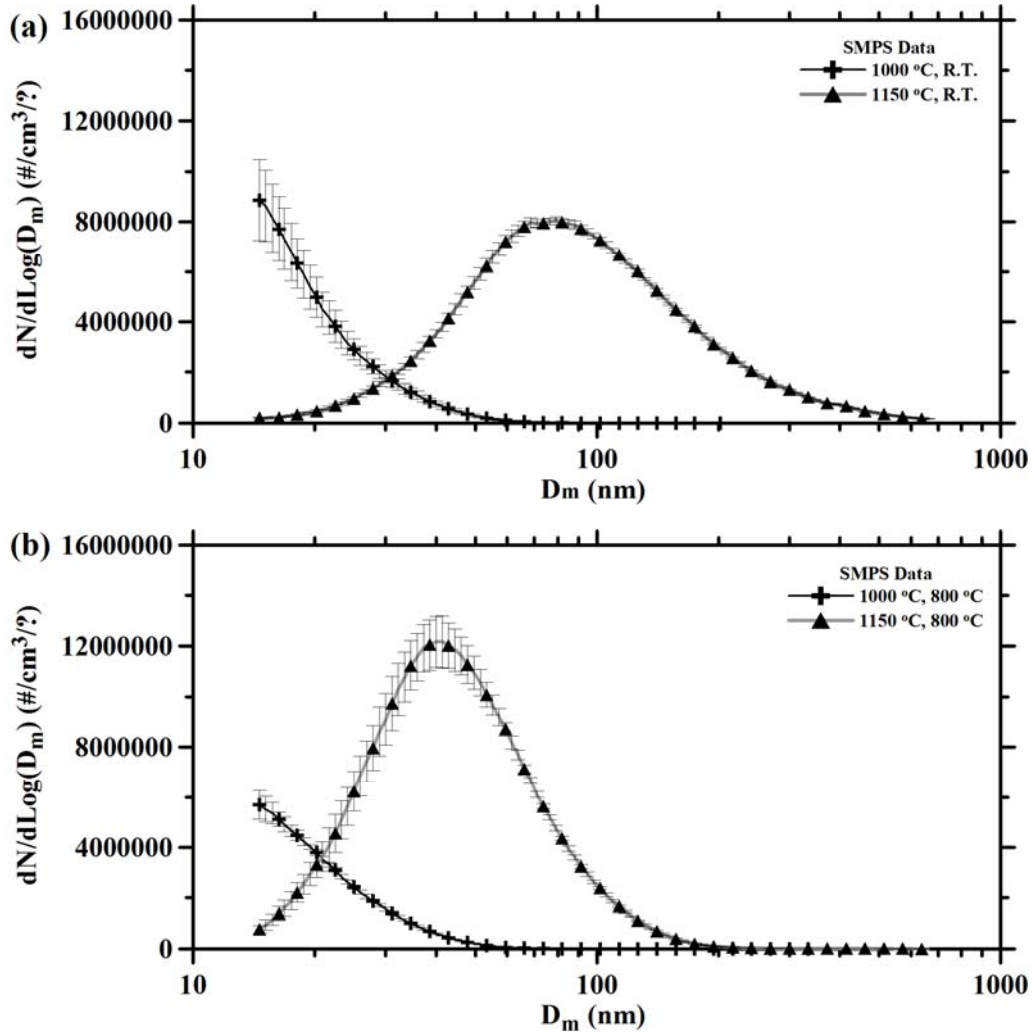


圖 26 以燒結溫度(a)室溫與(b)800°C 燒結之多徑銀微粒數目濃度分佈圖

未燒結的銀微粒有效密度如圖 27(a)所示，不同蒸發溫度的銀微粒的有效密度有相同的變化趨勢，有效密度皆隨粒徑的增加而降低，最大有效密度為 4500 kg/m<sup>3</sup>(D<sub>m</sub>=15 nm)，200 nm 以上的微粒有效密度降至 1000 kg/m<sup>3</sup> 以下。以 800 °C 燒結的銀微粒有效密度如圖 27(b)所示，不同蒸發溫度的銀微粒有效密度皆隨粒徑的增加而提高，有效密度由 5000 kg/m<sup>3</sup> 增加至 10490 kg/m<sup>3</sup>。以 1000 °C 蒸發產生銀微粒有效密度可測量範圍較低，原因

為微粒的數目濃度較低(經過 EC 篩選後濃度低於  $30 \text{ \#/cm}^3$ )，無法以 APM 測量。此外，以  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  蒸發產生的奈米銀微粒有效密度略低於以  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  蒸發產生微粒的有效密度。有效密度與電移動度粒徑之間的關係可以回歸公式建立，回歸結果如表 5 所示，各公式可適用的粒徑範圍如括弧內所示。透過有效密度的回歸公式，可將 SMPS 的數目濃度分佈轉換成質量濃度分佈。

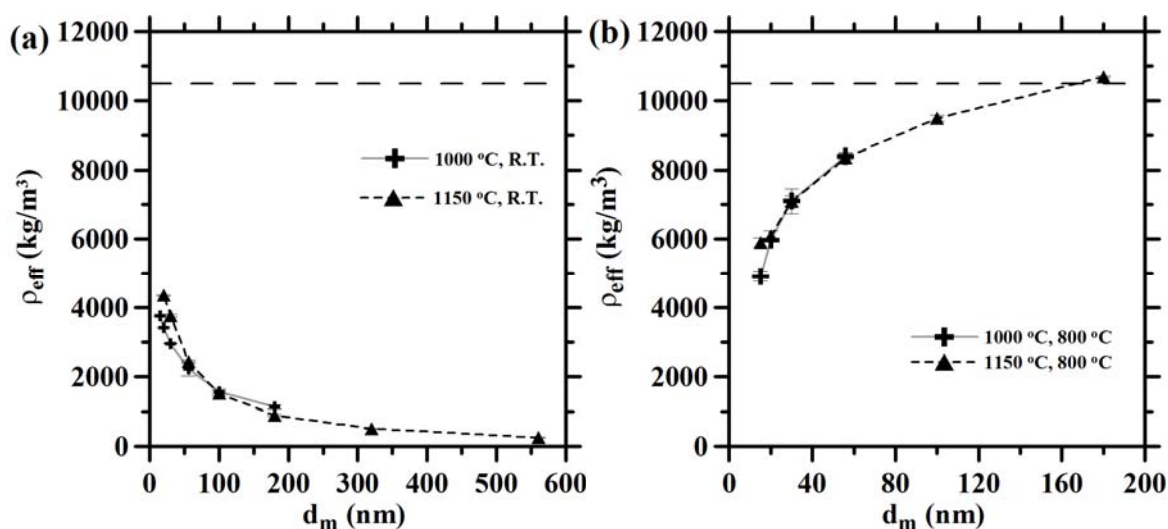


圖 27 (a)未燒結與以(b)800 $^\circ\text{C}$  燒結之銀微粒有效密度

表 5 微粒的有效密度與電移動度直徑之間的回歸關係

Fitting Effective Density of Ag particles		
	R.T.	800 $^\circ\text{C}$
1000 $^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{eff}} = -1086 * \ln(D_p) + 6664$ (15 nm < $d_m$ < 220 nm)	$\rho_{\text{eff}} = 2287 * \ln(D_p) - 903.6$ (15 nm < $d_m$ < 70 nm)
1150 $^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{eff}} = 68307 * D_p^{-0.85}$ (15 nm < $d_m$ < 680 nm)	$\rho_{\text{eff}} = 1986 * \ln(D_p) + 347.2$ (20 nm < $d_m$ < 220 nm)

電移動度直徑可透過公式 9 換算成氣動直徑，四組多徑分佈銀微粒的電移動度直徑與氣動直徑之間的關係如圖 28 所示，經過高溫燒結的微粒有效密度變大，氣動直徑也因此變大，以蒸發溫度  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、燒結溫度  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  的微粒產生條件下，電移動度直徑  $100 \text{ nm}$  的微粒(有效密度  $10490 \text{ kg/m}^3$ )所對應的氣動直徑高達  $450 \text{ nm}$ ，相差 4.5 倍。相較之下，以蒸發溫度  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、燒結溫度為室溫的產生條件下，電移動度直徑  $552 \text{ nm}$  的微粒

(有效密度  $319 \text{ kg/m}^3$ )所對應的氣動直徑為  $280 \text{ nm}$ ，相差約  $0.5$  倍。此外，儘管高溫燒結使微粒電移動度直徑變小，但由於密度顯著增大，使氣動直徑大幅增加反而使  $\text{PM}_{0.1}$  的濃度不增反減。

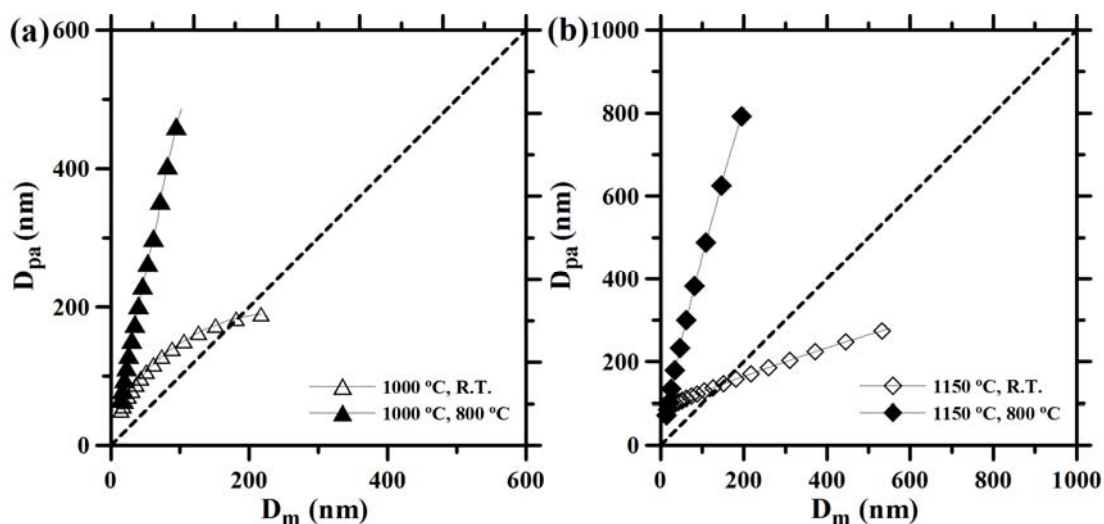


圖 28 以蒸發溫度(a)1000 °C 與(b)1150 °C 產生之銀微粒的電移動度直徑與氣體動直徑之間的關係圖

經過有效密度與氣動直徑的轉換後，SMPS 的數目濃度分佈可換算成質量濃度分佈，SMPS/APM 與 MOUDI 的數據比較結果如圖 29 所示，星點為 SMPS/APM 的測量結果，方型曲線與虛線分別為 MOUDI 的測量數據與其回歸曲線。圖 29(a)與(b)為以蒸發溫度  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  產生的銀微粒在分別經過未燒結與  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  燒結後的質量濃度分佈圖，而圖 29(c)與(d)為以蒸發溫度  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  蒸發產生的銀微粒在分別經過室溫(未燒結)與  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  燒結後的質量濃度分佈圖。以  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  蒸發產生的銀微粒，SMPS/APM 的質量中位數氣動直徑(MMAD, Mass Median Aerodynamic Diameter)皆與 MOUDI 的 MMAD 相當接近，相對誤差低於  $10 \%$ ，而以  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  產生的銀微粒，SMPS/APM 與 MOUDI 的 MMAD 則差異較大，相對誤差分別為  $62.8 \%$ (未燒結)與  $32.4 \%$ (燒結溫度  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ )，MOUDI 對不規則銀微粒有較大的 MMAD，可能是因為不規則銀微粒的截取直徑較長，較容易被截取直徑較大的衝擊板收集。



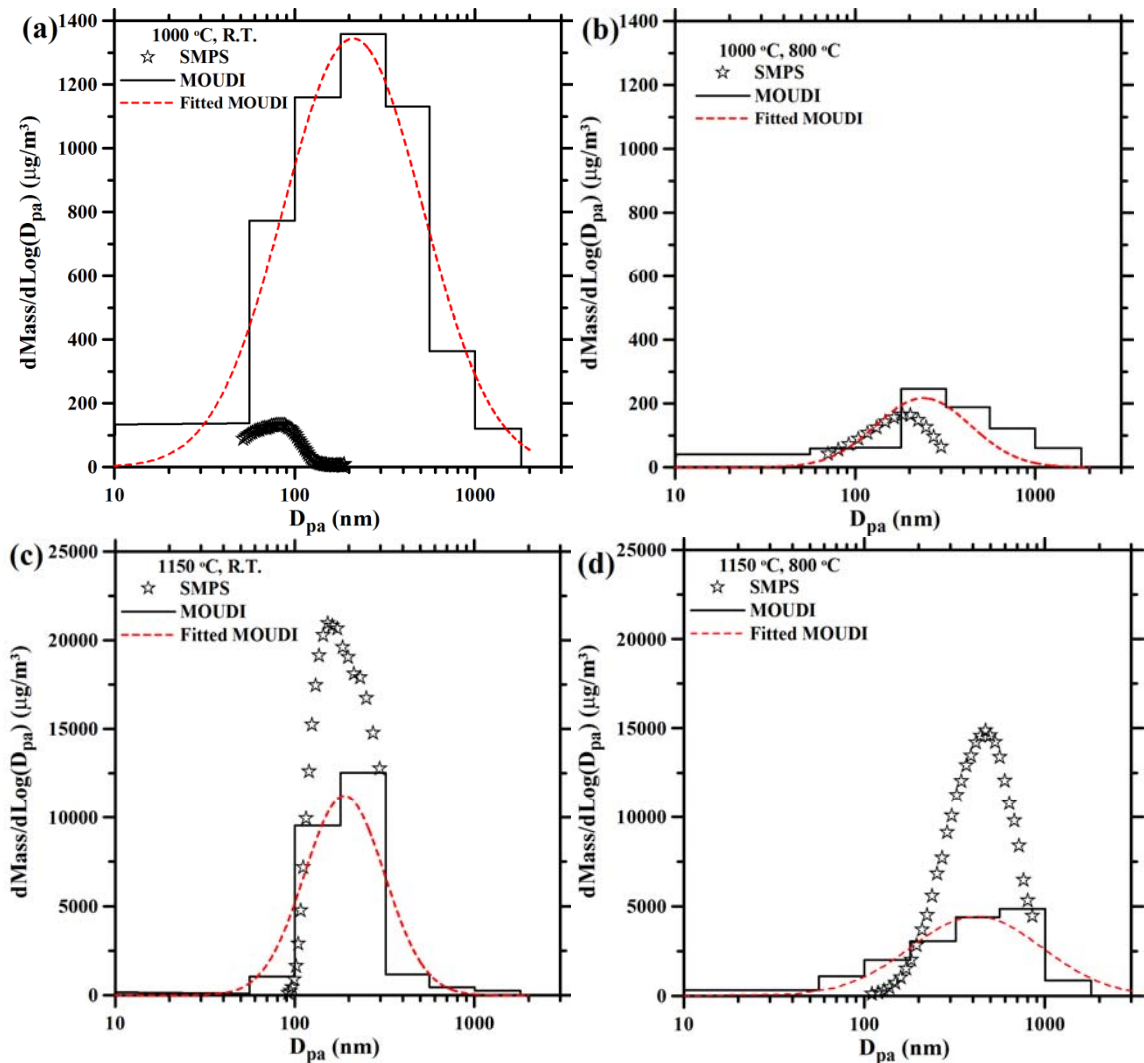


圖 29 不同溫度產生之多徑分佈銀微粒的質量分佈

質量濃度分佈方面，圖 29(b)中，微粒氣動直徑界於 80~150 nm 之間的質量濃度數據相當吻合。圖 29(a)的 MOUDI 質量濃度明顯比 SMPS/APM 高，而圖 29(c)與(d)的狀況相反，SMPS/APM 的質量濃度分佈高於 MOUDI 的數據，圖 29(a)的可能原因為 MOUDI 內的微粒因彈跳而進入較下層的衝擊板所造成，而微粒經過混合管稀釋後的穩定度亦可能影響 MOUDI 的採樣(SMPS/APM 測量時銀微粒並未經過混合管)。而圖 29(c)中，由蒸發溫度 1150 °C 產生的不規則銀團粒較大，亦更鬆散(有效密度略低，見圖 27(a))，因此截取直徑更長，表 6 為以蒸發溫度 1150 °C、燒結溫度為室溫的條件下產生之不規則銀團粒的最大投影長度(L)與寬度(w)比值，以電移動度直徑 250 nm 的微粒為例，最大投影



長度可高達 606 nm，為電移動度直徑的 2.4 倍，氣動直徑的 3.2 倍，因此團粒可能會被截取直徑較大的衝擊板收集，使低截衝擊板的微粒濃度變少，微粒經混合後的粒徑分佈可能變大，亦可能是造成此結果的原因之一。而圖 29(d)的數據差異可能是由於 MOUDI 與 SMPS 的測量原理的不同所致，MOUDI 是以氣動直徑篩選微粒，微粒的有效密度 (6000~10000 kg/m<sup>3</sup>)比標準密度大 6~10 倍，此時氣動直徑會比電移動度直徑大許多，因此帶有高氣動直徑的小微粒會被 MOUDI 截取直徑較大的衝擊板收集，而不會進入較下層的衝擊板;相較之下，SMPS 是以粒徑篩選微粒，因此不論微粒密度為何，所有奈米級微粒皆會被 SMPS 篩選，因此測得較大的質量濃度。

表 6 以蒸發溫度 1150 °C、燒結溫度為室溫的條件下產生的不規則銀微粒之最大投影長度與寬度比值

<b>D<sub>m</sub> (nm)</b>	<b>D<sub>pa</sub> (nm)</b>	<b>L (nm)</b>	<b>W (nm)</b>	<b>β (L/W)</b>
<b>30</b>	<b>91</b>	<b>43.6 ± 12.1</b>	<b>25.5 ± 5.9</b>	<b>1.76 ± 0.52</b>
<b>80</b>	<b>152</b>	<b>152.8 ± 20.9</b>	<b>90.8 ± 24.4</b>	<b>1.77 ± 0.45</b>
<b>150</b>	<b>176</b>	<b>265.6 ± 63.4</b>	<b>189.7 ± 45.1</b>	<b>1.73 ± 0.41</b>
<b>200</b>	<b>185</b>	<b>422.5 ± 59.1</b>	<b>281.4 ± 53.6</b>	<b>1.54 ± 0.30</b>
<b>250</b>	<b>189</b>	<b>605.7 ± 154.0</b>	<b>275.6 ± 79.9</b>	<b>2.40 ± 0.95</b>
<b>300</b>	<b>199</b>	<b>824.1 ± 147.3</b>	<b>395.9 ± 135.9</b>	<b>2.29 ± 0.77</b>

表 7 統整了 SMPS/APM 與 MOUDI 所測得的 PM<sub>0.1</sub>。從蒸發溫度來看，以 1150°C 蒸發之奈米銀微粒的數目濃度與質量濃度明顯地皆比以 1000°C 蒸發的奈米銀微粒高，此現象合乎物理現象，因為較高的溫度會提高蒸發的速率，因此有較大量的銀蒸汽可凝結成更多銀微粒，所以 1150°C 之蒸發溫度的銀微粒產量相對較高。

表 7 SMPS/APM 與 MOUDI 的奈米微粒質量特性測定比較表

Temp.	SMPS/APM PM <sub>0.1</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	MOUDI PM <sub>0.1</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	SMPS/APM/MOUDI	SMPS/APM MMAD (nm)	MOUDI MMAD (nm)	MMAD Rel. Error (%)
1000 °C, R.T.	34.4 (52 < D <sub>pa</sub> < 100 nm)	344.5	0.1	78.45	211	-62.82
1150 °C, R.T.	18.9 (92 < D <sub>pa</sub> < 100 nm)	402.9	0.05	173.4	189	-8.25
1000 °C, 800 °C	10.31 (70 < D <sub>pa</sub> < 100 nm)	44.79	0.23	161.3	235	-31.36
1150 °C, 800 °C	0	523.68	#	418	416	0.48

Note 1: 無法測量 PM<sub>0.1</sub>，最小 D<sub>pa</sub> 為 104 nm。

整體而言，SMPS/APM 測得的 PM<sub>0.1</sub> 皆低於 MOUDI 的測量值，主要原因為當電移動度直徑換算成氣動直徑時，由於微粒的密度大於標準密度，氣度直徑會比電移動度直徑大許多，使 SMPS/APM 無法測量所有氣動直徑小於 100 奈米的微粒，以蒸發溫度 1000 °C、燒結溫度為室溫的銀微粒為例，SMPS/APM 的 PM<sub>0.1</sub> 數據僅能涵蓋氣動直徑介於 52 ~100 nm 的微粒，相較之下，MOUDI 的衝板與濾紙可收集到所有微粒，因此 MOUDI 的 PM<sub>0.1</sub> 必然會高於 SMPS/APM 所測得的數據，其中最極端的例子為已蒸發溫度 1150 °C、燒結溫度 800 °C 的微粒，SMPS/APM 可測量的氣動直徑下限為 104 nm，因此 SMPS/APM 完全無法測量 PM<sub>0.1</sub> 的濃度，由此可知，微粒的密度對 SMPS/APM 而言是一項重要參數，可決定氣動直徑的有效測量範圍。燒結溫度也會影響 PM<sub>0.1</sub> 的濃度，以蒸發溫度 1000 °C 產生的微粒為例，當燒結溫度為室溫時，MOUDI 測得的 PM<sub>0.1</sub> 為 344.5 µg/m<sup>3</sup>，而當燒結溫度為 800 °C 時，PM<sub>0.1</sub> 則降至 44.79µg/m<sup>3</sup>，儘管微粒因燒結的變小，但由於密度的增加使氣動直徑顯著提高(圖 27(a))，因此燒結後有更多的奈米微粒會被 MOUDI 內截取直徑(cut-size)較大的衝擊板收集，使 PM<sub>0.1</sub> 的濃度不增反減。然而蒸發溫度 1150 °C 的銀微粒，經過 800 °C 燒結後卻有更高的 PM<sub>0.1</sub> 濃度，研究認為這應該是由於

氣動直徑較大的微粒因彈跳而進入截取直徑較小的衝級板所造成。

### 第三節 濾材過濾奈米微粒效率與負載測試

由於濾材收集效率的計算是根據濾材上下游的多徑分佈銀微粒的數目濃度分佈，因此濾材上游的微粒數目濃度分佈應保持相當的穩定度，若測試期間微粒數目濃度分佈發生顯著地平移或濃度變動過大，都會影響收集效率的數據品質。為確認多徑微粒的穩定度，本計畫以 SMPS 測量濾材上游的微粒數目濃度，在連續 5~6 小時的時間內，以室溫(圖 30 (a))與 800 °C 燒結(圖 30(b))的微粒其數目濃度分佈皆相當穩定，因此可確定微粒來源穩定。本計畫對兩種燒結溫度產生的銀微粒各進行三次過濾負載測試，最後以平均值呈現結果。

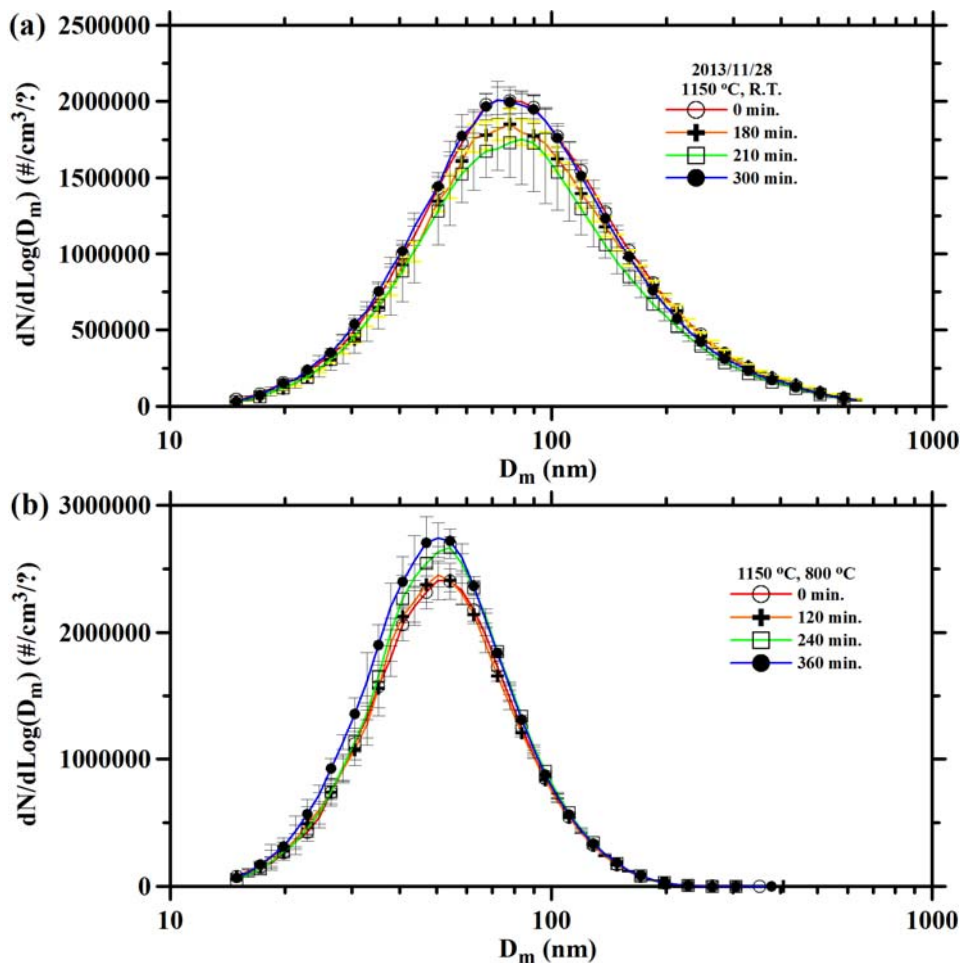


圖 30 濾材上游的多徑分佈微粒之數目濃度分佈，6 小時內數目濃度分佈皆相當穩定

過濾負載測試的結果如圖 31 所示，圖 31(a)為濾材對不規則銀團粒的收集效率，收集效率隨著負載時間的增加而提高，經過兩小時的負載，最低收集效率由最初的 96.7%(89.8 nm)提升至 99.9%(78 nm)以上，最大穿透率(最低過濾效率)的粒徑由負載前的 89.8 nm 降低至負載後的(78 nm)，可能原因為不規則濾材表面逐漸累積緻密的一層堆積物，增加表面過濾的效率，對較大顆微粒的收集效率因此提高，負載壓力損失方面，壓損由最初的 2.2 cmH<sub>2</sub>O 穩定提升至 4.5 cmH<sub>2</sub>O(圖 32)。

圖 31(b)為濾材對圓球形銀微粒的收集效率，收集效率亦隨負載時間的增加而提高，經過兩小時的負載，最低收集效率由最初的 89.9%(111.4 nm)提升至 93.5%(111.4 nm)，負載前與負載後之最大穿透率的粒徑皆為 111.4 nm，負載壓力損失僅由最初的 2.2 cmH<sub>2</sub>O 些微提升至 2.5 cmH<sub>2</sub>O。

濾材對不同形貌微粒的收集效率特性亦不相同，濾材對不規則微粒的收集效率較高(最低收集效率 96.7%)，經過負載後，對於銀微粒的收集效率可趨近於 100%;相較之下，濾材對圓球形微粒的收集效率相對較低(最低收集效率為 89.8%)，而經過相同的負載時間與負載量後，最差收集效率僅略升至 93.5%。濾材的負載壓力損失方面，不規則銀微粒對濾材的負載壓力損失會隨著負載量的增加而線性增加，兩小時負載後，濾材壓力損失平均增加了 2.35 cmH<sub>2</sub>O，而圓球形微粒對濾材的負載壓力損失並未有太大的變化，濾材壓力損失僅增加約 0.35 cmH<sub>2</sub>O。

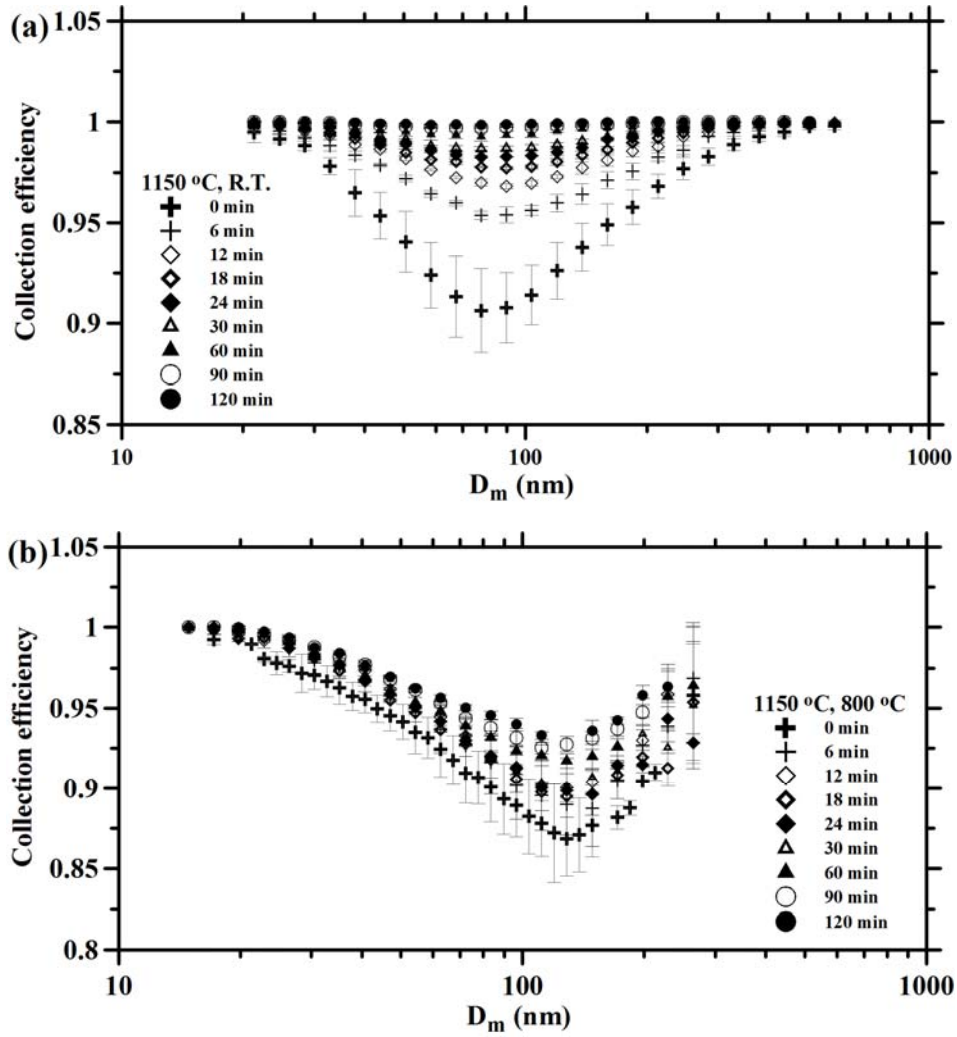


圖 31 濾材(HD2583)對以(a)未燒結 (b)800 °C 燒結的多徑銀微粒之收集效率

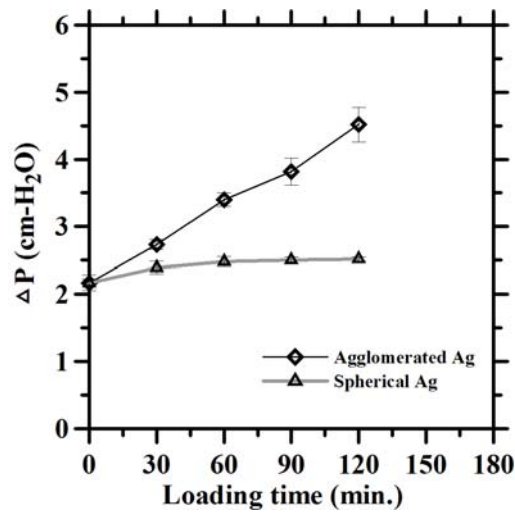


圖 32 兩小時負載對濾材 HD2583 的壓力損失

圖 33 為經過兩小時負載後濾材的外觀，濾材中間的過濾區域皆出現色差。過濾圓球形銀微粒的濾材中心呈淺灰色，濾材表面的纖維仍可清楚可見。而過濾不規則銀微粒的濾材中心為深黑色，濾材表面有一層緻密的累積物。顏色差異可能是因為圓球形銀微粒的截取長度較小，可深入濾材深處，因此表面的顏色較淺，而不規則銀微粒的截取長度較長，較容易被濾材的表層收集而不易深入濾材中，經過一定的負載量後，原先卡在濾材上的微粒亦可能加強濾材的收集效率，因此在濾材的表面累積了一層分佈均勻且密集的負載物，此亦為提高壓損的主要原因。



圖 33 濾材經過兩小時的負載後，中心過濾區明顯出現色差。過濾圓球形銀微粒的濾紙(左)過濾區呈淺灰色，濾材纖維仍清楚可見。過濾不規則形銀微粒的濾紙(右)過濾區呈深黑色，表面明顯累積了一層負載物

本計畫利用公式 10~17 計算理論收集效率與濾材的特性(表 3)，並與本計畫的收集效率實驗值做比對，為了建立不規則銀團粒的最大長度與電移動度之間的關係，研究團隊利用 TEM 測量微粒的最大長度，電移動度直徑與微粒的最大長度的關係如圖 34 所示，利用指數回歸得到的關係式為  $L=0.631D_m^{2.239}$ ，可計算不規則團粒的 Stokes number，經過計算得到的理論收集效率如圖 35 所示，實心與空心方格點分別為圓球形銀微粒與

不規則形銀團粒的收集效率實驗值，虛線與實線分別為圓球形銀微粒與不規則形銀團粒的理論收集效率，理論值與實驗值的差異分別約為 7 %與 3 %(收集效率)，誤差在 10% 以內，最低收集效率的粒徑方面，理論值皆比實驗值大，可能原因尚待討論。

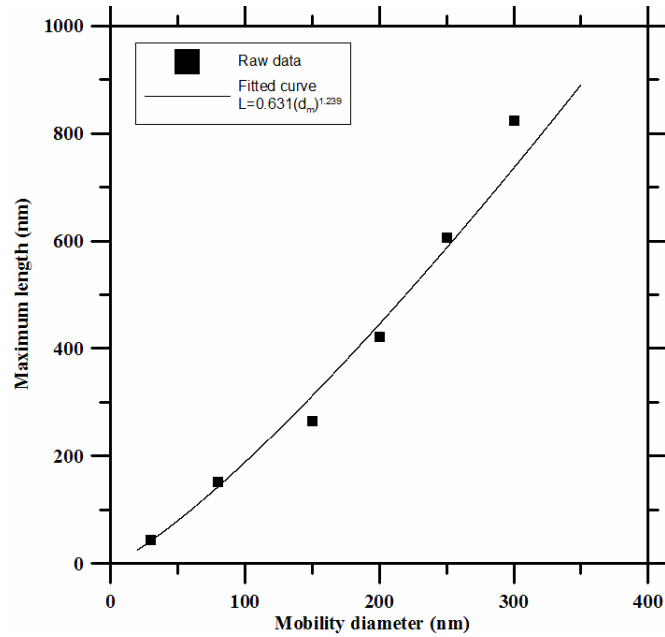


圖 34 不規則銀團粒(蒸發溫度 1150 °C、燒結溫度為室溫)的最大長度與電移動度直徑的關係圖

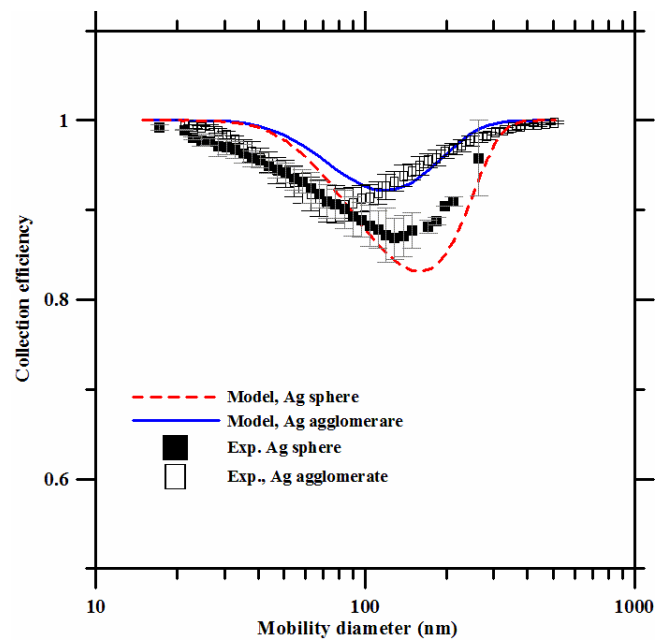


圖 35 HD2583 的收集效率實驗值(at 0 min)與理論值比較結果

## 第四節 作業場所奈米微粒測定

### 一、高溫爐氣流出口

#### 1. 微粒數目濃度與分佈

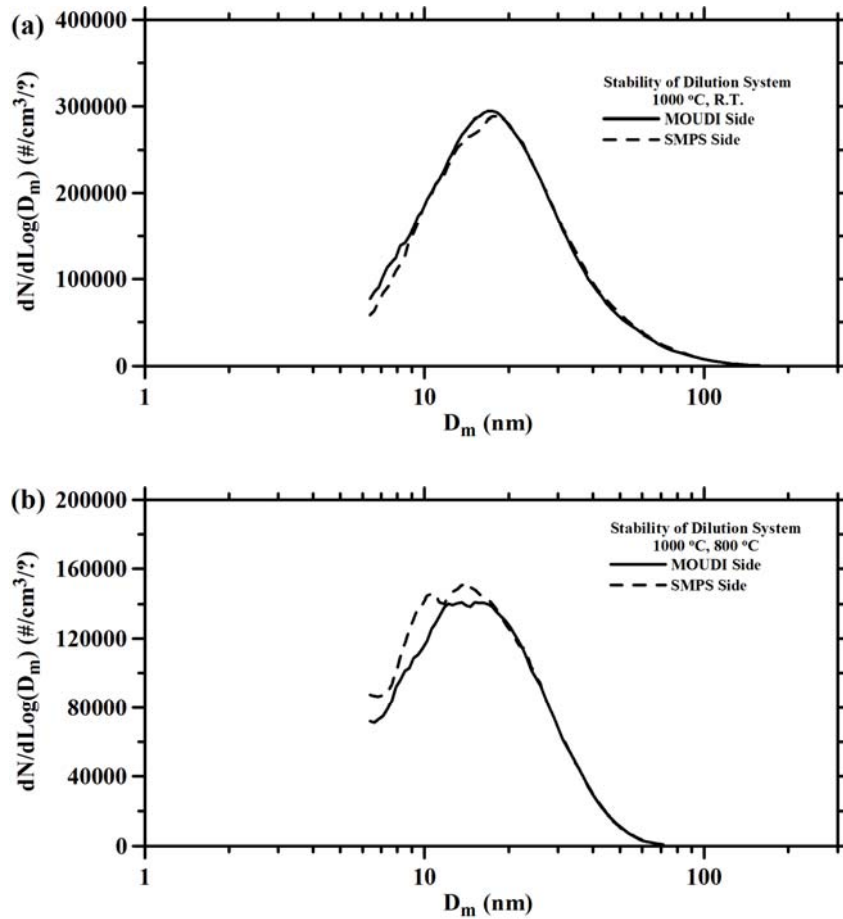


圖 36 以蒸發溫度 1000 °C 與燒結溫度(a) 室溫與(b) 800 °C 所產生的銀微粒於 MOUDI 進口端(實線)與 SMPS 進口端(虛線)的數目濃度分佈圖。實線與虛線相近，顯示 MOUDI 與 SMPS 進口端的微粒特性相同

由於 MOUDI(30 liter/min)與 SMPS(1.5 lpm)所需的流量相差甚大(差 20 倍)，油混合腔體倒出的氣流，其高流量端的氣流可能含有較高濃度的微粒，為了確認進入 MOUDI 與 SMPS 的微粒粒徑分佈相同，分別於 SMPS 與 MOUDI 的進口端以 SMPS 測量粒徑的數目濃度分佈，測量結果如圖 36 所示，發現不論燒結溫度為室溫或 800 °C，MOUDI



進口端與 SMPS 進口端之微粒的粒徑分佈與數目濃度皆相當吻合，代表微粒來源相同，因此 MOUDI 與 SMPS 測量數據具有相當的可比較性。

## 2. 微粒有效密度與 TEM 分析

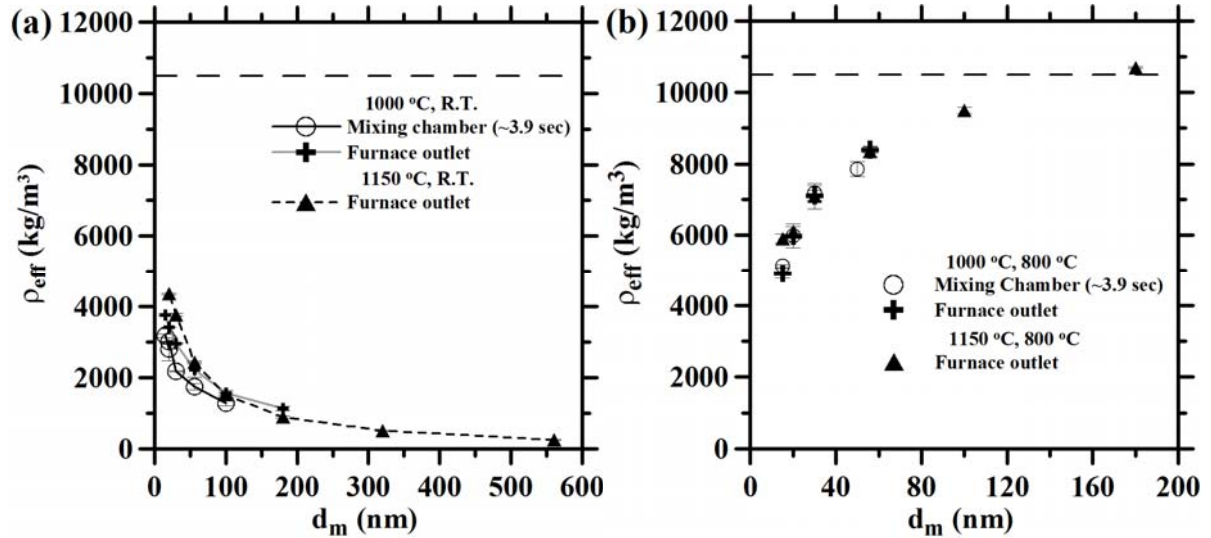


圖 37 以(a)室溫與(b)800 °C 燒結之微粒的有效密度分佈圖。以室溫燒結的銀微粒經過混合腔體後，微粒密度皆略低於未經過混合腔體的微粒。以 800 °C 燒結的銀微粒通過混合腔體後，有效密度仍與未通過混合腔體的微粒相近

圖 37 為銀微粒有效密度分佈圖，以 1000 度蒸發的銀微粒，經高溫爐氣流出口的排出後，先經過混合腔體的穩定與稀釋，以 APM 測量的有效密度如圖中的空心圓(Mixing Chamber)所示，並與未經過混合腔體的微粒(Furnace outlet)有效密度做比較。圖 37(a)為未燒結的不規則銀微粒，與未經過混合腔體的微粒相比，經過混和腔體的微粒其有效密度略低，以 15 nm 與 100nm 的微粒為例，有效密度分別約為  $3174 \text{ kg/m}^3$  與  $1290 \text{ kg/m}^3$ ，分別比未經過混和腔體的微粒低  $600\sim 1100 \text{ kg/m}^3$  與  $220\sim 280 \text{ kg/m}^3$ ，較小顆的奈米微粒有效密度下降較明顯，原因為銀微粒在混合腔體中有額外約 4 秒鐘的停滯時間可相互團聚，形成更鬆散的微粒。800 °C 燒結微粒的有效密度如圖 37(b)所示，各蒸發溫度產生之微粒無論有無經過混合腔體，其有效密度皆相當接近，而蒸發溫度 1150 °C 產生之 15 奈米微粒的有效密度( $5908 \text{ kg/m}^3$ )則略高於以蒸發溫度 1000 °C 產生之微粒(約 5000

kg/m<sup>3</sup>)。由有效密度的變化趨勢可知，經過混合腔體的不規則銀微粒比圓球形微粒更容易團聚而成爲更鬆散的微粒(有效密度降低)，可能原因爲不規則微粒的鏈狀形貌(圖 8(a))增加了微粒彼此團聚的機率。

透過回歸方法，可建立電移動度直徑與有效密度之間的關係，回歸結果如表 8 所示，並採用此結果將 SMPS 的數目濃度分佈轉換成質量濃度分佈，亦根據此回歸公式將電移動度直徑轉換成氣體動力直徑，電移動度直徑與氣動直徑的關係如圖 38 所示，雖然經過 800 °C 燒結的銀微粒其電移動度動變小，但因有效密度顯著提高，使氣動直徑大幅成長，而未燒結的銀微粒其密度與標準密度相近，因此電移動度直徑與氣動直徑較相近。

表 8 電移動度直徑與有效密度之間的回歸關係

Fitting Effective Density of Ag particles		
	R.T.	800 °C
1000 °C	$\rho_{\text{eff}}=12029*D_p^{-0.48}$ (15 nm < d <sub>m</sub> < 125 nm) <sup>1</sup>	$\rho_{\text{eff}}=2287*\ln(D_p)-903.6$ (15 nm < d <sub>m</sub> < 70 nm)
	$\rho_{\text{eff}}=-1086*\ln(D_p)+6664$ (15 nm < d <sub>m</sub> < 220 nm) <sup>2</sup>	
1150 °C	$\rho_{\text{eff}}=68307*D_p^{-0.85}$ (20 nm < d <sub>m</sub> < 680 nm) <sup>2</sup>	$\rho_{\text{eff}}=1986*\ln(D_p)+347.2$ (20 nm < d <sub>m</sub> < 220 nm) <sup>3</sup>
Note 1: Mixing chamber (Dilute rate: 1.1:30, Retention time: 3.9 sec.)		
Note 2: Furnace outlet		

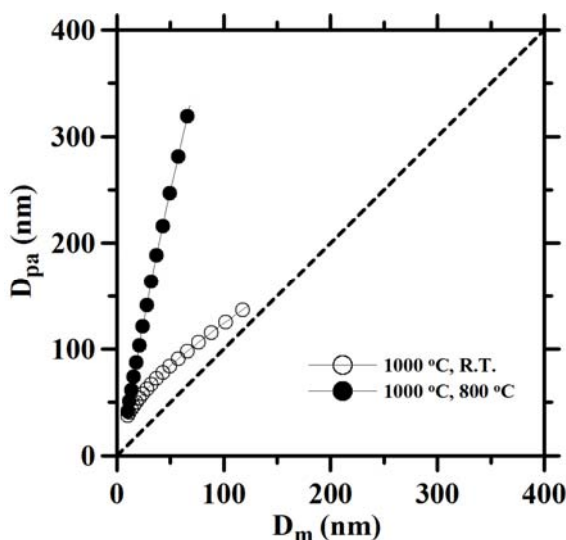


圖 38 銀微粒的電移動度直徑與氣體動直徑之間的關係圖

理論上，奈米銀微粒經過 800 °C 燒結後，其有效密度應更接近於銀微粒的塊材密度，然而根據圖 37(b)的實驗結果發現，燒結後的銀微粒之有效密度仍明顯低於塊材密度，

以 15 奈米銀微粒為例，其有效密度約為 5000~6000 kg/m<sup>3</sup>，明顯低於銀微粒的塊材密度 (10490 kg/m<sup>3</sup>)，爲了探討可能的原因，本計畫以 TEM 確認 800 °C 燒結奈米銀微粒的形貌，並以 X 光能量分散光譜(EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)分析微粒的元素成分。

圖 39 爲 30 奈米銀微(蒸發溫度 1000 °C, 燒結溫度 800 °C)的 TEM 影像與 EDS 分析結果，共檢測了三顆銀微粒，其形貌皆非常趨近於圓球形，而微粒的元素成分以銀元素爲主，碳與銅主要來自於 TEM 鍍碳銅網(Formvar/Carbon, Copper, Model 01800-F, 200 mesh)本身，非銀元素的重量百分比低於 0.01~0.57%，代表微粒的成分爲高純度的銀金屬。圖 40 爲 60 奈米銀微粒(蒸發溫度 1000 °C, 燒結溫度 800 °C)的 TEM 與 EDS 分析結果，共檢測了七顆微粒，形貌皆非常接近圓球形，而 EDS 的分析結果顯示，非銀元素的重量百分比低於 0.01%，顯示 60 奈米的銀微粒亦爲高純度的銀金屬。因此，根據目前的 TEM 與 EDS 分析結果，800 °C 燒結的銀微粒非常趨近於圓球形，且成分爲高純度的銀金屬，顯示微粒的成分並不是造成奈米銀微粒有效密度明顯低於塊材密度的原因，而微粒質量測量方面，本計畫採用電壓計與頻率計測量 APM 的電壓與轉速，且微粒來源相當穩定，理論上質量測量數據也應相當可靠，造成低有效密度的原因仍有待釐清。

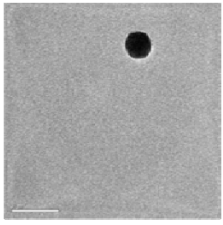
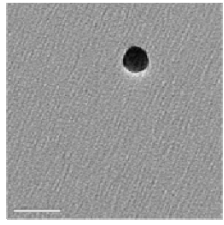
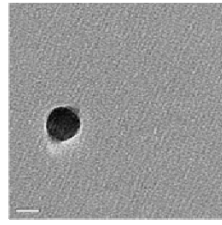
					
Elements	%wt	Elements	%wt	Elements	%wt
C	32.00	C	53.08	C	50.06
Cu	10.47	Cu	21.75	Cu	10.12
Ag	51.74	Ag	22.50	Ag	30.24
				Cl	0.57

圖 39 30 奈米銀微粒(蒸發溫度 1000 °C, 燒結溫度 800 °C)的 TEM 與 EDS 分析結果

Elements	%wt	Elements	%wt	Elements	%wt	Elements	%wt	Elements	%wt	Elements	%wt	Elements	%wt
C	2.15	C	5.29	C	5.18	C	5.02	C	5.56	C	6.32	C	5.42
Cu	58.93	Cu	19.09	Cu	13.92	Cu	18.60	Cu	19.06	Cu	17.71	Cu	13.74
Ag	38.92	Ag	75.72	Ag	89.89	Ag	76.39	Ag	75.38	Ag	75.97	Ag	80.84

圖 40 60 奈米銀微粒(蒸發溫度 1000 °C, 燒結溫度 800 °C)的 TEM 與 EDS 分析結果

### 3. 質量濃度分佈

圖 41 為多徑不規則銀微粒(蒸發溫度 1000 °C、燒結溫度 25 °C)的質量分佈測量結果，共進行了三場次的測量，依序如圖 41(a)、(b)與(c)所示，方格形實線為 MOUDI 的採樣數據，虛線為 MOUDI 的回歸曲線，灰色實線為 SMPS 的質量濃度分佈數據，三組 SMPS/APM 的數據皆相當類似，而三組 MOUDI 數據亦有相似的分佈，顯示採樣數據具有重複性。整體而言，兩者數據皆可看出明顯的單峰分佈，且最大質量濃度的粒徑範圍相近。三組 SMPS/APM 的 MMAD 皆低於 MOUDI 所測得的 MMAD(表 9)，SMPS/APM 對 MOUDI 的 MMAD 相對誤差分別為-25 %、-12 %與-40 %，可能原因為不規則微粒的截取直徑較大

，較容易被 MOUDI 中截取直徑較大的衝擊板收集，因此質量濃度偏向較大顆微粒，使 MMAD 變大。而  $PM_{0.1}$  的測量結果方面，SMPS/APM 所測得的  $PM_{0.1}$  分別為 3.58、3.6 與  $3.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，皆低於 MOUDI 所測得的 10.95、12.04 與  $6.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (表 10)。首要原因為 SMPS/APM 無法測量氣動直徑 46 奈米以下的微粒，因為奈米銀微粒的密度比標準密度大，因此氣動直徑會比電移動度直徑大很多，若 SMPS/APM 可掃描的最小電移動度直徑為 15 奈米，而微粒密度為  $3200 \text{ kg}/\text{m}^3$ ，則氣動直徑為 45 奈米，約為電移動度直徑的三倍，因此 SMPS/APM 僅可測量氣動直徑 45 奈米以上的微粒。相較之下，MOUDI 可測量所有  $PM_{0.1}$  微粒質量，因此 MOUDI 的質量濃度數據理應大於 SMPS/APM 的數據。

次要原因為 MOUDI 中的大顆微粒可能會因為彈跳而進入較下層的衝擊板，由於大顆微粒質量較大，少數彈跳就可能顯著增加  $PM_{0.1}$  的質量濃度。

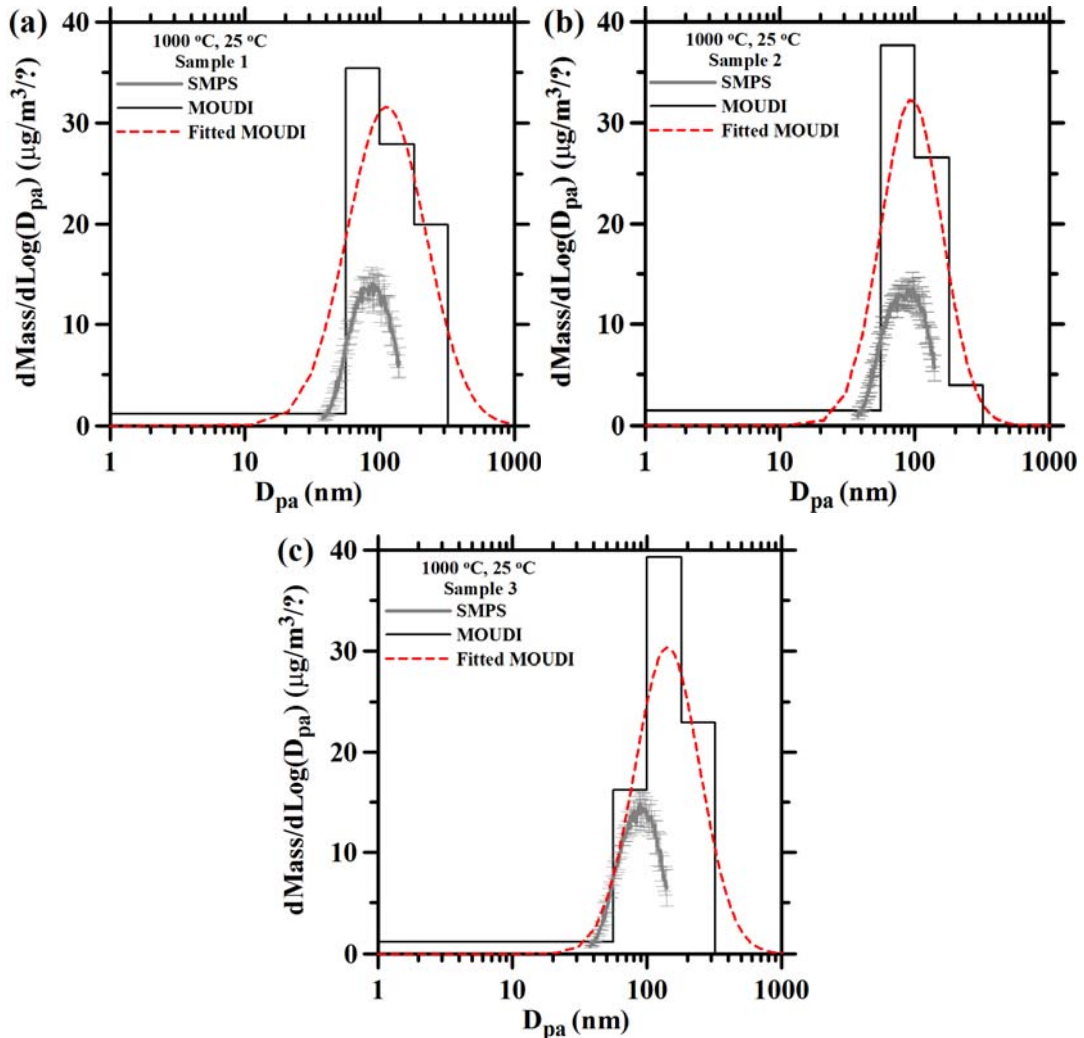


圖 41 以 SMPS/APM 與 MOUDI 測量之多徑分佈不規則銀微粒(蒸發溫度 1000 °C，燒結溫度 25 °C)的質量濃度分佈圖

圖 42 為多徑圓球銀微粒(蒸發溫度 1000 °C、燒結溫度 25 °C)的質量分佈測量結果，共進行了三場次的測量，SMPS/APM 的三組 MMAD 分別為 173.63、197.6 與 203.1 nm，與 MOUDI 所測得的 207、198.47 與 206.88 nm 相近(表 9)，而圖 42(b)與(c)的質量濃度分佈亦相當接近。 $PM_{0.1}$  的濃度方面，SMPS/APM 所測得的三組數據皆明顯低於 MOUDI 所測得的數據，兩者的比值低於 10 %，主要原因為奈米微粒的密度大，轉換成氣動直

徑時會比電移動度直徑大許多倍，因此 SMPS/APM 僅能測量氣動直徑 70 奈米以上的微粒，而 MOUDI 則可採集所有氣動直徑低於 100 奈米以下的微粒(表 10)。此外，圖 42(a)、(b)與(c)中氣動直徑小於 56 奈米的微粒質量濃度並不一致，顯示微粒的彈跳亦可能使 MOUDI 測得較大的  $PM_{0.1}$ 。

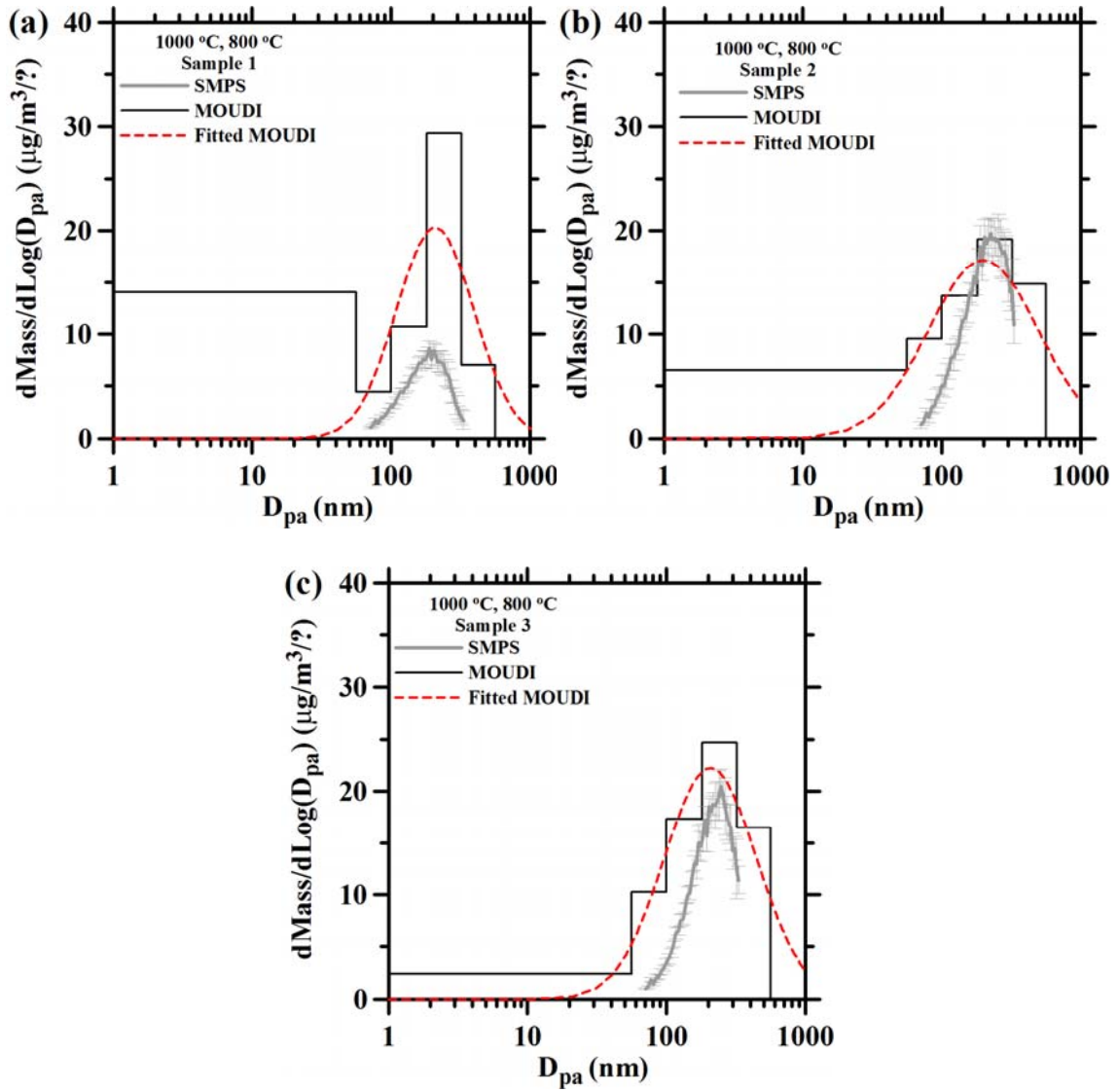


圖 42 以 SMPS/APM 與 MOUDI 測量之多徑分佈不規則銀微粒(蒸發溫度 1000 °C，燒結溫度 800 °C)的質量濃度分佈圖

表 9 SMPS/APM 與 MOUDI 測得之高溫爐氣流出孔銀微粒的 MMAD

	1000 °C, R.T.			1000 °C, 800 °C		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3
<b>SMPS/APM MMAD (nm)</b>	83.34	82.81	84.92	173.63	197.6	203.1
<b>MOUDI MMAD (nm)</b>	112.02	94.63	141.7	207	198.46	206.88
<b>Rel. Error (%)</b>	-25.6	-12.5	-40	-16.1	-0.4	-1.8

表 10 SMPS/APM 與 MOUDI 測得之高溫爐氣流出孔銀微粒的 PM<sub>0.1</sub>

	1000 °C R.T.			1000 °C 800 °C		
	<sup>1</sup> Sample 1	<sup>1</sup> Sample 2	<sup>1</sup> Sample 3	<sup>2</sup> Sample 1	<sup>2</sup> Sample 2	<sup>2</sup> Sample 3
<b>SMPS/APM PM<sub>0.1</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	3.58	3.6	3.57	0.32	0.48	0.35
<b>MOUDI PM<sub>0.1</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	10.95	12.04	6.13	3.28	7.7	7.11
<b>SMPS/APM/MOUDI</b>	0.33	0.30	0.58	0.10	0.06	0.05
Note 1: PM <sub>0.1</sub> (46 nm ≤ D <sub>pa</sub> ≤ 100 nm)						
Note 2: PM <sub>0.1</sub> (70 nm ≤ D <sub>pa</sub> ≤ 100 nm)						

整體而言，此六場次的數據有一定的可靠度與穩定度。SMPS/APM 的分佈普遍低於 MOUDI 的數據，PM<sub>0.1</sub> 亦有相同的趨勢，不規則微粒的情況可能是因為微粒截取直徑較大被較上層衝擊板收集，導致下層衝擊板的質量變少，圓球形微粒的情況則可能是因為微粒的密度大，使氣動直徑變大，而被高皆衝擊板收集所造成。而 MMAD 方面，測量不規則微粒時，SMPS/APM 的 MMAD 比 MOUDI 的 MMAD 低，測量圓球形微粒，SMPS/APM 與 MOUDI 的 MMAD 則較接近，不規則微粒較長的截取直徑與微粒彈跳都可能造成此影響。



## 二、奈米微粒實驗室與走廊

### 1. 微粒數目濃度與分佈

於作業場所進行微粒採樣時，研究在相同的採樣時間(兩分鐘)、相同採樣時間點與相同採樣位置的條件下，比較 SMPS 與 EEPS 的數目濃度分佈差異，比較結果如圖 43 所示，圖 43(a)為實驗進行中的奈米微粒實驗室，圖 43(b)無實驗進行中之奈米微粒實驗室，圖 43(c)為奈米微粒實驗室外的走廊。從採樣結果可看出 SMPS 測得的微粒總數目濃度較 EEPS 的濃度高，相對誤差約為 4~26 %。數目峰值粒徑方面，SMPS 與 EEPS 所測得的數值之相對誤差界於-13 ~ 36 %。表 11 為 EEPS 與 SMPS 的數據比較表。

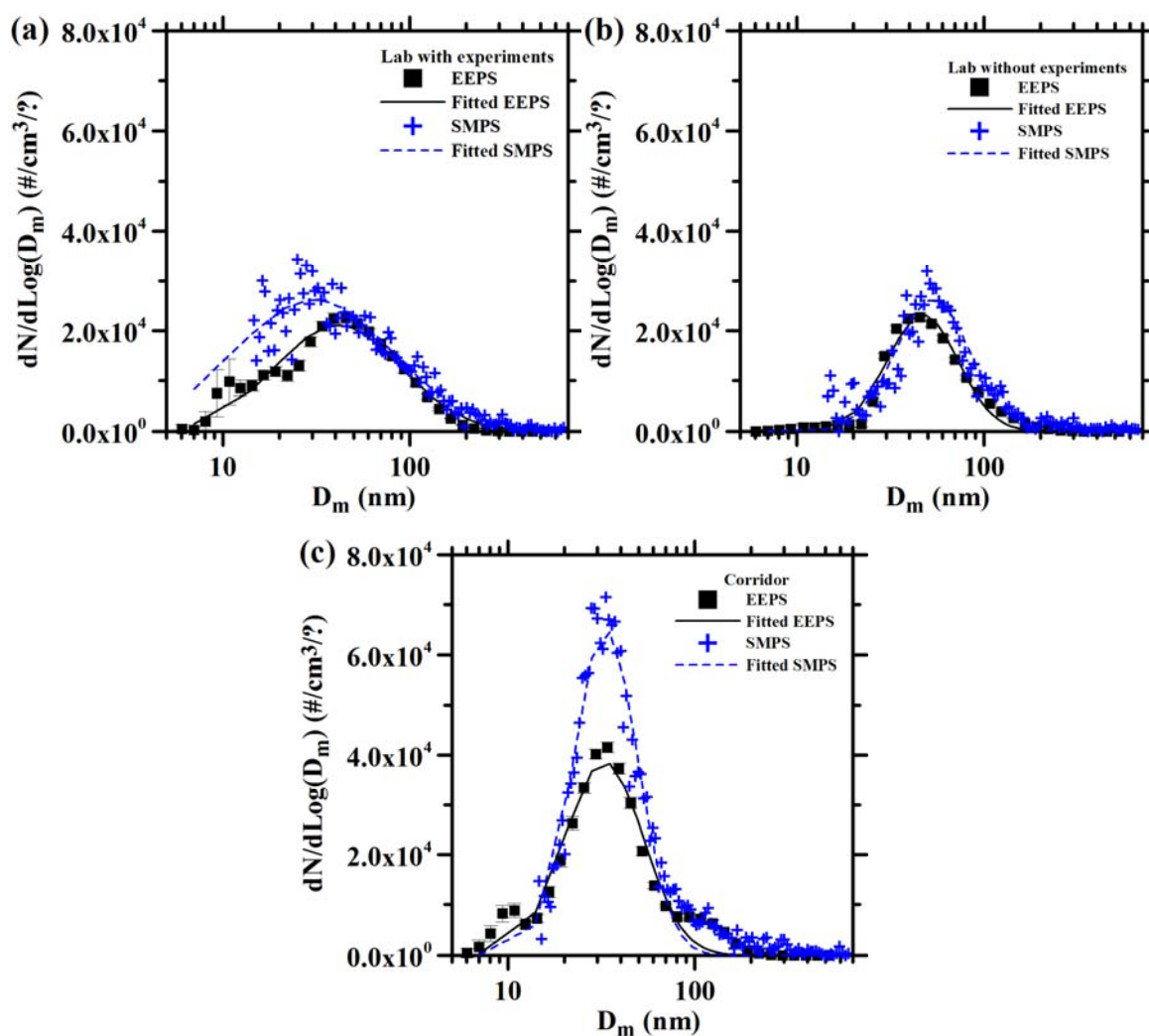


圖 43 EEPS 與 SMPS 的粒徑分佈數據比較

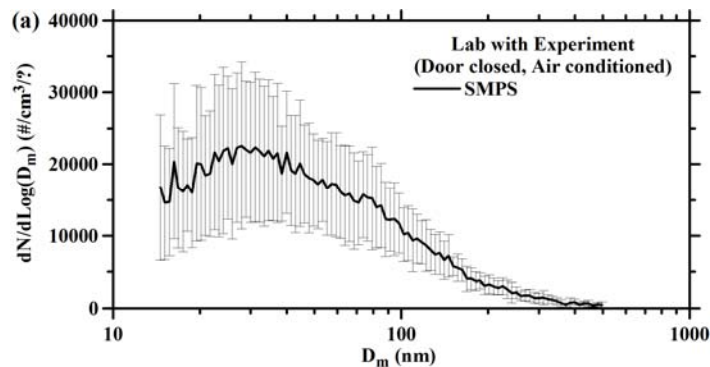


表 11 EEPS 與 SMPS 的粒徑分佈測量結果比較

	Lab (with experiment)		Lab (no experiment)		Corridor	
	Total conc. ( $\#/cm^3$ )	NMD (nm)	Total conc. ( $\#/cm^3$ )	NMD (nm)	Total conc. ( $\#/cm^3$ )	NMD (nm)
EEPS	17500	41.25	11400	46	22500	32.57
SMPS	21600	30.33	11000	53	30300	33.23
Deviation	-18.98	36.00	3.64	-13.21	-25.74	-1.99

## 2. 微粒數目濃度與分佈

進行有效度密度測量前，先測量作業環境中的微粒數目濃度，圖 44(a)、(b)、(c)分別為實驗進行中的奈米微粒實驗室、無實驗進行中的奈米微粒實驗室與奈米微粒實驗室的走廊的微粒數目濃度分佈數據，這些數據為 MOUDI 採樣期間以 SMPS 隨機測得，例如：早上測 1 個小時，下午測 1 個小時，然後做總平均。圖 44(a)與(b)的數目濃度分佈相近，但以電移動度 100 奈米以下的微粒濃度而言，實驗室進行中的實驗室之奈米微粒濃度( $15174 \#/cm^3$ )比無實驗進行的實驗室的奈米微粒濃度( $11905 \#/cm^3$ )高出約 30%，可能原因為實驗過程中銀微粒發生逸散。而從圖 44 (c)可知，走廊上的微粒濃度較高，電移動度直徑小於 100 nm 的微粒濃度約為  $37046 \#/cm^3$ ，數目峰值粒徑界於 20~30 nm 之間。



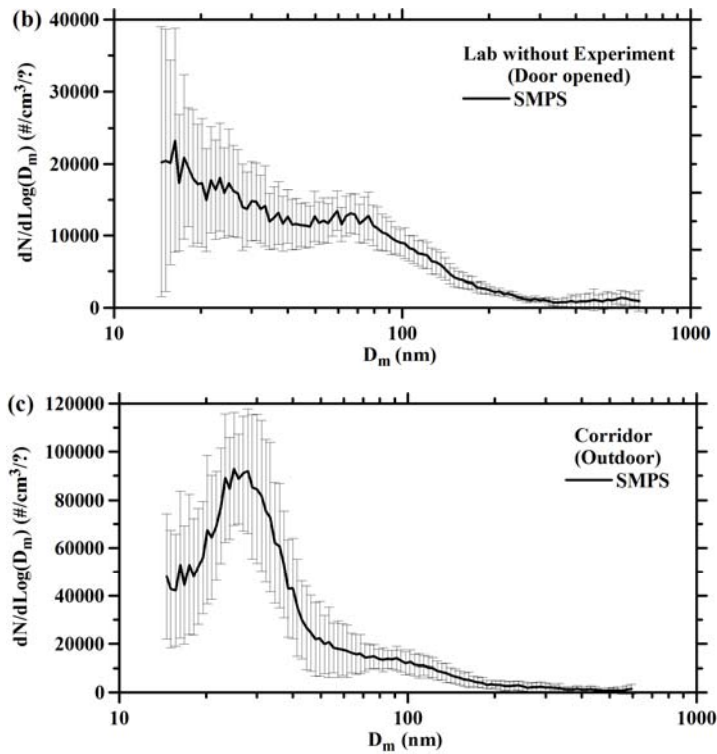


圖 44 以 SMPS 測量奈米微粒工作場所的微粒分佈。(a)實驗進行中的奈米微粒實驗室 (測量時間約 30 分鐘)(b) 無實驗進行中的奈米微粒實驗室 (測量時間約 120 分鐘) (c)奈米微粒實驗室外部走廊(測量時間約 120 分鐘)

### 3.微粒有效密度與 TEM 分析

圖 45 為有效密度的測量結果，可測量的粒徑範圍落在 30~180 nm 之間。三個作業場所中所測得的平均有效密度皆落在 1~1.3 g/cm<sup>3</sup>，與過去文獻所測得的大氣微粒有效密度(0.5~1.7 g/cm<sup>3</sup>)相近。儘管實驗室進行中可能有奈米銀微粒逸散，仍未測得有效密度較高的奈米微粒，可能是因為實驗室環境已存在許多大氣微粒，即使有銀微粒逸散，其數目濃度比例仍相對低，以圖 44(a)與(b)的數據來看，估計奈米銀微粒的數目濃度只佔總奈米微粒濃度的 22 %左右。由於手動操作 APM 的測量方式僅能測量數目峰值粒徑微粒的有效密度，所測得的有效密度以大氣微粒為主，無法判斷銀微粒的有效密度(APM 最大出口濃度)。若採用 APM 自動掃描的方式測量更完整的有效密度分佈圖，或許就能測量到銀微粒的有效密度。

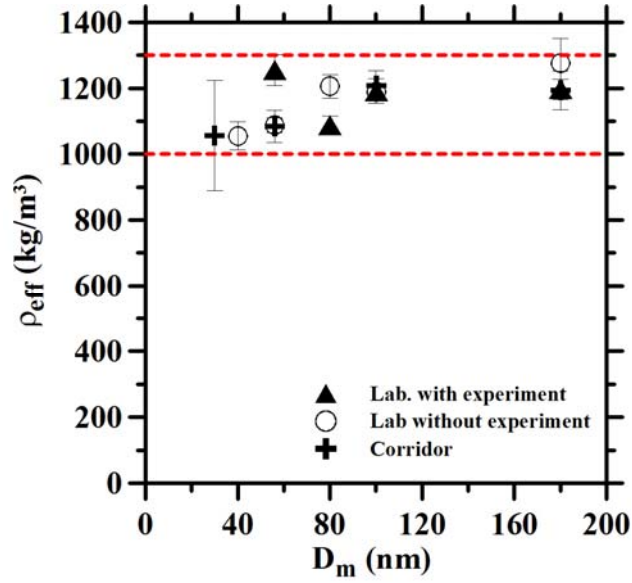


圖 45 以 APM 測量奈米微粒作業場所的微粒密度

表 12 以 DMA-APM 測量奈米微粒作業場所的微粒質量數據一覽表

Lab. with experiment			Lab. without experiment			Corridor		
$D_m$ (nm)	$\rho_{eff}$ (kg/m <sup>3</sup> )	std. (kg/m <sup>3</sup> )	$D_m$ (nm)	$\rho_{eff}$ (kg/m <sup>3</sup> )	std. (kg/m <sup>3</sup> )	$D_m$ (nm)	$\rho_{eff}$ (kg/m <sup>3</sup> )	std. (kg/m <sup>3</sup> )
56	1255.2	47.09	40	1055.38	42.21	30	1055.88	167
80	1087.22	28.7	56	1087.8	23.34	56	1084.28	48.56
100	1191.2	37.36	80	1205.34	35.06	100	1208.46	45.67
180	1197	30.91	100	1188.48	13.12	180	1193.62	58.37
			180	1276.02	74.86			
<b>Avg.</b>	1182.66	69.88	<b>Avg.</b>	1162.60	90.07	<b>Avg.</b>	1135.56	76.73

表 12 統整了各作業場所所測得的微粒有效密度，可將 SMPS 的數目濃度分佈轉換成質量濃度分佈，並以平均有效密度將電移動度直徑 220 nm 以下的粒徑轉換成氣動直徑(公式 8)，電移動度直徑與氣動直徑的關係如圖 46 所示。

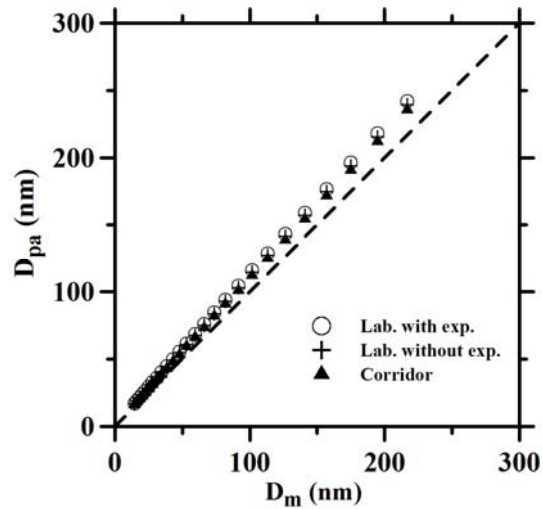


圖 46 電移動度直徑與氣動直徑關係圖

#### 4. TEM 分析

圖 47~49 為各作業場所的 TEM 影像，微粒形狀不一，許多微粒為不規則形與近似圓球形，有些則呈鏈狀。研究以能量分散式 X 光分析儀(Energy Dispersive X-ray Spectrum, EDS)分析微粒的元素組成，結果發現，於選定的微粒中並未發現銀元素，主要以碳、鋅、銅、矽、鉻、鐵等等元素為主。由於研究僅隨機選取少數幾顆微粒做 EDS 分析，因此元素成份的分析結果僅供概略參考。

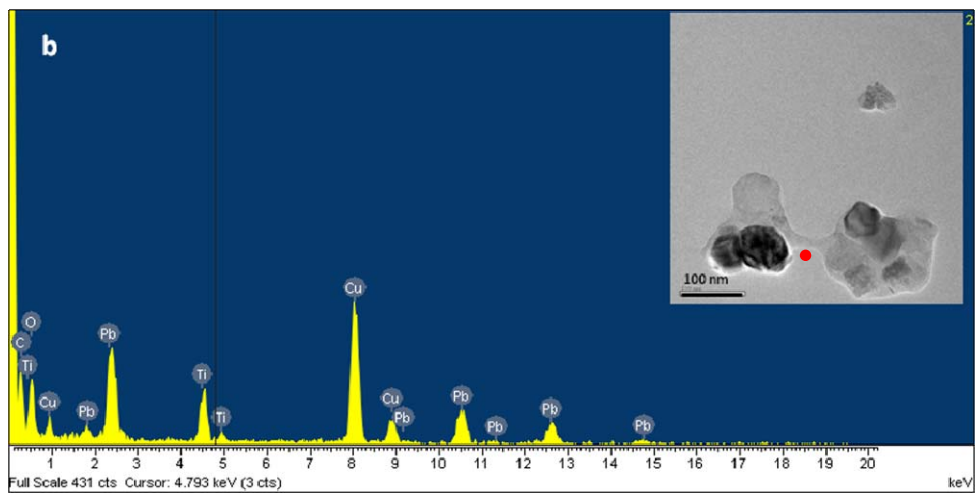
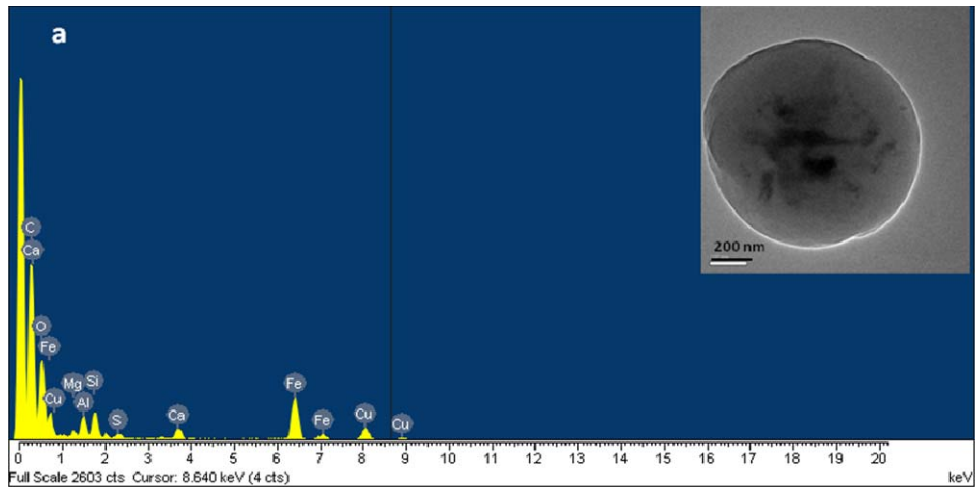


圖 47 實驗進行中的奈米微粒實驗室空氣中的微粒 TEM 影像與 EDS 分析結果

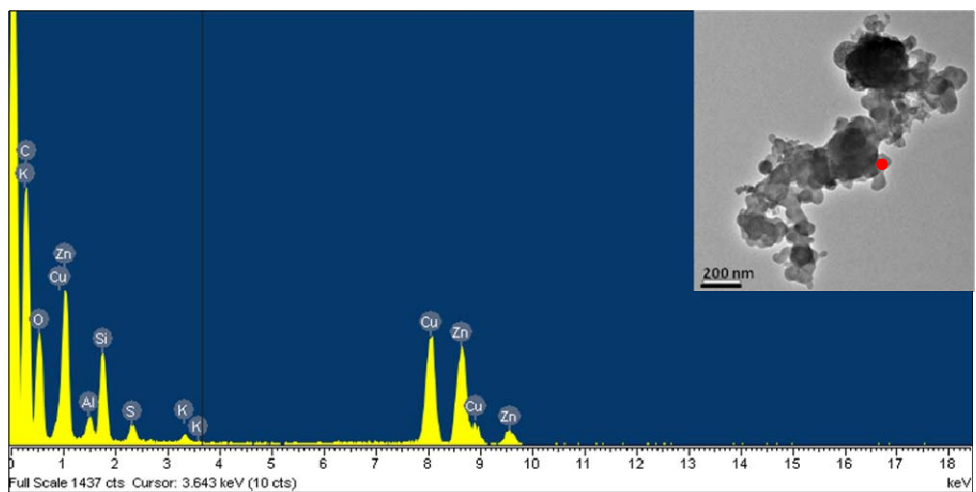


圖 48 無實驗進行之奈米微粒實驗室空氣中的微粒 TEM 影像與 EDS 分析結果

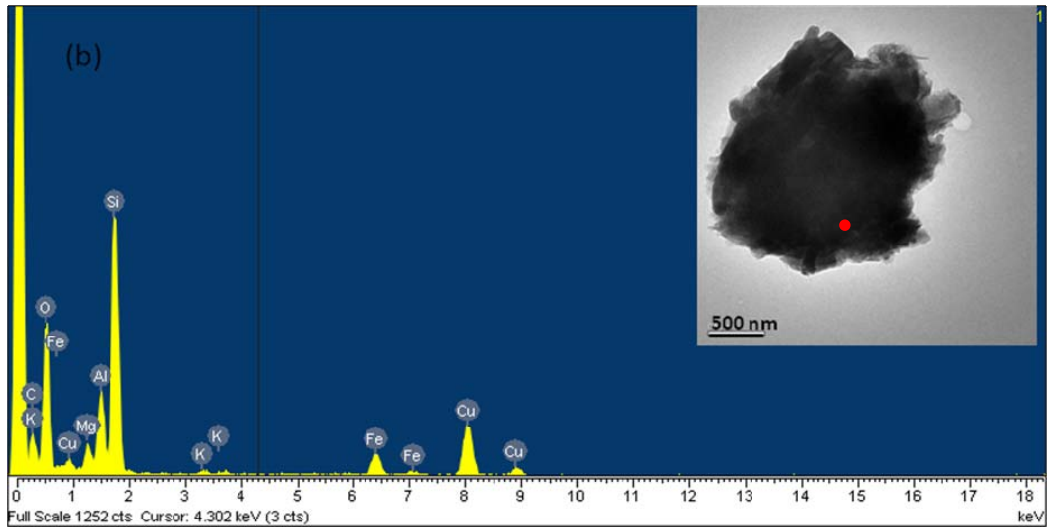
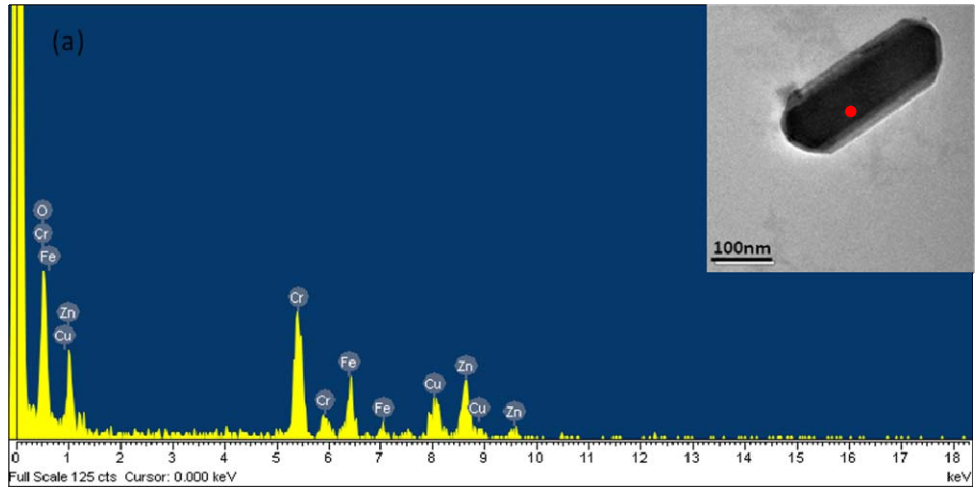


圖 49 奈米微粒實驗室外走廊空氣中的微粒 TEM 影像與 EDS 分析結果

## 5. 質量濃度分佈

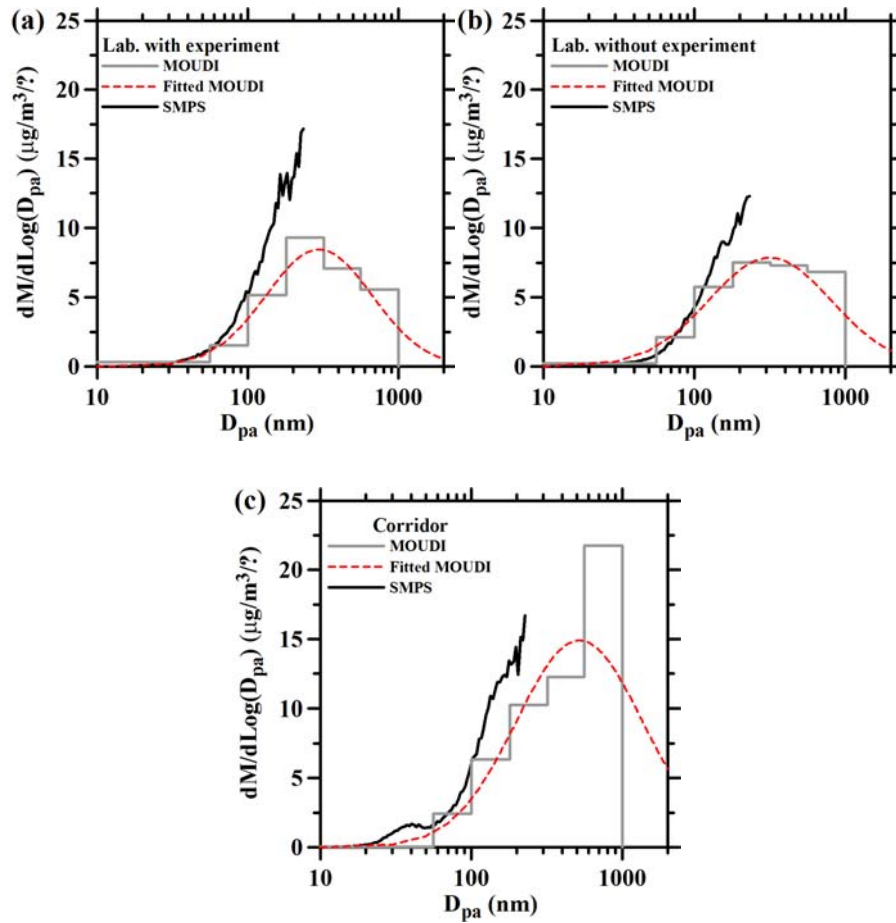


圖 50 SMPS/APM 與 MOUDI 的質量濃度分佈數據，(a)實驗進行中的奈米微粒實驗室(b)無實驗進行的奈米微粒實驗室與(c)奈米微粒實驗室的走廊

圖 50 為 SMPS/APM 與 MOUDI 的質量濃度分佈數據，採樣位置分別為(a)實驗進行中的奈米微粒實驗室、(b)無實驗進行中的奈米微粒實驗室與(c)奈米微粒實驗室的走廊。SMPS/APM 與 MOUDI 的數據變化趨勢相當接近。表 13 整理了 SMPS/APM 與 MOUDI 的  $PM_{0.1}$  數據，整體而言，三組 MOUDI 的  $PM_{0.1}$  濃度皆高於 SMPS/APM 的數值，SMPS/APM 與 MOUDI 的  $PM_{0.1}$  濃度比值皆落在 0.3~0.5 之間。造成此差異的原因可能為儀器的採樣原理不同，SMPS/APM 以電移動度直徑對微粒篩選，而 MOUDI 以氣動直徑對微粒做篩選，而微粒在 MOUDI 中採樣時可能會因為彈跳而進入較下層衝擊器，亦可能使  $PM_{0.1}$  的濃度提高。此外，由於設備不足，SMPS/APM 無法全程與 MOUDI 同時



採樣，而 APM 也無法 24 小時連續測量微粒質量，而大氣中的微粒濃度則會隨著晝夜而顯著改變，這些因素都會增加 SMPS/APM 與 MOUDI 之間的差異。

表 13 作業場所奈米微粒質量濃度

	Lab. with experiments	Lab. without experiments	Corridor
SMPS/APM PM <sub>0.1</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.94	0.76	1.28
MOUDI PM <sub>0.1</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1.81	2.33	2.75
SMPS/APM/MOUDI	0.52	0.33	0.47

### 三、柴油車排煙檢測站

柴油車排煙檢測站的採樣情況如圖 51 所示，柴油車會停在一個測試平台上，檢測人員將車輛固定後，在車輛排氣管出口處放置檢測器，接著開動柴油引擎，開始漸歇性地加速柴油車，有時油門會持續維持在高檔，並維持在高速的情況下數十秒到數分鐘，有時則是一陣一陣地加速，這些時刻柴油車會排放大量氣體，排氣的情況與加速的程度有關，加速的越劇烈，排放氣體的量越大。排放人員會檢視排放氣體的品質，並評定柴油車的排煙是否符合標準。每台車輛的檢測時間不定，約介於 20~30 分鐘，有時可能更久，視情況而定。每天約可檢測 20~30 輛以上的柴油車。





圖 51 測量柴油測站奈米微粒特性的現場情況



圖 52 架設於柴油車排放口旁的實驗設備

本計畫在柴油車排煙檢測站進行奈米微粒性質測定，共攜帶了 EEPS、SMPS、APM、MOUDI、TEM 樣本採樣器共五套設備，並將儀器架設於柴油車排氣口後方處(圖 52)，以確保最有效率地採集大量的微粒。進行採樣前，先使用 SMPS 與 EEPS 進行掃描，以確認微粒的數目濃度分佈，然而採樣當天因為 EEPS 的充電裝置(Charger)有問題，無法正常運作。SMPS 的測量結果如圖 53 所示，當柴油車開始進行排煙檢測時，開始 SMPS 的掃描，四條曲線 S1、S2、S3 與 S4 分別為 SMPS 四筆連續掃描數據，每次掃描時間為 3 分鐘(含 45 秒的歸零時間)。首先，S1 的峰值粒徑約為 45 nm( $D_m$ )，總數目濃度高達  $10^6$  #/cm<sup>3</sup>，接續的 S2 粒徑分部平坦，峰直粒徑並不明顯(約落在 90 nm)，總數目濃度降至  $2.5 \times 10^5$  #/cm<sup>3</sup>，而第三筆掃描 S3 出現了兩個峰值粒徑，分別約為 15 與 80 奈米，而總數目濃度又回升到  $1.3 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>，進入到第四筆掃描 S4 時，則出現了三個峰值粒徑(30 nm、65 nm 與 90 nm)，總數目濃度又據降至  $4.48 \times 10^5$  #/cm<sup>3</sup>。由此數據可知，奈米微粒的數目濃度分佈與總數目濃度非常不穩定，原因是柴油車排氣的情況隨著排煙測試時的加速

與減速不斷地改變，即使在短短 12 分鐘內，就測到四組差異非常大的數據。

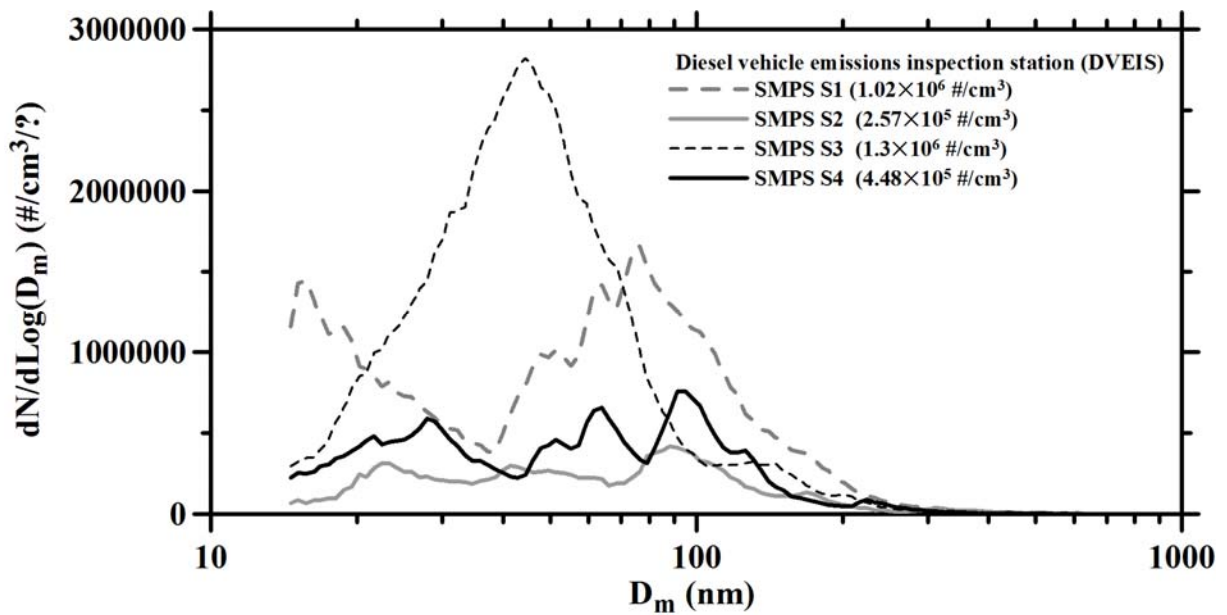


圖 53 柴油車檢測時，空氣中微粒的數目濃度分佈變化

而在進行有效密度的測量時，由於只能採用手動測量的方式操作 APM，每一個粒徑的有效密度至少需要 30 分鐘的時間做測量，才能找出準確的有效密度，因此採樣人員必須持續坐在儀器旁控制 APM 的電壓，然而儀器的架設位置正位於柴油車排煙管的出口端，此處的空氣品質極差，即使戴了兩層活性碳口罩仍無法避免吸入大量的微粒，因此操作人員必須冒著極大的健康風險進行測量。此外，由於微粒的來源極不穩定，APM 進口端的濃度變化大，使 APM 出口的微粒數目濃度變得不穩定，此時操作者得花更多的時間來測量微粒值，甚至可能無法判斷微粒的有效密度。此外，柴油測站的工作環境為半開放空間，與大氣環境相通，當天的強風使柴油測站的微粒更難以測定。因此，在實驗無法進行與考量採樣人員健康安全的情況下，不得不中斷此場次的作業場所奈米微粒性質測定。

#### 四、SMPS/APM 與 MOUDI 的 PM<sub>0.1</sub> 比對結果統整

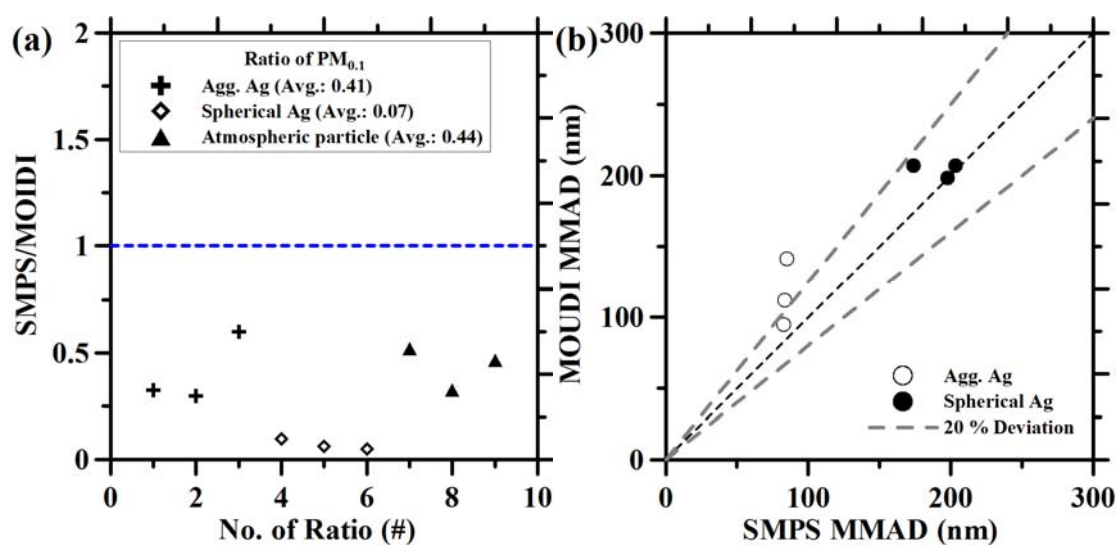


圖 54 (a)SMPS/APM 與 MOUDI 的 PM<sub>0.1</sub> 比值，(b)SMPS/APM 與 MOUDI 的 MMAD 比較圖

圖 54 統整了本次計畫的 SMPS/APM 與 MOUDI 之 PM<sub>0.1</sub> 數據比對結果，”測定多粒徑微粒模式研擬實驗室”的實驗結果較不穩定，因此僅比較作業場所與奈米微粒產生場所的測量結果。圖 53(a)縱座標為 SMPS/APM 與 MOUDI 的 PM<sub>0.1</sub> 濃度比值，橫坐標為比對的編號，SMPS/APM 測得的 PM<sub>0.1</sub> 皆小於 MOUDI 所測得的數據，從銀微粒的數據來看，主要原因為銀微粒的有效密度比標準密度高出數倍(3000~10000 kg/m<sup>3</sup>)，而 SMPS/APM 是對微粒的電移動度直徑做篩選，當電移動度直徑轉換成氣動直徑時，氣動直徑明顯變大，使 SMPS/APM 對氣動直徑的可測量粒徑下限提高，使 SMPS/APM 只能測到部分氣動直徑小於 100 nm 的微粒，對以 25 °C 燒結後的不規則銀團粒(Agg. Ag)而言，SMPS/APM 的 PM<sub>0.1</sub> 可掃描範圍為 46~100 nm，而對以 800°C 燒結後的圓球形銀微粒(Spherical Ag)而言，SMPS/APM 的 PM<sub>0.1</sub> 可掃描範圍變得更窄(約為 70~100nm)，因此當測量圓球形奈米微粒時，SMPS/APM 與 MOUDI 的 PM<sub>0.1</sub> 比值最低，相較之下，由於大氣微粒的有效密度趨近於標準密度，電移動度直徑與氣動直徑之間的差異較小，SMPS/APM 仍可測量到氣動直徑數十奈米的微粒，所以對大氣微粒而言(Atmospheric

particle)，SMPS/APM 與 MOUDI 的  $PM_{0.1}$  比值最高(平均值為 0.44)。而大顆微粒因彈跳而進入截取直徑較小的衝擊板亦可能是造成 MOUDI 的  $PM_{0.1}$  高於 SMPS/APM 的  $PM_{0.1}$  的原因之一。此外，數目濃度轉換成質量濃度的過程中(公式 8)，SMPS 的數目濃度測量準確度、有效密度的代表性皆可能影響 SMPS/APM 的質量濃度值。整體而言，SMPS/APM 對於有效密度接近標準密度( $1 \text{ g/cm}^3$ )的微粒有較好的測量結果，與 MOUDI 的  $PM_{0.1}$  比值約為 0.43(0.41 與 0.44 的平均值)。MMAD 方面，SMPS/APM 與 MOUDI 的 MMAD 相當吻合，根據圖 54(b)中 6 筆數據的比較結果，SMPS/APM 與 MOUDI 的 MMAD 之間的差異有 4 筆可落在 20 % 以內，顯示 SMPS/APM 與 MOUDI 所測量的質量濃度分佈數據有一定的吻合度。

## 第四章 結論與建議

### 第一節 結論

#### 一、使用 APM 前應先確認電壓轉速控制器是否運作正常

電壓與轉速的校正結果顯示，APM 電壓轉速控制器上所顯示的數值可能與實際值有所差異，控制器顯示的電壓至少比實際電壓高 4 V 以上，且差異值會隨著電壓的增加而改變，且會隨時間而變化，而控制器顯示的轉速則比實際值低，且轉速高於 1 萬轉時，低估量會增大。因此建議使用者使用 APM 前，應事先以電壓計與頻率計測量實際電壓與轉速，並與控制器所顯示的數值做比對，以確保 APM 控制器是否運作正常。如果發現兩者之間的差異過大，應進行電壓或轉速的歸零校正，或採用電壓計或頻率計的讀值做質量計算。

#### 二、APM 應置於穩固的桌面上

根據本計畫的校正結果發現，APM 放置較不穩固的桌面(ex:摺疊桌)上時，轉速偏差量為放置穩固桌面上時的 3~5 倍，將造成約 10~16 %的質量測量誤差，轉速偏差程度與桌面的穩定度有關。因此，APM 應放置於較穩固的桌面，以避免影響轉速控制器的精準度。

#### 三、固定轉速(改變電壓)的操作方式較佳

固定電壓(改變轉速)或固定轉速(改變電壓)的方式不影響 APM 質量測量的準確性，30 奈米與 100 奈米 PSL 微粒有效密度誤差皆少於 $\pm 8\%$ 。然而就操作方面，控制器對電壓的控制較迅速且穩定，因此研究認為固定轉速(改變電壓)的操作方式較有效率，操作者僅需事先設定適當的轉速，可避免使用過高的轉速，而馬達高速旋的情況下，不利於操作者控制轉速與讀值，因此研究建議應使用固定轉速(改變電壓)的方式操作 APM。

#### 四、SMPS 與 APM 測量微粒質量濃度分佈的限制

計畫中 APM 的有效密度數據的粒徑分佈主要受限於 APM 進口處的微粒數目濃度，數目濃度至少需大於約  $35\sim 40 \text{ \#/cm}^3$  才能有效測量，若濃度低於此值，則操作者將難以測量微粒質量(難以判斷出口處的濃度是否為最大濃度)。此外，SMPS 根據微粒的電移動度做篩選，對電移動度直徑的測量下限可達 10 奈米左右，然而當奈米微粒的密度遠大於標準密度時( $1 \text{ g/cm}^3$ )，使得 SMPS 對氣動直徑的測量下限被迫提高，將無法完整測量所有氣動直徑小於 100 奈米的微粒，與 MOUDI 的數據相比，SMPS/APM 的  $\text{PM}_{0.1}$  測量值將明顯偏低。

#### 五、微粒的彈跳與形貌皆可能影響 SMPS/APM 與 MOUDI 的比對結果

高濃度大顆微粒被 MOUDI 的衝擊板收集時，可能會因為彈跳而進入截取直徑較小的衝擊板，可能會造成 MOUDI 量測之小粒徑微粒的質量濃度數據比 SMPS/APM 的數據高。而不規則銀團粒的最大長度與最大寬度比值過高時，微粒可能會因為截留損失而被較上層的衝擊板收集，除了可能造成 MOUDI 量測之小粒徑微粒的質量濃度比 SMPS/APM 的數據低，也可能使得 MOUDI 量測之粒徑分佈比 SMPS/APM 高，但這些觀點仍有待更多的文獻回顧與驗證。

#### 六、濾材奈米微粒過濾效率與負載測試

##### (一)微粒形貌對濾材收集效率的影響

濾材對不規則形銀團粒的收集效率高，對圓球形微粒的收集效率較低，可能原因為不規則形銀團粒的截留長度較大，增強濾材的截留收集機制。濾材對圓球形銀微粒或不規則形銀團粒的收集效率皆隨著負載時間(量)的增加而提高，不規則形微粒容易在濾材表面累積一層緊緻的堆積層，增加表面過濾的效果，在經過兩小時的負載( $1.1\sim 1.2 \text{ g/m}^3$ )後，對所有微粒的過濾效率可達 99.9 % 以上，而圓球形微粒雖然未在表面累積出明顯的

堆積層，但過濾效率亦顯著提升。

## (二)微粒形貌會影響濾材的負載壓力損失

在兩小時的負載測試中，不規則銀團粒對濾材的負載壓力損失影響顯著，負載壓力隨負載時間線性提高(總增加量 2.35 cm H<sub>2</sub>O)，而圓球形微粒對濾材的負載壓力損失較不明顯，經過兩小時的負載後，壓力損失增加量不超過 0.35 cm H<sub>2</sub>O。

## (三)收集效率理論值與實驗值吻合

研究使用 Buha 的收集效率理論推估濾材的收集效率[24]，濾材對於圓球形微粒與不規則形團粒的理論收集效率皆分別低估實驗值 7 %與 3 %(收集效率)，誤差皆低於 10 %，而理論最低收集效率所對應的粒徑比實驗數據大，詳細的原因仍待進一步研究。

# 七、作業場所奈米微粒測定

## (一)EEPS 與 SMPS 的比較

在相同的採樣時間、採樣時間點與相同的採樣地點的情況下，發現 SMPS 的總微粒數目濃度較 EEPS 高，相對誤差約為 4~26 %。數目峰值粒徑方面，SMPS 與 EEPS 所測得的數值之相對誤差界於-13 ~ 36 %。然而由於這次計畫中所使用的 EEPS 運作上並不穩定，微粒帶電裝置(charger)易發生故障，因此所測得的數據可能需要進一步確認。

## (二)APM 可應用於測量作業場所中微粒的質量與有效密度

以 APM 測量 3 處作業場所空氣中的微粒發現，微粒的有效密度(1000~1300 公斤/立方公尺)與過去文獻(使用不同方法測量)所測得的有效密範圍相近(500~1700 公斤/立方公尺)，顯示 APM 可應用於測量作業場所中微粒的質量與有效密度。

## (三)銀微粒密度的測量準確度

不規則形銀微(燒結溫度 25 °C)的有效密度隨電移動度直徑的增加而減少，原因為較大顆不規則銀微粒的電移動度直徑較大，且結構鬆散。圓球形銀微粒(燒結溫度 800 °C)的有效密度則隨密度的增加而變大，從 5000 kg/m<sup>3</sup>(D<sub>m</sub>=15 nm)增加至約 10490 kg/m<sup>3</sup>(D<sub>m</sub>=180 nm)，然而理論上應該是較小顆奈米銀微粒的密度會越高，經過 TEM 與 EDS 分析，燒結後的銀微粒(30 nm 與 60nm)確實為純銀的圓球微粒，而 APM 亦採用較

準確的電壓與轉速讀值做測量，因此可能有低估的情況發生，詳細原因仍有待研究。

#### (四)SMPS/APM 與 MOUDI 的質量濃度分佈

SMPS/APM 的質量濃度分佈皆低於 MOUDI 的質量濃度分佈，測量不規則形銀微粒與作業場所中微粒的測量結果顯示，SMPS/APM 與 MOUDI 的  $PM_{0.1}$  比值介於 0.41~0.44，而圓球形銀微粒的測量結果顯示，SMPS/APM 與 MOUDI 的  $PM_{0.1}$  比值皆低於 0.1。可能的原因為銀微粒的密度較大，使 SMPS/APM 僅能測量部分粒徑範圍的  $PM_{0.1}$ (不規則銀微粒: $46 \text{ nm} \leq D_{pa} \leq 100 \text{ nm}$ ，圓球形銀微粒: $70 \text{ nm} \leq D_{pa} \leq 100 \text{ nm}$ )，因此 SMPS/APM 比較適合測量有效密度接近標準密度的微粒(大氣環境中的微粒密度普遍接近標準密度)。而 MOUDI 中微粒的彈跳亦可能增加  $PM_{0.1}$  的濃度，造成 SMPS/APM 與 MOUDI 的數據差異變大。SMPS/APM 與 MOUDI 的質量濃度分佈之 MMAD 相近，顯示 SMPS/APM 與 MOUDI 的質量濃度分佈趨勢有一定的吻合度。而 SMPS/APM 的 MMAD 皆低於 MOUDI 的 MMAD，其中以不規則微粒較嚴重，原因可能為不規則微粒因為截取長度較長，因此較容易被 MOUDI 中較截取直徑較大的衝擊板截留，使質量分佈往較大的氣動直徑移動。

## 第二節 建議

### 一、APM 對直徑 50 奈米以下微粒的質量測量準確度之實驗校正

APM 質量測量的準確度決定了奈米微粒質量特性測量的數據可靠度，而目前 APM 製造商(Kanomax Inc., Japan)亦提到對於直徑 50 奈米以下的圓球形微粒仍有低估的情況，原因仍尚未被釐清，儘管近年來計畫中使用的 APM 可準確測量 30 奈米的 PSL 微粒，但仍尚未使用任何直徑小於 30 奈米的標準微粒進行質量測量校正，文獻上亦鮮少以 30 奈米以下的微粒校正 APM 準確度，而本計畫中對於奈米級圓球形銀微粒亦有明顯低估的情形。此外，應用 APM 測量氣動直徑小於 100 奈米之微粒的質量時，若微粒的密度大於標準密度，則 APM 需要測量電移動度直徑更小的奈米級微粒(ex: $D_m=5\sim 20$



nm)，若應用 APM 於小粒徑微粒之質量測量，建議更精確之校正，並探討影響因素，提升量測之準確度。

## 二、APM 對直徑 50 奈米以下微粒的質量測量準確度之理論校正

傳輸函數對於 APM 的奈米微粒質量測量可能將扮演關鍵的角色，目前計算微粒質量的公式(公式 1)忽略了布朗運動對傳輸函數的影響，而當微粒的直徑小於 100 奈米時，布朗運動會逐漸改變微粒的傳輸函數。研究針對 APM-3600(舊一代的 APM)進行奈米微粒的傳輸函數模擬研究發現，當圓球形微粒粒徑小於 30 nm 時，微粒在 APM 內部的擴散對流損失可能會造成質量的低估。建議可針對 APM-3601 傳輸函數進行模擬研究，評估 APM 對於直徑小於 30 nm 微粒的質量測量準確度，增加 APM 量測之準確性，提升應用 APM 時之量測品質。

## 三、SMPS 與 APM 的質量濃度分佈測量系統

本計畫的研究結果發現，SMPS 與 APM 測量系統所測得的質量濃度數據普遍低於 MOUDI 的數據，其中一項主要原因為本計畫所使用的銀奈米微粒密度過大(圓球形奈米微粒密度 5000~9000 kg/m<sup>3</sup>)，使 SMPS/APM 質量濃度分佈的氣動直徑下限被迫提高，造成 SMPS/APM 無法測量所有氣動直徑小於 100 奈米的微粒，若量測密度較接近標準密度的微粒，應可降低此因素造成的影響。建議對於重要之奈米微粒暴露作業場所，掌握其奈米微粒種類，並評估其密度大小，並建議可將 SMPS/APM 量測結果與別種重量法測得的質量濃度數據做比較。

## 四、作業場所中的 SMPS/APM 採樣建議

### (一)人員安全

採樣人員不應長時間待在危險(超高奈米微粒濃度)的作業環境，建議應先將微粒引導到空氣較好且較安全的地方，再進行奈米微粒性質的特性測定。

### (二)微粒來源的穩定性

SMPS 與 APM 等儀器為即時的採樣裝置，每數秒鐘或數分鐘就有一筆數據，若作業場所的奈米微粒來源極不穩定，SMPS/APM 數據會隨時大幅度地變動，而 APM 出口端的微粒數目濃度也會變得不穩定，使測量人員難以(甚至無法)測量微粒質量，採樣的困難度將大幅提升。因此建議應先穩定微粒的來源，例如將待測微粒通入適當的混合腔體中做緩衝，再予以測量，或許可稍微改善此狀況。

### (三)APM 自動掃描模式

SMPS/APM 與 MOUDI 等儀器在採樣時，操作人員僅需設定參數與確認流量後，即可讓儀器單獨留在高風險區域採樣。然而，由於目前使用的 APM 無法以軟體自動控制，因此採樣人員必須長時間待在 APM 旁控制儀器，才能找出使 APM 出口端的微粒數目濃度達最大值時所對應的電壓或轉速，在最順利的手動操作情況下，測量四到五組粒徑的有效密度至少須花上 3 個鐘頭，因此手動的操作方式將大幅增加採樣人員暴露於高奈米微粒濃度場所的風險。因此建議應開發或應用 APM 的自動掃描的功能。

## 致謝

本計畫參與人員除本所陳研究員春萬、陳助理研究員俊瑋外，另包括國立交通大學環境工程研究所蔡教授春進及其研究團隊合作執行，謹此敬表謝忱。

## 參考文獻

- [1] 王櫻芳與張志欽 (2007), 奈米微粒之健康危害, 工業安全科技 2007. Mar.
- [2] Kreyling, W.G, Semmler-Behnke, M., and Moller, W. (2006), Health implications of nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 8: 543–562.
- [3] Oberdorster, G, Ferin, J., and Bruce, E. Lehnert (1992), Correlation between Particle Size, In Vivo Particle Persistence, and Lung Injury, Presented on Workshop on Biopersistence of Respirable Synthetic Fibers and Minerals held 7-9 September 1992 in Lyon, France.
- [4] Ehara, K., Hagwood, C. and Coakley, K.J. (1995), Motion of Charged Aerosol Particles Under Coexistence of Electrostatic and Centrifugal Forces. *Japan Association of Aerosol Sci. Technol.* 10:51-53.
- [5] Ehara, K., Hagwood, C. and Coakley, K.J. (1996), Novel Method To Classify Aerosol Particles According to Their Mass-To-Charge Ratio-Aerosol Particle Mass Analyzer, *J. Aerosol Sci*, 27:217-234.
- [6] Tajima, N., Fukushima, N., Ehara, K., and Sakurai, H. (2011), Mass Range and Optimized Operation of the Aerosol Particle Mass Analyzer, *Aerosol. Sci. Technol.*, 45:196–214.
- [7] Kim S.C., Wang J., Emery M.S., Shin W.G., Mulholland G.W., and Pui, D.Y.H. (2009), Structural Property Effect of Nanoparticle Agglomerates on Particle Penetration through Fibrous Filter, *Aerosol. Sci. Technol*, 43:344-355.
- [8] Lall, A.A., Rong, W., Malder, Lutz., and Friedlander, S.K. (2008), Nanoparticle aggregate volume determination by electrical mobility analysis: Test of idealized aggregate theory using aerosol particle mass analyzer measurements, *Journal of Aerosol Science*, 39:403-417.
- [9] Lall, A.A., Ma, X., Guha, S., Mulholland, G.W., and Zachariah, R.M. (2009). Online Nanoparticle Mass Measurement by Combined Aerosol Particle Mass Analyzer and Differential Mobility Analyzer: Comparison of Theory and Measurements, *Aerosol. Sci.*

Technol. 43:1075-1083.

- [10] Lee, S.Y., Widiyastuti, W., Tajima, N., Iskandar, F., and Okuyama, K. (2009), Measurement of the Effective Density of Both Spherical Aggregated and Ordered Porous Aerosol Particles Using Mobility- and Mass-Analyzers, *Aerosol Science and Technology*, 43:2, 136-144
- [11] Ku, B.K., Emery, M.S., Maynard, A.D., Stolzenburg, M.R., and McMurry, P.H. (2006), In situ structure characterization of airborne carbon nanofibres by a tandem mobility–mass analysis, *Nanotechnology*, 17:3613-3621.
- [12] Geller M., Biswas S., and Sioutas C. (2006), Determination of Particle Effective Density in Urban Environments with a Differential Mobility Analyzer and Aerosol Particle Mass Analyzer, *Aerosol Science and Technology*, 40:9, 709-723.
- [13] McMurry, P.H., Wang, X., Park, K., and Ehara, K. (2002), The relationship between mass and mobility for atmospheric particles-A new technique for measuring particle density, *Aerosol Sci. Technol.*, 36: 227 - 238.
- [14] Park, K., Cao, F., Kittelson, D. B., and McMurry, P. H. (2003), Relationship between Particle Mass and Mobility for Diesel Exhaust Particles, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 577-583.
- [15] Park, K., Kittelson, D.B. and McMurry, P.H. (2004), Structural Properties of Diesel Exhaust Particles Measured by Transmission Electron Microscopy (TEM): Relationship to Particle Mass and Mobility, *Aerosol Sci. Technol.*, 38:881-889.
- [16] Tajima, N., Ehara, K., Sakurai, H., Fukushima, N. (2010) Miniaturization of the Aerosol Particle Mass Analyzer (APM), Kanomax corp. and AIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology).
- [17] Malloy, G.J., Nakao, S., Qiab, L., Austin, R., Stothers, C., Hagino, H., and David R. Cocker III (2009), Real-Time Aerosol Density Determination Utilizing a Modified Scanning Mobility Particle Sizer—Aerosol Particle Mass Analyzer System, *Aerosol*

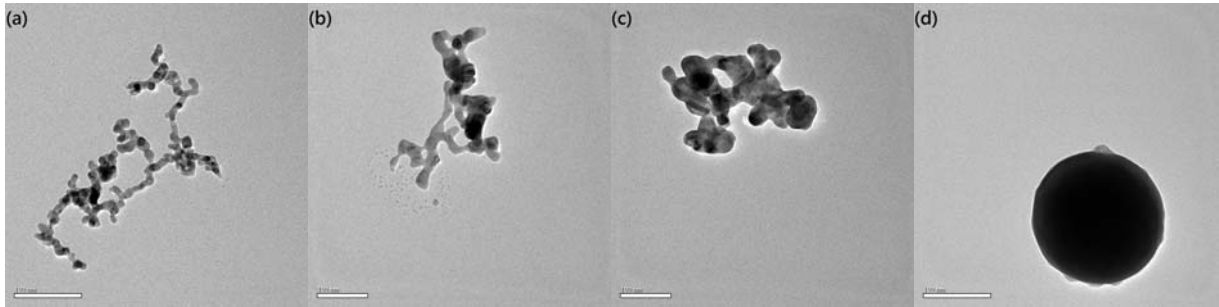
Science and Technology, 43:7, 673-678.

- [18] Kannosto, J., Virtanen, A., Lemmetty, M., Makela, J.M., Keskinen, J., Junninen, H., Hussein, T., Aalto, P., and Kulmala, M. (2008), Mode resolved density of atmospheric aerosol particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 8: 5327–5337.
- [19] Kerminen, V.M., Makela, T.E., Ojanen, C.H., and Hillamo, R.E. (1997), Characterization of the Particulate Phase in the Exhaust from a Diesel Car, *Environ. Sci. Technol.*, 31:1883-1889.
- [20] Hinds, W.C. (1999), *Aerosol Technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles*, second edition. Wiley-Interscience, New York.
- [21] Huang, S.H., Chen, C.H., Chang, C.P., Lai, C.Y., and Chen, C.C. (2007), Penetration of 4.5 nm to 10  $\mu$ m aerosol particles through fibrous filters, *Journal of Aerosol Science*, 38:719-727.
- [22] Huang, S.H., Chen, C.W., Kuo, Y.M., Lai, C.Y., McKay, and R., Chen, C.C. (2013), Factors Affecting Filter Penetration and Quality Factor of Particulate Respirators, *Aerosol and Air Quality Research*, 13: 162–171.
- [23] Wang, J. and Pui, D.Y.H. (2013), Dispersion and filtration of carbon nanotubes (CNTs) and measurement of nanoparticle agglomerates in diesel exhaust, *Chemical Engineering Science*, 85:69–76.
- [24] Buha, J., Fissan, H., and Wang, J. (2013), Filtration behavior of silver nanoparticle agglomerates and effects of the agglomerate model in data analysis, *J Nanopart Res*, 15:1709.
- [25] Li, L., Zuo, Z., Japuntich, D.A., and Pui, D.Y.H. (2012), Evaluation of Filter Media for Particle Number, Surface Area and Mass Penetrations, *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 56, No. 5, pp. 581–594.
- [26] Harra, J., Makitalo, J., Siikanen, R., Virkki, M., Genty, G., Kobayashi, T., Kauranen, M., and Makela, J.M. (2012), Size-controlled aerosol synthesis of silver nanoparticles for

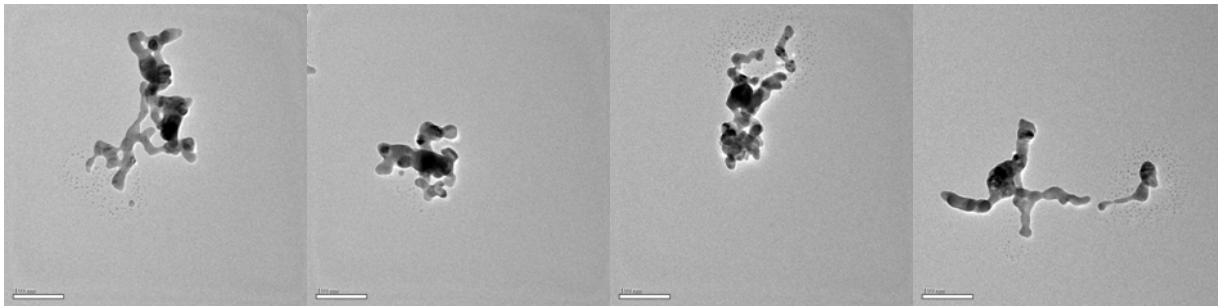
plasmonic materials, *J Nanopart Res*, 14:870.

- [27] Kim, S.H., Harrington, M.S., and Pui, D.Y.H. (2007), Experimental study of nanoparticles penetration through commercial filter media, *J Nanopart Res*, 9:117-125.

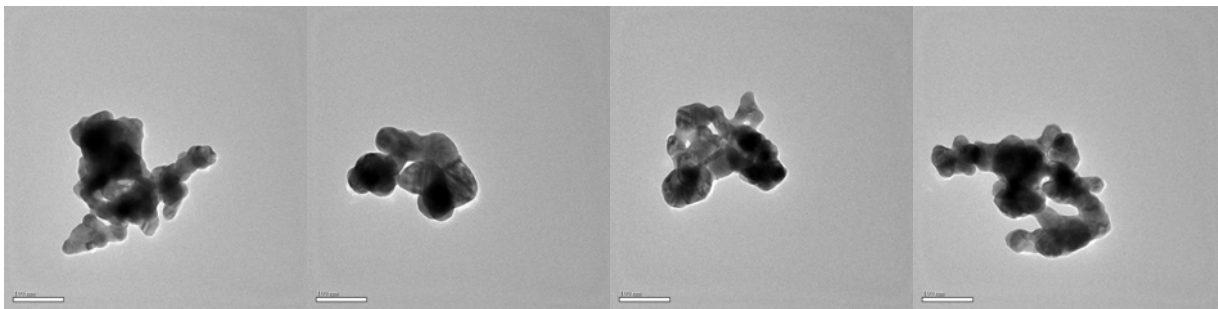
## 附錄



電移動度粒徑為 100 nm(產生微粒的蒸發溫度為 1000°C)的微粒形貌：(a) 未燒結(室溫)；  
(b) 100 °C ；(c) 200 °C ；(d)800 °C 。

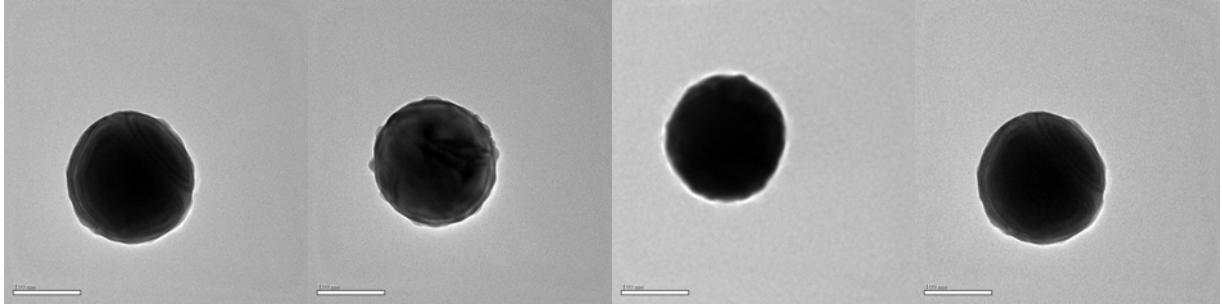


在燒結溫度為 100°C 時，電移動度粒徑為 200 nm(產生微粒的蒸發溫度為 1000°C)的微粒形貌。



在燒結溫度為 200°C 時，電移動度粒徑為 200 nm(產生微粒的蒸發溫度為 1000°C)的微粒形貌。





在燒結溫度為 800°C 時，電移動度粒徑為 200 nm(產生微粒的蒸發溫度為 1000°C 的微粒形貌。

國家圖書館出版品預行編目(CIP)資料

特殊奈米微粒控制與防護技術探討 / 陳春萬, 蔡春  
進研究主持. -- 1 版. -- 新北市 : 勞動部勞研  
所, 民 103. 03

面 ; 公分

ISBN 978-986-04-0761-7(平裝)

1. 勞工衛生

412.53

103005106

特殊奈米微粒控制與防護技術探討  
著(編、譯)者：陳春萬、蔡春進

出版機關：勞動部勞動及職業安全衛生研究所

22143 新北市汐止區橫科路 407 巷 99 號

電話：02-26607600 <http://www.ilosh.gov.tw/>

出版年月：中華民國 103 年 3 月

版(刷)次：1 版 1 刷

定價：300 元

展售處：

五南文化廣場

台中市區中山路 6 號

電話：04-22260330

國家書店松江門市

台北市松江路 209 號 1 樓

電話：02-25180207

- 本書同時登載於本所網站之「出版中心」，網址為  
<http://www.ilosh.gov.tw/wSite/np?ctNode=273&mp=11>
- 授權部分引用及教學目的使用之公開播放與口述，並請注意需註明資料來源；有關重製、公開傳輸、全文引用、編輯改作、具有營利目的公開播放行為需取得本所同意或書面授權。

【版權所有，翻印必究】

GPN: 1010300901

ISBN: 978-986-04-0761-7