

可控制粒徑分布型態奈米氣懸微粒產生技術之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91 - 2621 - Z - 002 - 023 -

執行期間： 91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

計畫主持人：鄭福田

共同主持人：

計畫參與人員：李曜全

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

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

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所

中 華 民 國 九 十 二 年 月 日

一、中英文摘要

Abstract

The size distributions of airborne nanoparticle are influenced by pollutant sources and atmospheric environment and are variable to different time and sites. There are some aerosol generators could generate monodisperse or polydisperse aerosols, but no one could control the size distribution pattern to simulate the ambient air of different characteristics. The nanoparticle generator that can control the size distribution pattern of particle generated and simulate different environment. The nanoparticle generator can afford a stable aerosol source to be used to evaluate the performance of air pollution control devices and the human health effects of ultrafine particles.

Electrospray aerosol generator is a monodisperse aerosol generator. We propose to adopt its liquid supply system into a programmable multi-supply system. The aerosols generated by the generator are still monodisperse but with variable concentration. After the aerosols are dried in the test chamber, it leaves the aerosols of polydisperse. By changing the concentration of injected liquid in series in each cycle time, we can get a specific aerosol size distribution pattern and try to resembling atmospheric environment.

Keywords: nanoparticle, aerosol generator, Electrospray

各類型污染源所產生及大氣環境中奈米氣懸微粒之粒徑分布隨其相應之環境事件，各有不同之特性。由於目前並無製造可控制粒徑分布型態奈米氣懸微粒以模擬各類型污染源或大氣環境奈米微粒分布型態之微粒產生技術，本研究主要目標即在研發一套能夠控制粒徑分布型態之奈米微粒產生系統，以提供各種奈米氣懸微粒研究所需穩定之測試微粒來源及相關研究之推展。

本研究主要方法是利用靜電噴霧氣膠產生器為液體霧化式單一粒徑奈米微粒產生設備之特性，將其液體進料系統改裝為可程式控制之混合進料系統，噴霧產生濃度不同之單一粒徑液滴，其後液滴乾燥後即留下具備多重粒徑分布型態之奈米微粒。儀器組裝測試完成後，藉由掌握各項參數對粒徑大小及分布型態之影響，即可控制各項參數以調整產生與代表樣品具備類似大小與分布型態之模擬樣品。

關鍵詞：奈米氣膠、電噴霧式氣膠產生器、粒徑分布

目 錄

頁次

一、前言	1
二、研究目的	1
三、文獻回顧	2
四、研究方法	20
五、結果與討論	26
六、參考文獻	31
七、計畫成果自評	32

一、前言

大氣中氣懸微粒對環境空氣有非常深遠的影響，懸浮微粒濃度是影響健康之重要因素，流行病學研究已有充分證據支持懸浮微粒重量濃度對造成呼吸系統相關疾病之關聯性，近來 Oberdorster (1996) 及 Peters (1997) 等研究更進一步發現小於 0.1 微米以下之超微細粒狀物，在總懸浮微粒中所佔質量比例雖然極少，但卻可能是造成健康危害之主要因素。大氣中奈米微粒（小於 0.1 微米之懸浮微粒）之量測方法、污染源、粒徑分布型態及控制方法等均為空氣污染範疇內重要之研究課題。

在氣懸微粒相關研究領域中，產生測試用特定尺寸及分布型態的氣懸微粒，為一項重要之基礎性研究工具。就測試用氣懸浮微粒之用途而論：單一粒徑（monodisperse）之微粒產生技術，可提供微粒量測儀器之校正及採樣器對各種氣懸微粒收集效率評估之用；多重粒徑分布型態（polydisperse）之微粒，則可提供量測儀器校正、控制設備處理效率評估、及人體健康風險評估之用。故奈米微粒產生技術實為奈米微粒研究領域中最具基礎性且具廣泛應用潛力之關鍵技術。

在現有之奈米氣懸微粒產生技術中，已有一些單一粒徑微粒之產生技術及特定分布型態之微粒產生技術，然而由於各類型污染源所產生及大氣環境中奈米氣懸微粒之粒徑分布隨其相應之環境事件，各有不同之特性。由於目前並無製造可控制粒徑分布型態奈米氣懸微粒以模擬各類型污染源或大氣環境奈米微粒分布型態之微粒產生技術，本研究主要目標即在研發一套能夠控制粒徑分布型態之奈米微粒產生系統，以提供各種奈米氣懸微粒研究所需穩定之測試微粒來源及相關研究之推展。

二、研究目的

本計畫之主要研究目的可依以下各項分述之：

1. 探討奈米微粒產生系統中影響氣懸膠粒徑分布之機制建立可控制粒徑分布型態之奈米氣懸微粒產生技術
3. 測定大氣氣膠微粒之粒徑分布型態並分類
4. 模擬產生與代表性空氣樣品具有類似粒徑分布型態之氣懸微粒樣品

三、文獻回顧

本計劃回顧之文獻包括四個主要部分，首先為氣膠粒徑大小及其分布狀態及表示方法，以說明為何在本研究中以幾何平均粒徑及幾何標準偏差(GSD)兩個參數描述奈米微粒之粒徑分布狀態。第二部份為奈米微粒來源，以說明奈米微粒確實存在於大氣中，並幫助本研究對欲研究之主要奈米微粒空氣樣品特性進行分類。第三部份探討大氣中次微米微粒分布特性及其影響，由其大氣中濃度及健康危害度等相關研究結果說明對奈米微粒進行研究之必要性。最後第四部分，則由氣懸膠產生方法之回顧，由各類方法評估比較結果以尋求本研究可採用之奈米微粒產生方法。

3.1 氣膠粒徑大小及其分布

1. 氣膠微粒形狀及粒徑大小

氣膠微粒之形狀因其形成原因和其組成物質之不同而有相當程度之差異。若由氣體分子凝結而成之氣膠微粒，尤其在凝結過程中粒子曾為液態者，多因表面張力作用造成其形狀大多為圓球形。若由大粒子經機械力作用機制(如破碎或磨碎過程)所產生之氣膠微粒，除由較大之液體氣膠微粒破碎後形成較小之液滴微粒外，其形狀多受剪應力撕裂之影響而甚少為圓球形。

在氣膠研究領域中，一般多假設氣膠微粒之形狀為圓球形或近似圓球形，並進而逕以微粒之半徑或直徑來表示其大小。氣膠微粒之大小，依研究者對其關心之微粒性質而有多種不同之定義。圓球形氣膠微粒之半徑或直徑除用以表現其物理性之大小外，亦可參酌其他不同定義方式之粒徑，以界定氣膠微粒之相應性質。因此在討論氣膠微粒之大小時，要確認氣膠微粒之大小是以何種定義方式表示。

氣膠微粒粒徑之實體尺寸有多種表示方式，兩種較常用的分別是 Feret 直徑和 Martin 直徑。這兩種直徑之定義主要應用於不規則形狀粒子之投影面積，定義其直徑。Feret 直徑是每一粒子邊與邊之最大距離；而 Martin 直徑則是將此投影面積分割為兩個相等面積之投影部份，則此分割直線之長度即稱為 Martin 直徑。

此外，氣膠微粒之沈降速度亦可用以定義該氣膠微粒之直徑。若兩個不同氣膠微粒具有相同沈降速度，則不論此二氣膠微粒實體直徑大小、組成和形狀，均認定它們具有相同直徑。下列兩種定義最常使用：

氣動直徑 (Aerodynamic diameter)：當氣膠微粒和某一個單位密度 $= 1 \text{ g/cm}^3$ 圓球狀粒子具有相同之空氣動力特性時，則此單位密度圓球狀粒子之直徑即為該氣膠微粒之氣動直徑。也就是說無論氣膠微粒之形狀或密度為何，只要它們的沈降速度相同，則這些粒子之氣動直徑均相等。

Stokes 直徑：當一個粒子和一圓球粒子之密度及沈降速度相同時，則此圓球之直徑便稱為該粒子之 Stokes 直徑。而 Stokes 直徑和氣動直徑之差異在於 Stokes 直徑要求兩粒子之密度要相同，而氣動直徑則無此要求。

2. 氣膠粒徑分布

對單一粒徑之氣懸微粒而言，測定一個氣膠微粒之直徑便可代表所有氣膠微粒之大小。但事實上，在自然界中氣膠微粒之粒徑分布型態極少出現單一粒徑分布 (mono disperse) 之情況，即使存在極接近單一粒徑分布之型態，其時間也極為短暫。而對多粒徑分布之氣懸膠而言，單一粒徑之測試結果無法代表所有粒子之大小，必須建立一些假設作前提，方可得到接近該氣懸膠實際之粒徑分布狀況。所以除氣膠微粒直徑外，仍需使用其他參數。

對大氣氣膠微粒及多數人為製造之氣膠微粒而言，其粒徑分布並非常態分布，但若將粒徑取對數，再以其個數濃度對粒徑之對數作圖，則可得到一近似於常態分布之分徑濃度分布圖。將粒徑此一維度取對數之效應，主要為將較小粒徑在坐標軸上所涵蓋之範圍加大，並將大粒徑在坐標軸上所涵蓋之範圍縮小，在此效應下，大氣氣膠便可將圖形畫成近似常態分布曲線一般，因此這組氣膠微粒之粒數分布型態即可稱為對數常態分布。對數常態分布之平均值和標準偏差定義如下：

$$\text{幾何平均粒徑 } \log d_g = \frac{\sum n_i \log d_i}{\sum n_i}$$

$$\text{幾何標準偏差 } \log GSD = \left[\frac{\sum n_i (\log d_g - \log d_i)^2}{\sum (n_i) - 1} \right]^{1/2}$$

對於呈對數常態分布 (lognormal distribution) 之氣膠微粒，只須利用幾何平均粒徑及幾何標準偏差 (GSD) 兩個參數，即足以描述其粒徑分布狀態。

3.2 奈米微粒來源

大氣中懸浮微粒依產生機制的差異，可分為原生性污染物與衍生性污染物。而原生性污染物主要來自於污染源的直接排放至大氣中，其來源可分為自然產生及人為排放。此類型的污染物粒徑分佈較為廣泛，大部分分佈在粒徑大於 2.5 μm 之粗微粒粒徑區間中。衍生性污染物主要為原生性污染物在大氣中經由氣固相化學反應作用所形成的，或是與其他污染物再反應形成，此類型污染物粒徑大多分佈於粒徑小於 2.5 μm 之細微粒粒徑區間。

大氣環境中次微米氣懸微粒之來源廣泛且與粗微粒之來源大相逕庭，大部分之來源是由燃燒室在燃燒過程中產生之揮發性物質經過再凝結而形成一次排放，或在大氣中由前驅

氣體反應產生之二次微粒，由於前驅氣體及次微米微粒能傳送很遠，很難確認微粒個別之來源。以下分別就自然排放、人為排放以及大氣中氣相轉化為固相等，說明其產生之機制及特性。

1. 自然排放：

海水飛沫雖然會形成海鹽氣膠，但根據 Savoie 及 Prospero (1982) 之研究顯示其質量中數粒徑約為 $7\ \mu\text{m}$ ，進一步分析其中硫酸鹽粒徑分布有兩個顯著峰值，粗粒徑硫酸鹽氣膠直接由海水飛沫所產生，但次微米氣膠中的硫酸鹽是由二甲基硫(DMS) 氧化所產生，DMS 先氧化為甲基磺酸(MSA)，再氧化形成硫酸鹽 (Hertel, 1994)。

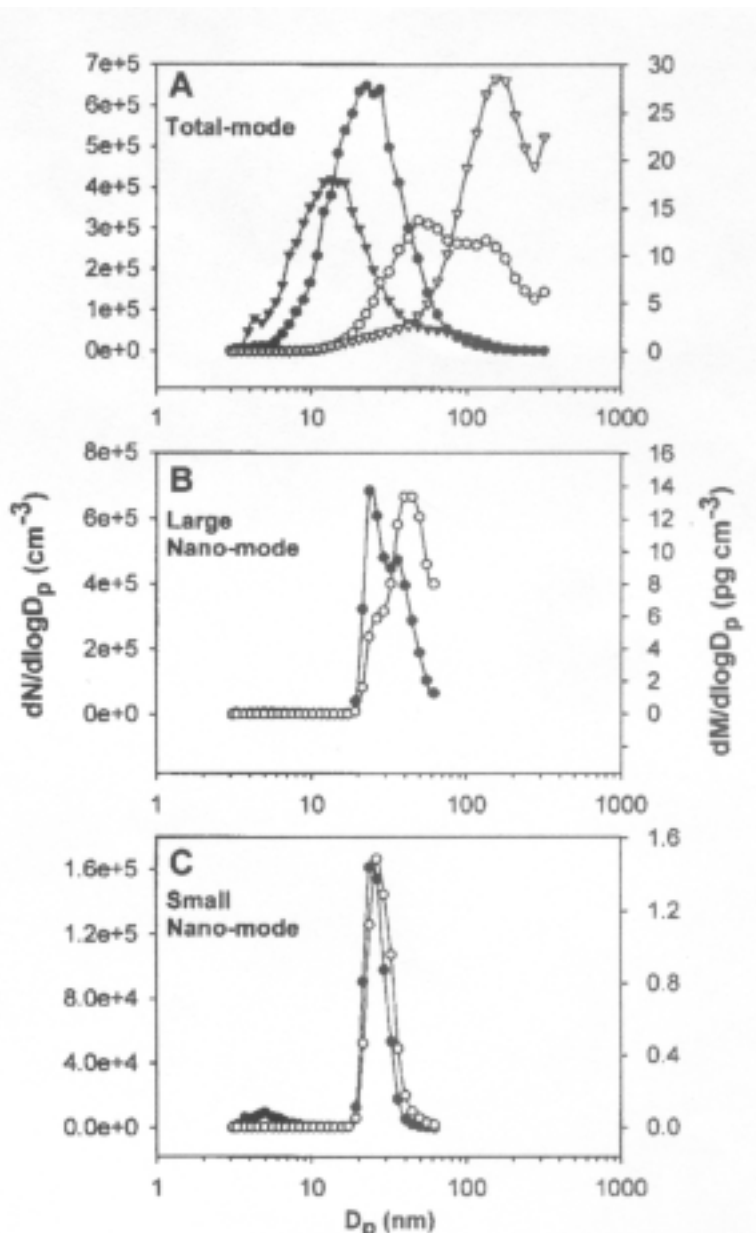
自然界海水排放來源主要來自生物性排放源，如海藻之排放，Mihalopoulos (1992) 在法國海岸曾測出在最低潮後一至二小時有規律性且極大之濃度，Davidson (1996) 也發現類似的次微米氣懸微粒濃度急劇升高之現象。A.G. Allen (1999) 在海岸進一步測定奈米微粒之研究中發現，岸上奈米微粒濃度與潮汐有顯著之關聯，在退潮時達到尖峰值，但在離岸 160 公里處海面處則並無此現象，因此其推論海洋生物所排放之氣體與奈米微粒形成機制間之關係，仍有包括日照及空氣成分等可能造成影響之因子尚待解析。

2. 人為排放：

奈米微粒在都會地區之相關研究仍然相當有限，根據 J. P. Shi (2000) 之研究顯示，道路交通及固定之燃燒污染源為奈米微粒 ($<10\ \text{nm}$) 重要之來源，在道路上、下風處之測定結果可發現汽機車之排放約佔 36-44% 以上之貢獻，其中汽油車及柴油車均為明顯之奈米微粒產生源，這些奈米微粒主要是由均質凝結及半揮發性有機物與硫酸-水液滴所成長形成之液態氣膠。

柴油引擎排氣之氣膠中，以微粒之粒數而言，大部分在奈米範圍內 ($<50\ \text{nm}$)，以質量濃度分布統計則主要在 accumulation mode ($50\ \text{nm}-1\ \mu\text{m}$)，微粒成分因其尺寸大小而有所差異，奈米微粒成分主要是廢氣稀釋及冷卻時凝結產生之碳氫化合物與硫酸，而 accumulation mode 主要成份是直接由燃燒排放之膠結碳粒(soot)。此外，有趣的是根據 HEI 之研究，有部分低排放柴油引擎（以質量濃度排放率而言），其奈米微粒排放濃度反而增加，如果相同質量濃度下奈米微粒危害性大於微米尺寸之微粒，將導致是否應增加管制奈米微粒粒數濃度之爭議，且必須同時考慮對產生奈米微粒之汽油車廢氣進行管制(D. B. Kittelson, 1998)。柴油引擎廢氣中奈米微粒之粒數及質量濃度分布如圖一所示。其化學成分由於其質量濃度太低，分析困難度很高，但最近亦有所突破，H. J. Tobias (2001) 之研究顯示主要成分為未燃油料及潤滑油所產生之有支鏈之烷類及烷基環烷，當引擎負載

增加時，這些有機氣膠之揮發性隨之增加。此外，在奈米微粒樣品中也可測量到硫酸之成分，此測量結果與硫酸-水凝結成奈米微粒，然後再經有機物冷凝成長之機制相吻合。



圖一、柴油引擎排氣粒數（實心）與質量（空心）濃度分布圖

其中圓形 代表 15% 負載，三角形 代表 50% 負載，A 圖為直接量測，B, C 圖分別為經過單極荷電設備 (unipolar charger) 及雙極荷電設備 (bipolar charger)，配合電移動度篩分儀篩分粒徑後之測值。(H. J. Tobias, 2001)

燃燒之固定污染源也是奈米微粒之重要排放源，J. P. Shi (2001) 利用不受道路排放影響之上風處測點，觀測到奈米微粒濃度與上風處污染源排放造成之空氣中二氧化硫與氮氧化物濃度之變化趨勢，不論白天或晚上均呈現良好相當之相關性，說明燃燒污染源亦為

都會區大氣中奈米微粒之來源。

燃燒所產生之奈米微粒大多是低蒸氣壓之氣態物質冷凝所產生，主要成分包括：

1. 含重金屬微粒：含金屬氧化物及其他金屬化合物之奈米微粒主要是由煤或石油中之金屬雜質在燃燒過程中揮發，然後在排氣冷卻時凝結所形成。此外，潤滑油及油品添加劑也是金屬微粒之來源(U.S. Environmental Protection Agency, 1996)。

2. 元素碳(elemental carbon, EC)及煤煙(soot)：元素碳主要是由燃燒過程中C₂分子凝結所產生，因為EC之平衡蒸氣壓極低，奈米EC微粒甚至在高溫也會均質凝結而形成微粒(Kittelson, 1998; Morawska et al., 1998a)。

3. 硫酸鹽或硝酸鹽類：大氣中二氧化硫會轉化成為硫酸或硫酸與氨氣、硫酸銨或硫酸氫銨等中和產物，當形成硫酸時，它可以凝結成為初生之奈米微粒，也可以在既存之nuclei mode 或 accumulation mode 微粒表面上冷凝(Clark and Whitby, 1975; Whitby, 1978)。

4. 有機碳：根據煙霧室及室內實驗之研究顯示，大氣中某些有機物在氧化後，其產物之蒸氣壓低到足以凝結形成微粒的情形(Kamens et al., 1999; Weschler and Shields, 1999)。

3. 二次粒狀物：

衍生性之二次污染物主要為原生性污染物在大氣中經由氣固化學反應作用所形成的，或是與其他污染物再行反應形成，此類型的污染物粒徑大多分佈在粒徑小於 2.5 μm 之細微粒。

早期的研究指出，形成氣膠微粒之初期必需要有凝結表面，這些凝結表面粒子可能是一群蒸氣、離子雲，或是不同材料之粒子雲均可成為凝結核。若凝結發生時是以相同的蒸氣分子作為凝結核時，此類凝結稱為自發核凝(Spontaneous Nucleation)或均質核凝結(Homogeneous Nucleation)。但若凝結之發生係由不同物質為核心者，則此類凝結稱為異質核凝結(Heterogeneous Nucleation)。

在均質核凝結的過程中，由於液體中沒有其他物質存在，因此液滴之溫度常會降至其凝固點以下，即是在超冷狀況凝結成液滴的現象。以水滴為例，超冷之溫度可達零下 40 °C，即使在液體中有凝結核存在，但其周圍液體之純度仍可形成超冷狀態。此現象顯示藉凝結現象形成之粒子(固體或液體)，均經過液相過程(雖然存在於此階段的時間非常短)。因此液態氣懸膠的凝結和蒸發理論亦可適用於藉氣相反應而形成之固體粒子的理論(Amelin, 1967)。

均質核凝結產生之現象有三步驟：第一，蒸氣必須要過飽和至可發生凝結的程度，第二，必須形成小的粒子群，最後，蒸氣要以這些粒子群為核心而凝結，因此這些粒子將因蒸氣凝結其上而越來越大，以致形成液滴。若異質核凝結時，則僅有二個步驟，即第一和第三步驟。

在大氣中因均質凝結形成的二次粒狀物是氣膠學及大氣科學目前之重要研究課題，其凝結機制尚未完全了解。二次粒狀物之形成觀測研究包括在熱帶邊界層(Clarke, 1998)，在偏遠之內陸區域(Marti, 1997)，在副北極圈及北極之邊界層(Weber, 1998 與 Pirjola, 1998)，在偏遠海岸區(Greenfell, 1999)以及中等污染之海岸區(Harrison, 2000)等，由不同研究團隊所進行不同性質大氣狀態下之凝結機制探討。

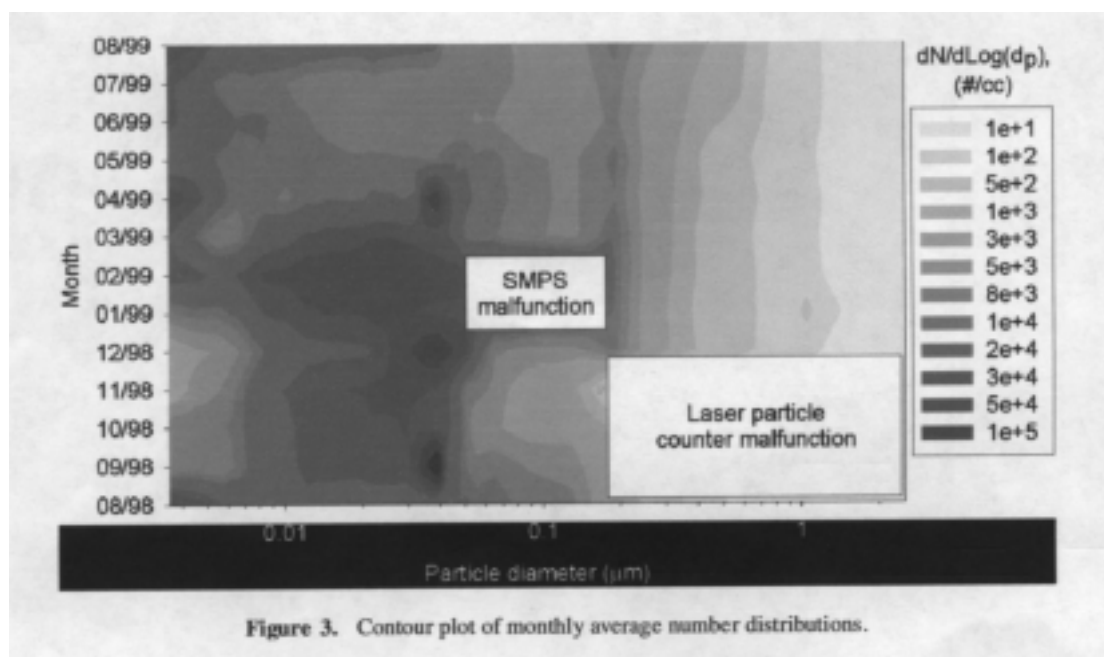
在都會區二次微粒研究中 (J. P. Shi, 2001)，如圖 2.2 顯示奈米微粒與日照有關，由於初形成之微粒大小約 1-2 nm，但目前之偵測儀器下限只能到達 3 nm，因此 3-7 nm 大小之奈米微粒暫被視為初形成微粒之證據，且由該圖中風向改變與奈米微粒濃度之變化趨勢，顯示測點附近應該沒有固定污染源之影響，可充分說明高日照強度所導致之高光化反應所引起之二次粒狀物效應。

3.3 大氣中次微米微粒分布特性及其影響

1. 大氣中次微米微粒濃度之分布

大氣中次微米微粒濃度深受上述各種人為及自然排放源之影響而隨時空改變，Whitby and Sverdrup (1980)觀測到之結果顯示，在未受污染源影響之鄉村地區，無明顯可觀測到屬於次微米微粒範圍之 nuclei mode 氣膠，粒徑稍大之 accumulation mode (0.1-2.5 μm) 則有少量。但都會地區 accumulation mode 微粒之體積濃度與粗粒徑氣膠相當，次微米微粒範圍之 nuclei mode 氣膠之體積濃度雖然較小但卻是都會地區粒數濃度之主要來源。

根據 K.S.Woo(2001)等人在氣膠吸入性流行病學研究計劃 (Aerosol Research Inhalation Epidemiology Study, ARIES) 在美國亞特蘭大所作 13 個月超細微粒氣膠粒徑分布觀測，以 nano-SMPS、標準 SMPS 及雷射微粒計數器三台儀器組成涵蓋 3 nm 至 2 μm 之超細微粒氣膠濃度即時分布，如圖二所示。由於此研究為一長期性之調查工作，其資料統計結果可充分顯示該地超細微粒氣膠之變化趨勢，其觀測期間平均值之粒數濃度尖峰值發生在 25 nm，且大部分氣膠粒徑小於 50 nm。這些觀測結果顯示奈米微粒在環境中扮演重要之角色，而其對環境及人體之影響亦將隨著測定技術之發展，逐漸被人類加以解析並受到重視。此外，該研究也發現許多值得注意的現象：



圖二、超細微粒氣膠粒徑分布長期觀測結果(K.S.Woo, 2001)

1. 平常日超細微粒氣膠之粒數濃度大於週末假日，直徑在 10-100 nm 及 100-2000 nm 範圍之氣膠濃度在夜晚高於白天，並在早上交通尖峰時間達到最高值。
2. 交通尖峰時間 4-10 nm 氣膠濃度在氣溫低於 10 °C 時會升高。
3. 平均逐時濃度變化部分，由於觀測期間少數測定日發生之極高濃度值，使 3-10 nm 範圍氣膠之最高值發生在早上 11 點至下午 1 點之間，其濃度可增加 50 倍以上，且最高濃度發生在儀器偵測下限(3 nm)以下。目前推測其原因為成核(nucleation)現象，發生於日照強烈的中午時間。

此外，由圖三所示，粒數濃度與質量濃度對照圖中顯示二者之相關性並不顯著 K.S.Woo(2001)。此一研究成果說明：如果氣膠微粒之粒數濃度為健康危害之良好評估指標，則傳統以質量為量測基準之 PM_{10} 甚至美國目前研議中之細微粒微粒 ($PM_{2.5}$ 及 PM_{1}) 等測定結果，將不足以能達成提供良好健康危害評估指標，進而供制定維護健康政策參考之目標。

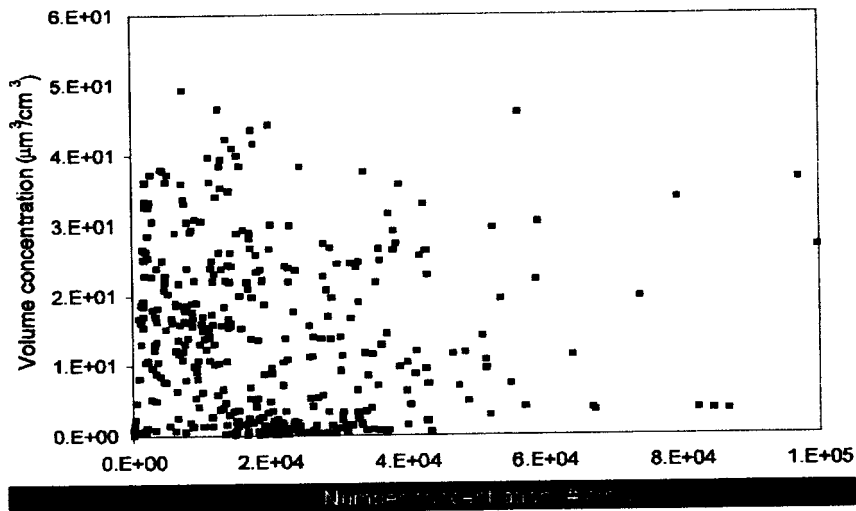


Figure 6. Correlation between number and volume concentrations.

圖三、超細微粒粒數濃度與質量濃度對照圖(K.S.Woo, 2001)

2. 大氣中奈米微粒對人體產生之危害

近年來，已經有許多研究陸續地指出：在現行的 PM_{10} 之粒狀物空氣污染標準的規範之下，並無法有效地降低暴露與健康危害之間的風險。而進一步的相關研究更明確地指出：懸浮微粒之暴露與健康危害之間，事實上是以細微粒部分與健康風險值具有最佳之線性關係，可以推論懸浮微粒暴露之健康危害中是以細微粒之懸浮微粒較具傷害性。此外，根據一些針對微粒成分與毒性的研究亦顯示：細微粒所含一些毒性物質的濃度多較粗微粒為高；且在相同質量暴露量之條件下，由於細微粒的數目與總表面積皆較粗微粒高出許多，以致於細微粒在生物體內產生的毒性較相同組成物質且同質量之粗微粒來的大。

雖然對於奈米微粒毒性的研究近年來才開始，但對於超細微粒暴露的增加可能已經有相當的時間。早期，超細微粒的暴露幾乎都只有在工作場所中，通常是工人暴露於會引起金屬燻煙熱的超細金屬燻煙微粒之中。而隨著交通運輸工具增加，經由汽車燃燒引擎的排放，一般民眾對於環境中超細微粒的暴露變得越來越普遍，而其他一些工業製程與作業流程也陸續被指出有超細微粒的排放。

流行病學研究指出大氣中懸浮微粒增加時，呼吸及心血管疾病死亡增加。另一方面，微粒引起心血管疾病在動物實驗方面有一些初步數據，也有研究指出，暴露疾病動物於濃縮大氣微粒，引起血壓及心跳升高，其他實驗室也證實，濃縮微粒暴露與血中纖維蛋白原升高有關，顯示微粒及心血管疾病有關。進一步研究指出細粒徑微粒的健康效應較大，可

能與同質量下細粒徑微粒表面積較大，引起的氧化壓力效應相對較大有關。氧化壓力可引起表皮細胞或巨噬細胞產生細胞激素，例如 IL-6、IL-8、TNF 等，引起呼吸道一連串發炎反應，這方面的機轉於體外及動物實驗已被證實。同理，大氣中含有許多超細微粒，可能對呼吸道疾病的發生扮演更重要的角色。

由人體健康觀點，小於 10 nm 之奈米微粒雖然在肺泡區域沉積之比例相較下較低，但以整個呼吸系統之進行比較時其沉積比例則高於較大之微粒(DoH, 1995)。以不同粒徑之 TiO_2 及 Al_2O_3 對老鼠進行慢性吸入實驗結果顯示，如果吸入微粒之粒徑在超微細微粒 (<20 nm) 之範圍，則其對肺部之傷害程度較大(Ferin, 1991)。以粒徑大於 0.5 μm 之聚氟乙烯進行呼吸暴露實驗顯示其為毒性很低之材料，但當粒徑改變成在超微細粒徑範圍 (<26 nm) 時，對老鼠即造成肺部急性毒性反應而造成老鼠急性死亡(Oberdorster, 1995)。但超細微粒對引發健康危害之真正毒性效應，仍待進一步研究之確認證實。

3. 次微米微粒之散光效應及對能見度之影響

大氣氣膠微粒(尤以其主要成分：硫酸鹽與硝酸鹽)與可見光間之互動關係，因其身為影響人類對景物視覺感受之顯著影響因子，而成為能見度相關研究之焦點所在。(USEPA, 1980) (Sloane 及 White, 1983) (Seinfeld, 1989) (USEPA, 1999) 另一方面，大氣氣膠之光學性質為探討局部輻射變化及地球能量收支的重要研究課題之一。由於大氣氣膠在其化學組成與物理型態上均相當多樣化，加上其在大氣環境中存在之生命週期不長，且隨粒徑及組成成分而有顯著差異，從而使得其相對於在大氣中濃度較為均勻之溫室氣體而言，在其對地球能量收支影響行為之時間及空間解析度上，存在更多潛在之研究空間。

粒徑範圍小於 2.5 μm 之細小微粒對光波傳輸之干擾，較粒徑 2.5 μm 以上微粒之作用顯著，尤其粒徑範圍在可見光波之波長範圍(0.4 μm ~ 0.7 μm)之微粒，其與光波互動之結果使能見度損失之影響更為明顯(Hegg 等 1993)。

微粒之消光效率，定義為被一個微粒散射與吸收的光能與投射於微粒橫截面面積之光能量比率，稱之為消光效率。光受微粒之散射可依微粒之粒徑大小而有不同之機制，包括瑞利散射 (Rayleigh scattering) 與米氏散射 (Mie scattering)。其中瑞利散光適用計算於粒徑小於 0.05 μm 之微粒散光，而對於中等大小粒徑之粒子而言，即 0.1 μm 至 10 μm 之粒子，則可使用米氏理論 (Mie theory) 來解釋(Hinds, 1999)。

若以物理模型來探討微粒之散射現象，當一平行光束射向微粒，會發生無數不同角度之散射光束，任何散射光與入射光即形成所謂之散射平面。散射光可以分解為兩個獨立之偏振光分量， I_1 與 I_2 分別為電場方向與散射平面垂直與平行之光強度。

若定義一個無因次係數 α 表示粒子粒徑 d_p 和入射光波長 λ 之比：

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}$$

I_1 與 I_2 是角強度函數(Angular intensity function)， $I_1(\theta)$ 與 $I_2(\theta)$ 除了受 θ 影響外，並且是入射光強度 I_0 、散射角 θ 、折射率 m 與微粒之中心距離 R 之函數。若入射光是為一非偏振光，微粒粒徑 $d_p < 0.05 \mu\text{m}$ ，則此時散射光分量為：

$$I_1(\theta) = \frac{I_0 \pi^4 d_p^6}{8R^2 \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2$$

$$I_2(\theta) = \frac{I_0 \pi^4 d_p^6}{8R^2 \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cos^2 \theta ,$$

而散射光之總強度為 $I_1(\theta)$ 與 $I_2(\theta)$ 之和。此時不吸光微粒之消光效率可推算為：

$$Q_s = Q_e = \frac{8\alpha^4}{3} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2$$

此方程式適用於 $\alpha \ll 1$ 時或者 d_p 小於 $0.05 \mu\text{m}$ 之微粒，同時也適用於氣體分子，此散光特性稱為瑞利散光。瑞利散光中最重要的實例便是地球表面大氣層內分子之散光作用，因為日光為一非偏振光，由上式可知可見光波長較短之藍光其散射強度會大於其它波段之可見光，故藍色晴空是空氣分子散射藍光之呈現，夕陽則是未被散射之紅光。

3.4 氣懸膠產生之方法

有許多的氣懸微粒產生技術已被開發以產生各種不同粒徑的氣懸微粒，其中部分無法產生奈米粒徑之氣懸微粒，而具有產生奈米粒徑氣懸微粒之技術例如冷凝式電熱陶瓷管氣膠產生器(Condensation type aerosol generator of electrically heated ceramic tube)、氣態反應式氣膠產生器、電噴霧式(Electrospray)氣膠產生器等，以下分別簡單說明：

1. 液體霧化法：

為將液體分散或破碎以產生氣懸微粒方法之總稱，霧化器可依分散液體之方式或能量來源區分，包括：

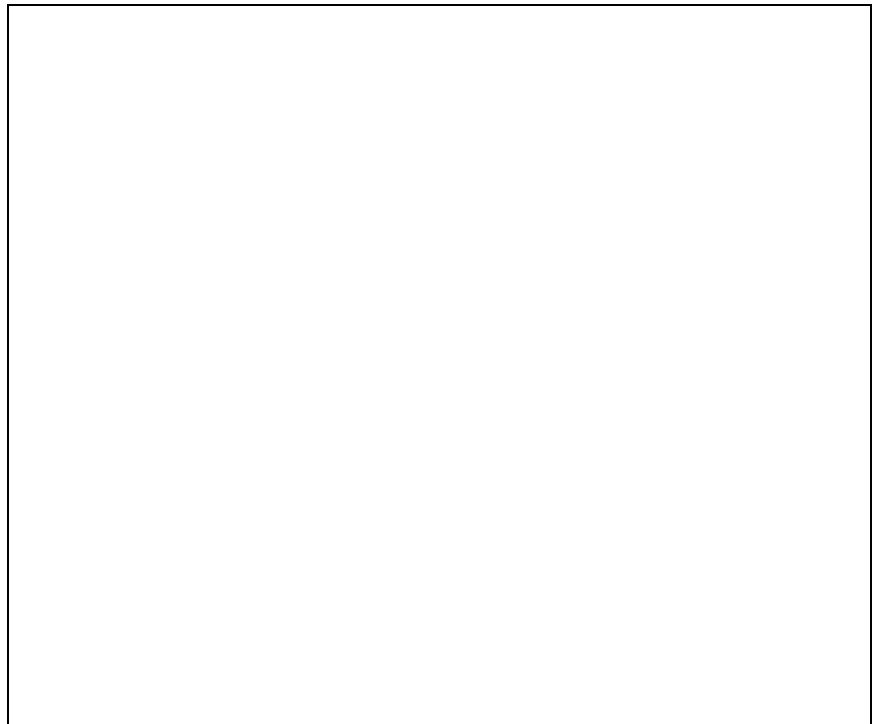
(1) 壓力式霧化器(Pressure atomizer) :

為最簡單的霧化器,其原理為對液體加壓使液體轉換為動能快速噴射出去後造成液體破碎為液滴,所產生為較大之液滴。可分為噴射式霧化器(jet atomizer)及液體噴射口會旋轉之旋轉式霧化器(swirl atomizer)。

(2) 氣動霧化器(Pneumatic atomizer) :

使用高壓空氣作為能量來源以破碎液體,這類霧化器可產生較小之液滴,質量中數粒徑(MMD)約為 1-10 μm , GSD 在 1.5-1.5 之間,並且可用來霧化較黏稠之液體,如圖四所示,以 35-340 kPa 之高壓空氣由小管中高速噴出,出口處因柏努利(Bernoulli)效應產生之低壓使液體經液體供應管由下方儲槽中吸上並被高速氣流破碎成液滴,圖中上方轉彎之目的在將較大顆粒之微粒利用慣性衝擊壁面而去除,亦可配合使用其他衝擊器進一步使產生之微粒粒徑分布更集中(Pilacinski, 1990),當選用之衝擊器之攔截粒徑適當時,可產生幾何標準偏差(GSD)

小於 1.4 之微粒



圖四、氣動霧化器 (Hinds, 1999)

(3) 旋轉霧化器(Rotary atomizer) :

利用旋轉器施加動能至液體使液體分散,這類霧化器通常用於霧化乾燥之用途。

(4) 振動孔口微粒產生器(Vibrating orifice aerosol generator) :

為氣膠研究常用於產生單一粒徑微粒之設備,管路末端使用直徑 5-50 μm

之細管孔口，以微量注射幫浦注入液體，並在管路末端以壓電晶體 (piezoelectric crystal) 在軸向產生振動，利用振動將液體切斷形成液滴，因液滴初形成時非常接近，為防止液滴膠結，必須在出口處提供稀釋空氣氣流以稀釋微粒濃度並將其分散開來，如圖五所示。當液體進流率及振動頻率均控制在固定條件時將產生單一粒徑之氣膠，產生氣膠之直徑可直接用下式計算：

$$D_d = \left(\frac{6Q_L}{\pi f} \right)^{1/3}$$

式中， D_d ：微粒直徑

Q_L ：液體進流率

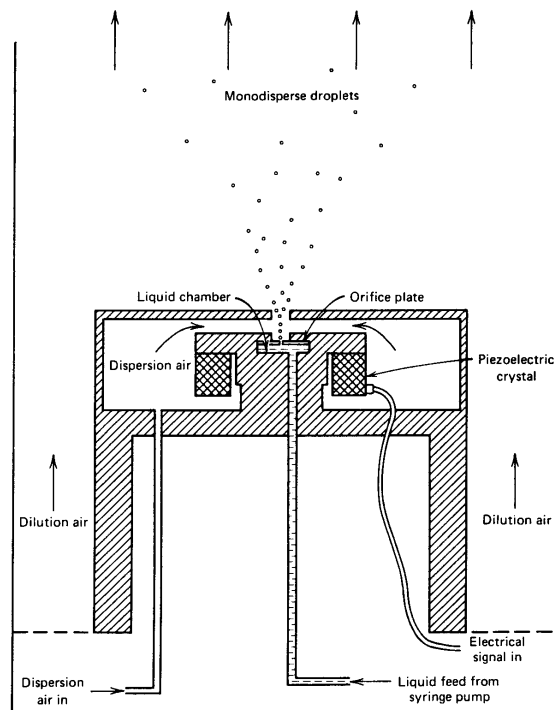


FIGURE 21.2 Diagram of vibrating-orifice aerosol generator.

f ：振動頻率

圖五、振動孔口微粒產生器 (Hinds, 1999)

(5) 超音波霧化器(Ultrasonic atomizer)：

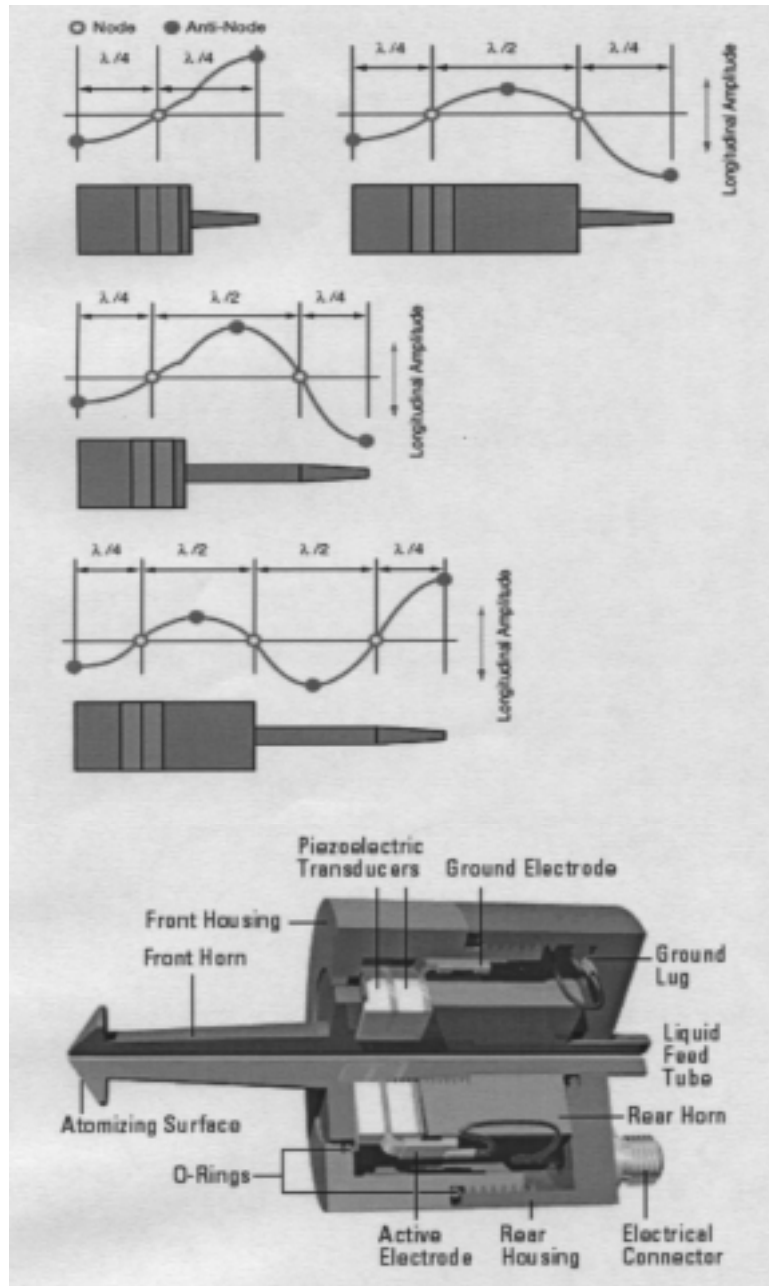
超音波霧化器利用壓電晶體在液體管路末端產生與管路垂直方向之超音波振動，藉由振動頻率與管長之配合使液體管末端形成駐波，並使出口處恰為駐波之波峰，將噴出之液體以振動切斷而在出口處形成錐形分布之液滴。(超音波霧化器之微粒產量較氣動霧化器高，微粒之粒徑分布亦相當集中(GSD = 1.4-1.6)。所產生微粒之尺寸與振動頻率相關，其粒徑計算公式如下(Mercer, 1973)：

$$CMD = \left(\frac{\gamma}{\rho_L f^2} \right)^{1/3}$$

式中，CMD：粒數中數粒徑

γ：液體表面張力 ρ_L：液體密度

f：振動頻率



圖六、超音波霧化器(TSI Corp.)

(6) 電噴式霧化器(Electrostatic atomizer, or electrospray atomizer) :

電噴式霧化器是以微量注射幫浦將進流之液體由中空毛細針管緩慢注入，並對針管與下游端幾公分處之同軸環施加約 10 kV 之高電壓而使針頭處產生極高之電場，設備示意圖如圖七所示，當適度調整電壓使針頭處之液體形成泰樂錐(Taylor cone)時，噴射出之液體較針管之直徑更細，因而破碎後可形成粒徑約 40 nm- 1.8 μm 之微粒，然後再經過乾燥去除水分即成為奈米尺寸之微粒。這些微粒因帶電荷而互相排斥，直到微粒之電荷被中和為止，如圖八所示(A. J. Rulison, 1994) (Da-Ren Chen, 1995)。

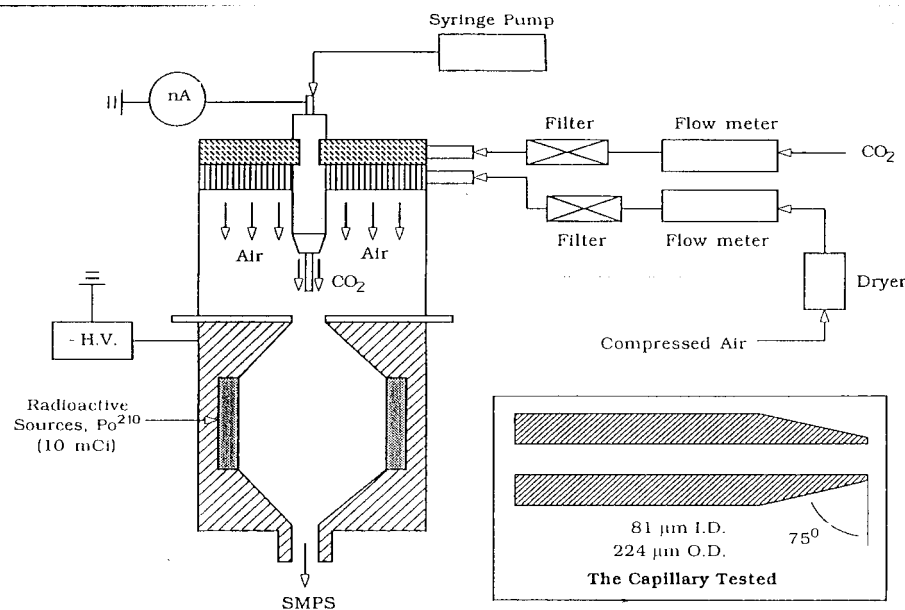


Figure 1: Schematic Diagram of Electro spraying System

圖七、電噴式霧化器設備示意圖(Da-Ren Chen, 1995)

產生之微粒平均尺寸可用液體進料率 Q 及導電度 K 調整改變，粒徑隨進料率降低而減小，且隨導電度增加而減小。微粒之尺寸實際上是由泰樂錐尖端液體柱破碎時形成之液滴大小所決定，而液滴破碎之機制與電荷鬆弛 (charge relaxation) 過程相關，因此液滴體積與液體進流率 Q 及電荷鬆弛時間 (Charge relaxation time) τ 之乘積 $Q\tau$ 成比例，其中 $\tau = \kappa\epsilon_0/K$ ， κ 為相對介電係數， ϵ_0 為真空之介電係數。由上述體積之比例關係可以推算得知液滴之粒徑與 $Q\tau$ 的三次方根成比例 (de la Mora, 1994)，以因次分析法也可以得到相同的結果 (Rose II-Llompert, 1994)，實際以電噴式霧化器產生之微粒直徑與 $(Q/K)^{1/3}$ 之關係如圖九所示，顯示其相關性良好。

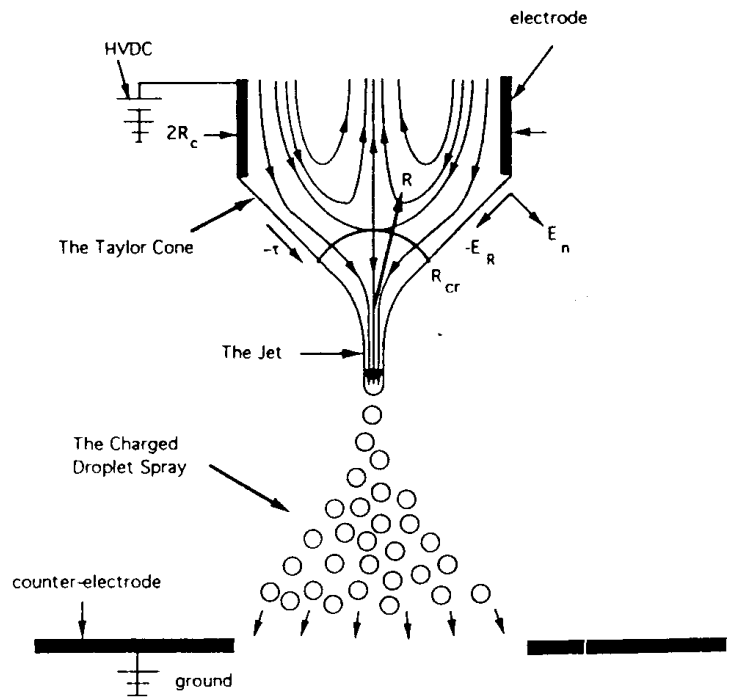


FIG. 2. Schematic drawing based on Fig. 1 showing the Taylor cone, jet, and charged droplet spray. Schematic streamlines of the recirculating flow and uniform flow regions are indicated.

圖八、電噴式霧化器形成之泰樂錐(Taylor cone)
(A. J. Rulison, 1994)

產生之微粒平均尺寸可用液體進料率 Q 及導電度 K 調整改變，粒徑隨進料率降低而減小，且隨導電度增加而減小。微粒之尺寸實際上是由泰樂錐尖端液體柱破碎時形成之液滴大小所決定，而液滴破碎之機制與電荷鬆弛 (charge relaxation) 過程相關，因此液滴體積與液體進流率 Q 及電荷鬆弛時間 (Charge relaxation time) τ 之乘積 $Q\tau$ 成比例，其中 $\tau = \kappa\epsilon_0/K$ ， κ 為相對介電係數， ϵ_0 為真空之介電係數。由上述體積之比例關係可以推算得知液滴之粒徑與 $Q\tau$ 的三次方根成比例 (de la Mora, 1994)，以因次分析法也可以得到相同的結果 (Rosell-Llompарт, 1994)，實際以電噴式霧化器產生之微粒直徑與 $(Q/K)^{1/3}$ 之關係如圖九所示，顯示其相關性良好。

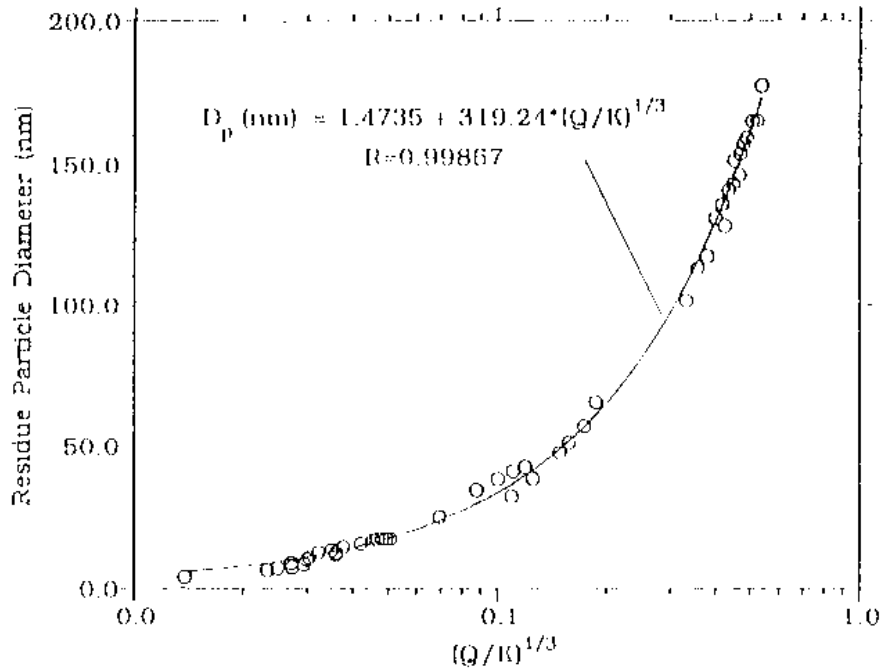


Figure 3: Residue particle size as a function of $(Q/K)^{1/3}$,
 where Q : liquid flow rate ($\mu\text{l}/\text{min}$); K : electrical conductivity ($\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$)

圖九、電噴式霧化器產生之微粒直徑與 $(Q/K)^{1/3}$ 之關係

(Da-Ren Chen, 1995)

採用電噴式霧化法必須注意的是由於產生的液滴表面帶有淨電荷，其庫侖排斥力將抵銷由表面張力所提供給液滴之內聚力，如果靜電力超過表面張力時液滴就將破裂，因此必須控制液滴之帶電量以避免上述情況發生，這種不穩定的狀態稱為庫侖分裂(Coulomb fission)。這個理論是 Rayleigh 所提出，當液滴表面荷電量超過一特定之極限值時就會發生，這個極限荷電量目前被稱之為 " Rayleigh limit "：

$$q^2 = 8\pi^2 \xi_0 \gamma D^3$$

式中， ξ_0 ：為液滴周圍環境之介電係數(permittivity)

γ ：液體表面張力

D ：液滴直徑

2. 液態懸浮分散法(Monodisperse particles in liquid)

這是一種產生單一粒徑固態微粒的簡便方法，使已知粒徑尺寸之固體微粒懸浮於液體中然後霧化此液體，霧化後乾燥去除液體即留下原先加入之固體微粒。這些固體微粒之粒徑大小範圍涵蓋很廣，市售之微粒尺寸可由 20 nm 至 1 mm，且大半可以追溯至美國國家標準及科技學會(NIST)，其不準確度大多小於 1%，相對標準偏差小於 2%，以微粒含量 0.5, 1, 2, 或 10 % 的懸浮態液體的方式出售。在液體中會添加 0.02 至 0.2 % 的穩定劑(介面活性劑及分散劑)，以避免微粒在液體中膠結(Hinds, 1999)。

這種方法有三個缺點，第一，製造商報告上之微粒尺寸與其他檢驗單位所作更精細測定之數據也許仍有偏差，其誤差來源有幾種可能，包括電子顯微鏡射束所造成微粒揮發或分解，或有部分溶劑可能造成微粒之膨脹等。第二個缺點來自於一顆霧化之液滴可能含有一個以上之微粒，造成乾燥過程中形成團狀或鏈狀之微粒群。第三個缺點來自液體中添加之穩定劑，在不含微粒之霧化液滴乾燥後殘留之穩定劑形成一顆額外的微粒，穩定劑也會使粒徑較小的微粒之尺寸產生微小之改變。

3. 直接分散法(Disperse of powders)：

以氣動方式直接分散固態微粒是製造測試微粒最廣泛使用的方法，可以適用於範圍很廣的微粒材料及微粒進料率。其基本要求為提供連續而穩定的微粒進料率，然後必須能夠分散這些微粒以形成氣懸微粒。微粒之分散性隨微粒材質、尺寸大小、形狀及微粒含水率而定，例如分散性隨粒徑增加而急劇升高，疏水性材料如滑石之分散性優於親水性之石英或石灰石等，當分散不完全時將造成微粒粒徑大於原來之尺寸。

4. 冷凝法(Condensation)

將有機蒸氣冷凝是一種可以產生高濃度次微米微粒的方法，其基本原理是控制凝結核及蒸氣之濃度使其緩慢通過凝結區，再凝結區中因每個凝結核成長速率相同，最終形成之微粒粒徑相同。在忽略損失條件下，凝結形成之液滴粒徑為：

$$d_d = \left(\frac{6C_m}{\pi\rho_L N} \right)^{1/3}$$

式中， C_m 為蒸氣之質量濃度

ρ_L 為液體密度

粒徑大小可由凝結核濃度及蒸氣濃度控制。以冷凝法產生之微粒粒徑範圍在 0.003 至 1.0 μm 之間，可達奈米之尺寸範圍內，但 GSDs 則約 1.2 至 1.4，屬於單一粒徑分布。

5. 化學反應法(Chemical reaction)

以化學反應控制產生測試用之微粒，利用四氯化鈦之高揮發度產生之蒸氣在濕空氣中進行反應產生 TiO_2 及 HCl ，反應生成物為固態及液態之微粒。

由於大部分氣懸微粒之粒徑分布型態接近對數常態分布，可簡單以幾何平均粒徑及幾何標準偏差兩個參數進行描述，大部分現有儀器都只能調整產生不同中位粒徑但幾何標準偏差大致相同的氣懸微粒，整理上述方法所產生微粒之大小及粒徑分布如下表所示：

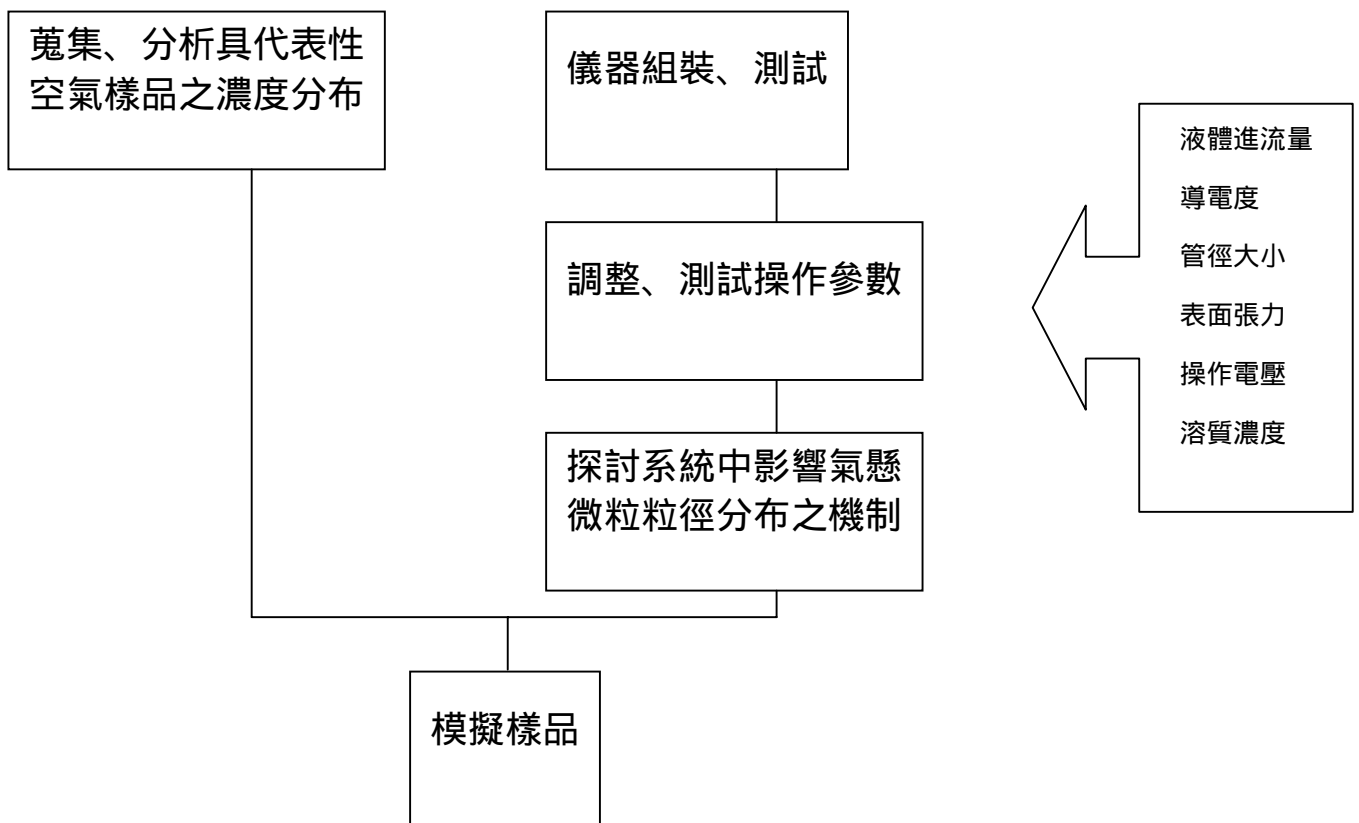
表一、各種方法產生微粒之大小及其幾何標準偏差比較表

	Pneumatic atomizer	Ultrasonic atomizer	Vibrating orifice aerosol generator	Monodisperse particles in liquid	Disperse of powders	Condensation
粒徑 (μm)	1~10	1~10	15~100	0.02~1000	0.2~100	0.003~1
GSD	1.5~2.5	1.4~1.6	1.2	*	*	1.2~1.4

四、研究方法

本研究主要方法是利用靜電噴霧氣膠產生器為液體霧化式單一粒徑奈米微粒產生設備之特性，將其液體進料系統由目前單一進料式改裝為兩個或兩個以上可程式控制之混合進料系統，使進入氣膠產生器之液體濃度與其他性質在測試中可以隨時改變，因此噴霧所產生之液滴為濃度不同之單一粒徑液滴，其後液滴乾燥後即留下具備多重粒徑分布型態之奈米微粒。儀器組裝測試完成後，藉由掌握各項參數對粒徑大小及分布型態之影響，即可控制各項參數以調整產生與代表樣品具備類似大小與分布型態之模擬樣品。

本研究之架構如圖十所示，主要分為蒐集具代表性樣品及儀器組裝測試兩項主軸，在儀器測試完成後，再分別調整各項操作參數，以其測試結果探討個別因子及整體系統中影響微粒大小及粒徑分布之機制，然後可利用這些操作參數之組合達到產生控制粒徑分布型態奈米微粒之目標，並模擬產生具代表性之空氣樣品。



圖十、本研究架構圖

以下分別說明本研究各項之步驟：

1. 蒐集、分析具代表性空氣樣品之濃度分布

空氣中奈米微粒之濃度及粒徑分布型態隨著所處環境中呈現極大的變化，例如粒數濃度可以從乾淨的背景環境濃度的最低值每立方公分 100 顆高至都會區的數百萬顆，本研究預定分析各種具代表性空氣樣品之奈米微粒之濃度及粒徑分布型態，考慮蒐集、分析之空氣樣品類別包括：

區域別：鄉村地區及不同規模之都會地區，由於空氣污染源分布密度之差異，以及移動性污染源與固定污染源貢獻比例之不同所導致奈米微粒濃度及分布型態之差異。

污染源類別及多寡：可由工業區、交通污染源或其他重要的點污染源影響區域進行分析統計。

氣象因子：由季節變化、日照強度、降雨、相對溼度及風速等基本氣象因子分析統計奈米微粒濃度及分布型態變化範圍之相關性。

特定作業場所：對於部分具有奈米微粒產生源的作業環境，調查分析其作業場所中微粒濃度特性。

本研究將以蒐集文獻中既有之測定分析結果及自行測定分析兩種方式對上述類別之奈米微粒粒徑分布特性資料作比較與整理，嘗試建立各種因子與粒徑分布特性間之關係，並藉此提供具有代表性之空氣樣品中奈米微粒分布特性，除可作為奈米微粒在空氣中產生、傳輸或反應相關研究之基本資料及健康危害評估以外，並可作為本研究奈米微粒產生技術之模擬目標。

2. 儀器組裝、測試

由文獻回顧中可知各種微粒產生技術各具有不同之特性，為達成本計劃產生可控制粒徑分布型態奈米微粒之目標，必須評估選用一種最適當之方法以進行本研究，其中必須考慮之因子包括：

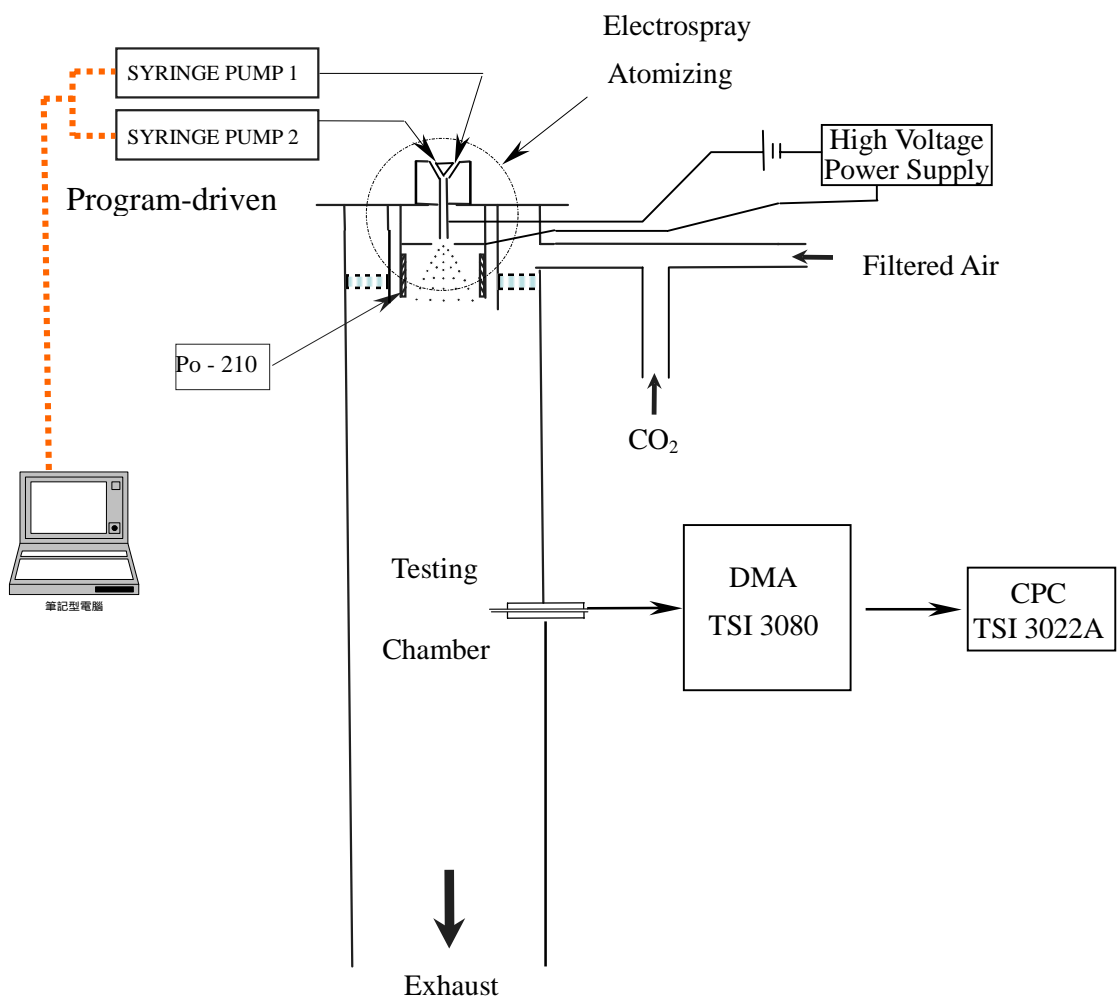
- 產生微粒之粒徑：必須能夠產生奈米尺寸大小之微粒，如果是採用液體霧化法，將溶質溶解於溶劑中並讓溶劑在產生後揮發掉，則以 0.1 %之濃度為例，其產生微粒之粒徑在揮發乾燥後可以再降低為原來粒徑的十分之一。
- 微粒產生率：所產生微粒數量必須足夠，經測試系統中必要之稀釋空氣混合並傳送到之測試區時，其微粒濃度仍可符合預期濃度之要求。
- 穩定性：儀器設備必須具備優良之穩定性，產生微粒之尺寸及產率均須可以嚴格控制。
- 適用性廣泛：由於大氣中微粒成分種類複雜，成分之差異將大幅影響奈米微粒

之物理、化學特性，值得詳加探討。因此，選用之方法最好可以適用於產生各種化學組成甚至生物性之奈米微粒。

- 模擬樣品能力：應可產生模擬與大氣環境或作業場所具代表性之微粒粒徑分布型態，以供人體健康危害評估或處理技術之收集效率評估之需求。

根據上述條件，本計劃預定採用靜電噴霧式霧化器作為奈米微粒之產生設備，因該設備可以產生之微粒粒徑在 2-100 nm 範圍，微粒產率大於 10^7 particles / cm^3 ，已經涵蓋都會區微粒濃度較高之大氣環境濃度值，且產生之微粒可為固態或非揮發性液態，適用性廣泛。

本研究預定以靜電噴霧氣膠產生器為核心自行研發組裝整體多重分布奈米微粒生產測試系統，系統示意圖如圖十一所示，包含以下單元：



圖十一、可控制粒徑分布奈米微粒產生系統

- 進料系統：本研究之創新在於修正目前氣膠產生器只能產生單一粒徑氣膠，無法代表實際大氣狀況之缺失，以兩台微量注射幫浦(syringe pump)配合氣膠產生器之特性組合而成之進料系統改裝原有之液體進料設備，將電噴霧式氣膠產生器所需之液體由兩台幫浦輸入並混合後送入儀器，二幫浦中所裝液體為不同性質，藉由程式控制軟體分別調整兩台幫浦進料率以混合產生不同濃度液體送入氣膠產生器，進而製造不同多徑組合，較符合實際大氣狀況之氣膠。
- 氣膠產生器：以靜電噴霧氣膠產生器作為奈米微粒產生設備，噴霧產生之氣膠粒徑在 2-100 nm 之間，其粒徑分布為單一粒徑分布。
- 混合測試腔：氣膠離開產生器後，最初仍為液滴狀態，必須除去其中所含水份以便獲得最終之固態或液態微粒。混合測試腔之功能是以乾燥氣體讓產生之氣膠在其中進行稀釋及乾燥，並使微粒濃度混合均勻及穩定，讓微粒測定單元可以從混合測試腔中取得穩定之樣品加以測定。實驗進行中並隨時監測紀錄測試腔內溫度及溼度之變化以掌握微粒乾燥與否以及溼度對微粒粒徑之影響。
- 微粒測定單元：製備完成之奈米微粒樣品以奈米電移動度分析儀(nano-DMA)及微粒凝結計數儀(CPC)串聯組成之掃描式電移動度粒徑分析儀(Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS)分析其分徑濃度及分布型態。

藉由可程式控制之兩台以上的微量注射幫浦(syringe pump)，分別注入不同溶液進入電噴霧式氣膠產生器，並以程式控制逐漸改變兩台微量注射幫浦之注入量，以控制注入氣膠產生器之總液體進流率及液體導電性維持不變時，所產生之氣膠粒徑即維持不變，而注入氣膠產生器之混合溶液之濃度則隨之改變，假設氣膠產生器產生液滴之粒徑為 d_d ，液滴中非揮發性成份之體積比例為 F_v ，乾燥後粒徑為 d_p ，則液滴粒徑 d_d 與乾燥後粒徑 d_p 之關係為：

$$d_p = d_d (F_v)^{1/3}$$

因此氣膠產生器雖然僅能產生相同粒徑之氣懸微粒，但由於 F_v 之變化，液滴經噴霧產生後蒸發乾燥所留下之非揮發性成份自然會形成不同粒徑大小之微粒，達到改變原有氣膠產生器粒徑分布特性之目的。

本研究各項儀器之規格需求如下：

(1). 微量注射幫浦(syringe pump)

可程式控制流量之幫浦，其流量範圍可由 0.2 μ L/hr 至 500 mL/hr，準確度可達 $\pm 0.5\%$ ，可符合電噴式微粒產生器之進料需求。

(2). 電噴式霧化器(electrospray atomizer)

可產生奈米粒徑之微粒且其分布型態為單一粒徑型態(monodisperse)。

(3). 掃描式電移動度粒徑分析儀(Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS)

由電移動度分徑儀(DMA)及微粒凝結計數儀(CPC)兩部分組合而成，目前電移動度的方式已成為量測氣膠粒徑的標準方法之一，其中又以 SMPS 系統為最快速。其原理乃是將量測範圍切割為數十間隔，並將電壓設為時間函數，依使用者設定時間變化電壓，配合 CPC 計算各間隔內粒子數。

— 電移動度分徑儀(nano-DMA)：

由於本研究測定之微粒粒徑範圍最低可達 4 nm，因此，必須特別選用 nano-DMA。DMA 之原理主要由一中心電極棒及金屬外殼組成而形成一電場，中心電極棒帶一負電，而外圍金屬殼接地。當微粒由上方進入時，帶正電的粒子經由保護空氣朝電極棒移動，不同電移動度的氣膠其垂直方向的移動距離也不同。若粒子的電移動度高（即粒子之粒徑較小），其垂直方向的移動距離很短，無法到達狹縫，僅有某範圍電移動度（粒徑）的氣膠會恰好由電極棒底端的狹縫隨著流出，其餘的氣膠隨著剩餘氣流離開儀器。

— 微粒凝結計數儀(Condensation Particle Counter, CPC)

CPC 之原理為係將進入儀器之空氣樣品導入儀器中的正丁醇儲槽，當微粒通過儲槽時，會與其中所含 37 下飽和正丁醇蒸氣混合，然後此混合氣體流入一溫度為 10 之冷凝管，使正丁醇蒸氣因過飽和而凝結至微粒上，微粒粒徑因而增大至可以偵測的程度。然後使微粒以垂直的方向通過一雷射光束，使雷射光產生散射的現象，利用光偵測器(photo detector)偵測散射的次數即可測得微粒之數目。

(4). 混合測試腔：直徑約 30 公分，長約 100 公分之壓克力管柱。

(5) 溼度計：一般溼度計，準確度至 1% 之相對溼度。紀錄值可輸出。

(6) 溫度計：一般溫度計，準確度至 0.1°C。紀錄值可輸出。

3. 調整、測試操作參數

根據文獻回顧資料，可能影響系統產生之微粒尺寸的因素包括電噴式霧化器及 Rayleigh limit 及液體中溶質濃度三部分：

電噴式霧化器產生之氣膠微粒之尺寸在儀器硬體部分會受霧化噴嘴管徑大小之影響，液體進料部分則主要是受調整液體進流量及導電度的影響。而由超音波霧化器產生之微粒粒徑計算式中可知液體表面張力大小亦為重要之影響因子。

此外，以電噴式霧化器產生之微粒帶電而必須考慮 Rayleigh limit 限制，以避免液滴受庫侖排斥力而分裂，而該極限值將受表面張力及操作電壓之影響。因此，液體表面張力及操作電壓將為調整測試的操作參數之一。

前兩項所影響的都是霧化器產生的液滴尺寸，但當霧化液滴進入測試腔內，將因溶劑揮發乾燥而進一步減小其尺寸，所形成之最終測試微粒即為非揮發性之微粒，因此，進流液體中非揮發性溶質濃度將為控制調整微粒粒徑之重要因子。

綜合上述說明，本研究中所設定之調整參數包括：

- 液體進流量
- 導電度
- 表面張力
- 操作電壓霧化噴嘴管徑大小
- 溶質濃度

4. 探討系統中影響氣懸微粒粒徑分布之機制

微粒產生系統所產生之奈米微粒經系統性調整改變操作參數並同時測出其粒徑分布特性後，可由平均粒徑及幾何標準偏差的變化，分別探討各參數對粒徑及標準差之改變趨勢為增加或減小，或將參數分群組探討該群組對其綜合性之影響。

5. 模擬樣品

由於大部分空氣中微粒分布型態接近對數常態分布狀態，假設各種代表性空氣樣品特性之奈米微粒分布型態亦接近於此一型態而可以用平均粒徑及幾何標準偏差兩項參數描述，而微粒產生器經了解各參數之影響後，便可以平均粒徑與幾何標準偏差兩項參數，調控參數以模擬產生與空氣樣品粒徑分布型態接近之微粒。

五、結果與討論

1 電噴霧式氣膠產生器基本測試條件：

為製造單一粒徑分佈(monodispers) 微粒，必須使針頭處之液體形成泰勒錐(Taylor cone)，本研究設備在以下條件下可達到此條件：

針管與接地極距離：約 5 mm。

電壓：3.3 ~ 3.7 KV。

液體流率：0.3 ~ 0.6 ml/min

氣膠產生器中針管與接地極距離固定，可利用調整施加之電壓值改變針頭與接地極間之電場強度，未加電壓前或電壓極低，液體表面張力使針頭處形成一顆顆的液滴，隨著調高電壓過程針頭處會形成不穩定之錐體，在形成泰勒錐的電壓值範圍內，電壓越高則形成之錐體越小，直到電壓過高則錐體尖端不再尖銳且同時噴出數個液體柱，因此為調整適當電壓值並確保針頭處形成之泰勒錐是否穩定，必須設置瞻孔監視針頭處。

液體流率過低泰勒錐亦會有不穩定情形，隨著流量增加，在其他條件不變之下，泰勒錐長度會增加，當流量過大時雖然由瞻孔處觀察仍維持泰勒錐的形狀，但形成之微粒之粒徑不再維持單一粒徑。

產生之微粒經過 30 L/min 乾燥空氣稀釋後，其濃度值可達 10^4 顆/cm³，其穩定性高且濃度值相當高，足以提供各類型控制儀器或防護設備測試使用。

2 單一粒徑分佈(monodispers) 微粒：

在固定溶質濃度與導電度下所產生之氣膠，使用 SMPS 測定結果見圖十二至圖十四，顯示本研究所組裝之電噴霧式氣膠產生器可產生單一粒徑分佈之奈米微粒，其眾徑(Mode) 依其溶劑導電度與蔗糖濃度而定，最小可達 11.8 nm，最大粒徑約 44 nm，幾何標準偏差值(GSD)約為 1.3，與文獻中數值相有相近似的結果。

由圖十二至圖十四比較液體濃度變化對產生之微粒粒徑影響，顯示以 0.1%、0.33% 與 1% 蔗糖溶液產生之微粒，濃度愈高噴霧液滴乾燥後殘留之微粒粒徑愈大。液體導電度對產生之微粒粒徑影響，可由圖十五比較產生微粒之眾徑(mode) 與液體導電度及溶質濃度關係圖可觀察到在相同蔗糖濃度下導電度 K 愈高，產生之微粒之眾徑愈小。與文獻中電噴霧式氣膠產生器產生之微粒平均尺寸可用液體進料率 Q 及導電度 K 調整改變，粒徑隨進料率降低而減小，且隨導電度增加而減小相符。

微粒之尺寸實際上是由泰勒錐尖端液體柱破碎時形成之液滴大小所決定，而液滴破碎之機制與電荷鬆弛 (charge relaxation)過程相關，因此液滴體積與液體進流率 Q 及電荷鬆弛時間(Charge relaxation time) τ 之乘積 $Q\tau$ 成比例，其中 $\tau = \kappa\epsilon_0/K$ ， κ 為相對介電係數， ϵ_0 為真空之介電係數。由上述體積之比例關係可以推算得知液滴之粒徑與 $Q\tau$ 的三次方根成比例(de la Mora, 1994)，以因次分析法也可以得到相同的結果(Rosell-Llompart, 1994)。

3 調控粒徑分佈：

由於電噴霧式氣膠產生器在固定條件下只能產生單一粒徑分佈之微粒，為在系統中產生再現性高且穩定之特定粒徑分布型態之微粒，本研究採周期性調控進流液體濃度方式，

兩台微量注射幫浦中其中一台(A)裝填導電度 $69.6 \mu\text{s}/\text{cm}$ ，蔗糖濃度 1.0% 之液體，另一台(B)則以相同導電度但蔗糖濃度為 0.1%，程式控制條件如下：

幫浦 A：0 ~ 80 sec 注入率 0 ml/min，80 ~ 200 sec 注入率 0.05 ml/min。

幫浦 B：0 ~ 80 sec 注入率 0.05 ml/min，80 ~ 200 sec 注入率 0 ml/min。

以 SMPS 測定系統中微粒之變化，由於受限於 SMPS 掃描一次全部測定粒徑之頻率最高僅能達到 60 秒一次之週期，而本系統中微粒濃度亦隨時間變化，因此將 SMPS 採樣週期設定為與液體進流週期同為 200 秒，並將測定起始時間設定於各個不同之液體程控週期，亦即將 SMPS 測定起始時間平均分配於八個週期點，分別設定於週期開始(cycle + 0 秒)、(cycle + 25 秒)、(cycle + 50 秒)、... 至(cycle + 175 秒)，其結果如圖十六所示，由各個不同起始時間之測值粒徑變化可知在測試腔中微粒粒徑之眾徑主要在蔗糖濃度 1.0% 之液體所產生之 37nm，以及蔗糖濃度 0.1% 之液體所產生之 18nm，此外，由於一體濃度在每個週期轉換初期會有過渡期，在此期間產生之微粒粒徑即位於此二波峰之間。若將上述 8 個測值取其平均值，其結果如圖十七所示，顯示以整個週期平均值觀點，則以蔗糖濃度為 0.1% 之液體注入 80 秒後再以蔗糖濃度 1.0% 之液體注入 120 秒，以此週期重複產生微粒時，則產生之微粒為粒徑在 17 至 40 nm 間為均勻之分佈。

為進一步探討此系統中在轉換液體濃度過程產生微粒之變化，將微量注射幫浦(A) 裝填蔗糖濃度 1.0% 之液體，(B)則裝填蔗糖濃度為 0.1%，程式控制條件如下：

幫浦 A：0 ~ 100 sec 注入率 0 ml/min，80 ~ 200 sec 注入率 0.05 ml/min。

幫浦 B：0 ~ 200 sec 注入率 0.05 ml/min，80 ~ 200 sec 注入率 0 ml/min。

並將 SMPS 測定週期設為最小的 60 秒，以每十秒之起始時間差進行測定，可觀察到產生微粒之眾徑在每個測值中之變化，如圖十八所示，顯示當液體由高濃度轉為低濃度時，所需調整時間約需 70 秒，遠高於低濃度轉換至高濃度之 40 秒，在此過渡之過程中即產生兩波峰間之微粒，會造成產生非目標粒徑之微粒，因此欲產生較明顯分布型態之目標粒徑時，週期時間必須高於此時間，以容許系統之過渡調整。

4 可產生微粒之種類

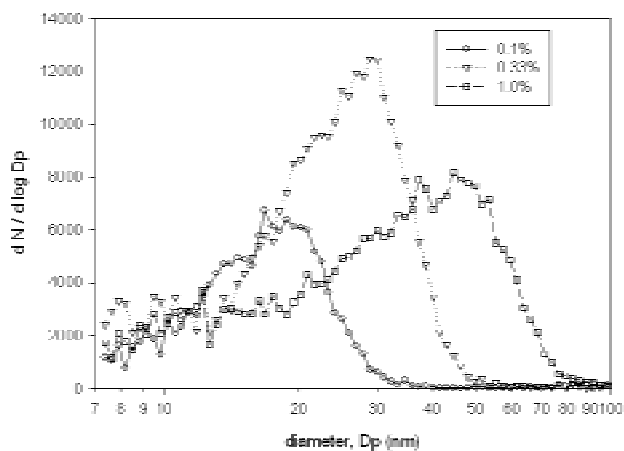
由於液體導電度為影響電噴霧式氣膠產生器之重要參數，因此常以調整可解離之溶質濃度作為控制導電度之方法，如果欲產生之微粒種類本身為可解離之物種，可直接調整其濃度以獲得適當之導電度霧化之，然而這種方式在溶質濃度改變時即可能使系統不穩定，一般在電噴霧式氣膠產生器較少應用，多以非導電性溶質溶解於特定導電度之稀釋溶劑方式處理，本研究採用醋酸銨(ammonium acetate)液體作為溶質稀釋劑，因醋酸銨在液體霧化後會揮發不影響形成之微粒粒徑尺寸。一般常用於電噴霧式氣膠產生器之溶質有蛋白質、蔗糖或不溶解性微粒，本研究採用蔗糖(sucrose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)產製微粒。

5 結論

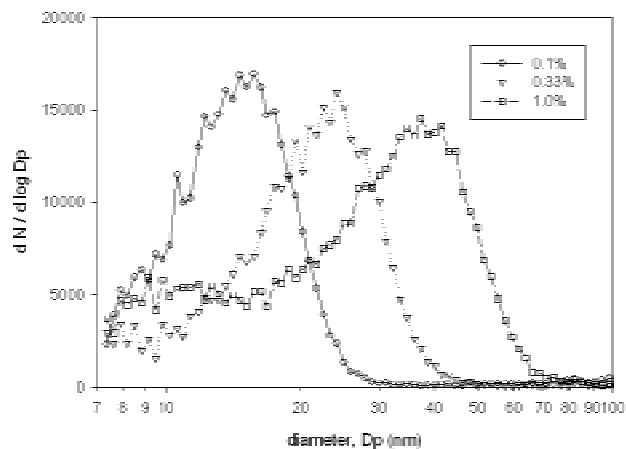
本計畫可產生可控制粒徑之奈米微粒，而本研究成果之各項應用領域包括：

- (1) 提供穩定之奈米微粒產生來源作為控制設備及量測儀器測試校正使用。
- (2) 探討影響大氣中奈米微粒產生及多重粒徑分布下之凝集機制。
- (3) 提供奈米微粒來源以進行在人體沉積及健康危害評估。

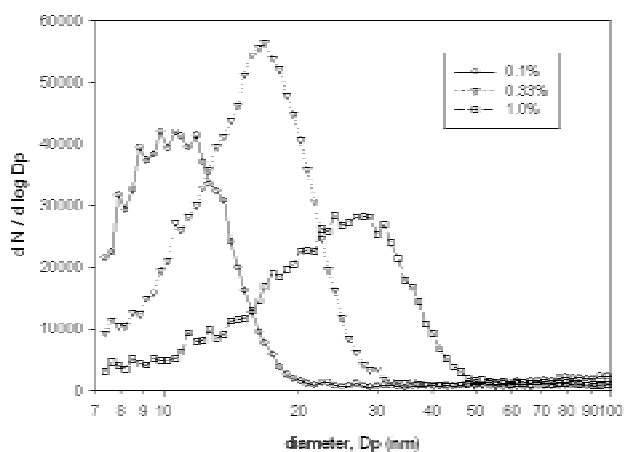
(4) 評估未來對奈米微粒進行管制之必要性。



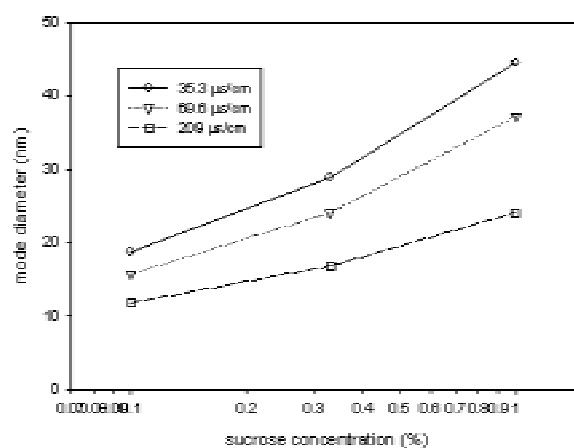
圖十二 導電度 $K = 35.3 \mu\text{s}/\text{cm}$ ，改變進流液體濃度所產生之微粒粒徑



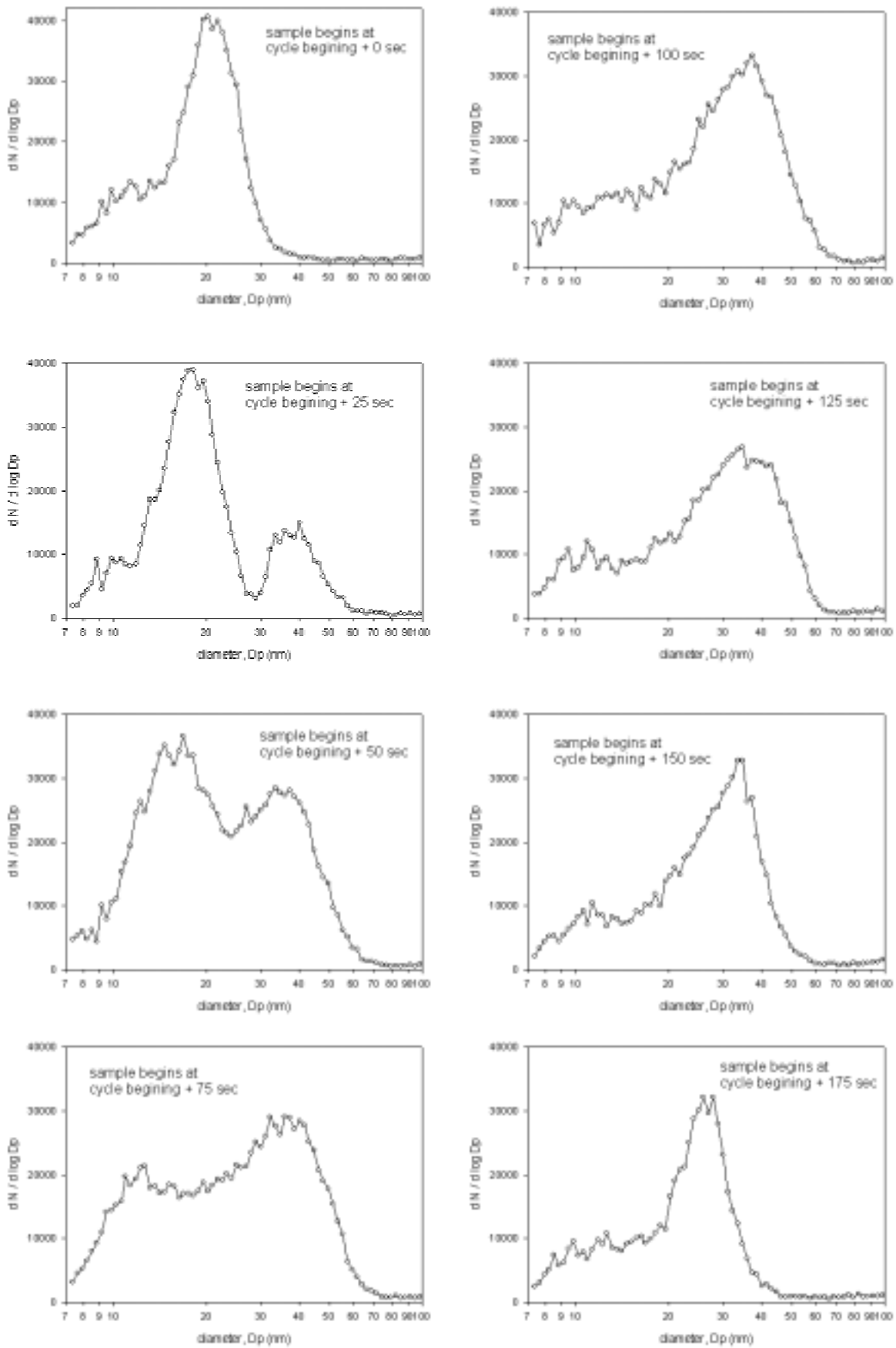
圖十三 導電度 $K = 69.6 \mu\text{s}/\text{cm}$ ，改變進流液體濃度所產生之微粒粒徑



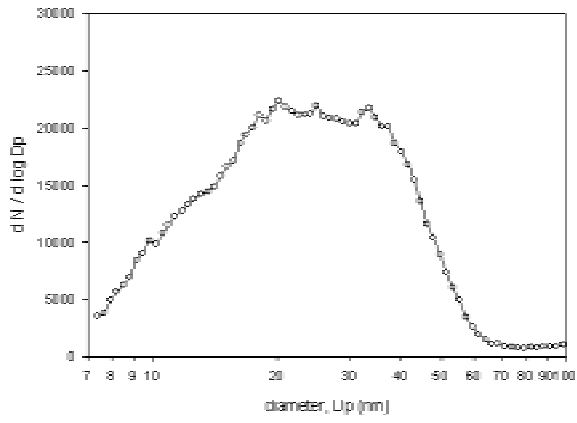
圖十四 導電度 $K = 209 \mu\text{s}/\text{cm}$ ，改變進流液體濃度所產生之微粒粒徑



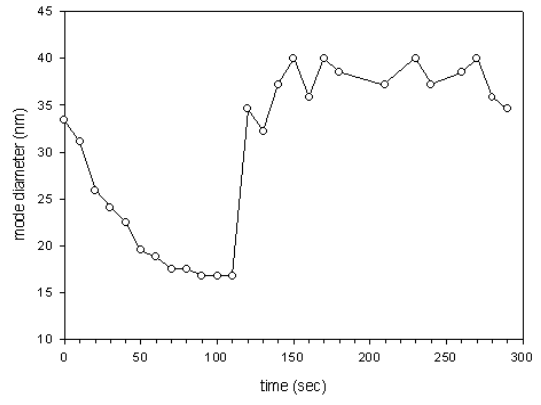
圖十五 產生微粒之眾徑(mode) 與液體導電度及溶質濃度關係圖



圖十六 不同採樣起始時間測得之微粒粒徑分布圖



圖十七 平均後之微粒粒徑分布圖



圖十八 微粒眾徑(mode)隨採樣時間變化趨勢圖

六、參考文獻

Aaron J. Rulison, and Richard C. Flagan, (1994) Electrospray Atomization of Electrolytic Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 167: 135-145

A.G. Allen, J.L. Grenfell, R.M. Harrison, J. James, 1999. Nanoparticle formation in air: contrasting behaviour of the open ocean and coastal environment, *Atmospheric Research* 51, 1-14.

Alessandro Gomez and Keqi Tang, (1994) Charge and Fission of Droplets in Electrostatic sprays, *Phys. Fluids* 6: 404-414.

Da-Ren Chen and David Y. H. Pui, (1995) Electrospraying of Conducting Liquids for Monodisperse Aerosol Generating in the 4 nm to 1.8 μm Diameter Range, *International Conference on Aerosol Science and Technology*.

G.M.H. Meesters, P.H. W. Vercoulen, J. C. M. Marunissen and B. Scarlett, (1992) Generation of Micron-Sized Droplets from the Taylor Cone, *J. Aerosol Sci.* 23: 37-49.

Herbert J. Tobias, Derek E. Beving, and Paul J. Ziemann, (2001) Chemical Analysis of Diesel Engine Nanoparticles Using a Nano-DMA/ Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer. *Environ. Sci. Technol.* 35: 2233-2243.

K. S. Woo, D. R. Chen, D. Y. H. Pui, and P. H. McMurry, (2001) Measurement of Atlanta Aerosol Size Distribution: Observations of Ultrafine Particle Events, *Aerosol Science and Technology* 34:75-87.

Oberdorster, G., Gelein, R., Ferin, J., and Weiss, B.(1995). Association of Particulate Air Pollution and Acute Mortality: Involvement of Ultrafine Particles. *Inhalation Toxicol.* 71:111-124.

Parker C. Reist, (1993) *Aerosol Science and Technology*, McGraw-hill, Inc.

Peters, A., Wichmann, E., Tuch, T., Heinrich, J., and Heyder, J. (1997) . Respiratory Effects are Associated with the Number of Ultrafine Particles, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 155:1376-1383.

Qian Zhiqiang, Konstantin Siegmann, Alejandro Keller, Ulrich Matter, Leo Scherrer, H.C. Siegmann, (2000) Nanoparticle Air Pollution in Major Cities and Its Origin, *Atmospheric*

Environment 34: 443-451

William C. Hinds, (1999) Aerosol Technology, John Wiley & Sons, Inc.

七、計畫成果自評

本研究結果與原計畫內容相符，達成計畫預期之目標，研究成果在奈米微粒量測儀器之校正及採樣器對奈米氣懸微粒收集效率評估、空氣污染控制設備處理效率評估以及人體健康風險評估等方面均有實用價值，本計畫成果亦將彙整充實後在學術期刊發表。此外，由於本研究結果為一實體之微粒產生技術，未來將評估申請專利之可行性。

可供推廣之研發成果資料表

可申請專利

可技術移轉

日期：__年__月__日

國科會補助計畫	計畫名稱：可控制粒徑分布型態奈米氣懸微粒產生技術之研究 計畫主持人：鄭福田 計畫編號： NSC 91-2621-Z-002-023 學門領域：環境工程
技術/創作名稱	可控制粒徑分布型態奈米氣懸微粒產生技術
發明人/創作人	鄭福田
技術說明	中文： 由於目前並無製造可控制粒徑分布型態奈米氣懸微粒以模擬各類型污染源或大氣環境奈米微粒分布型態之微粒產生技術，本研究主要目標即在研發一套能夠控制粒徑分布型態之奈米微粒產生系統，以提供各種奈米氣懸微粒研究所需穩定之測試微粒來源及相關研究之推展。
	英文： The nanoparticle generator that can control the size distribution pattern of particle generated and simulate different environment . The nanoparticle generator can afford a stable aerosol source to be used to evaluate the performance of air pollution control devices and the human health effects of ultrafine particles.
可利用之產業及可開發之產品	分析儀器設備、製藥業、空氣污染控制設備、安全衛生防護具
技術特點	產生之微粒為奈米尺寸且可控其制粒徑分布，產生之微粒尺寸及數量穩定。
推廣及運用的價值	在奈米微粒量測儀器之校正及採樣器對奈米氣懸微粒收集效率評估、空氣污染控制設備處理效率評估以及人體健康風險評估等方面均有實用價值。

1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。