

**空氣粒狀物中元素含量檢測程序探討**  
**Assessment of a Procedure to Determine Elements in**  
**Airborne Particulate Matters**

**陳滄欽、蘇育德、巫月春**

**行政院環保署環境檢驗所**

**摘要**

空氣中懸浮微粒所含之元素成分會對人體健康產生危害，然國內外公告檢測方法大多數只進行「萃取」而非採完全消化方式去量測粒狀物中元素成分之含量，因此本研究利用環保署 NIEA A305 之萃取酸、王水與氫氟酸等三種消化試劑針對 NIST 標準參考物質 SRM 1648a 進行空氣粒狀物中元素 (Al、As、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Sb、V、Zn、Ag、Se) 消化回收率檢測程序進行探討，建立完全消化空氣中懸浮微粒之檢測分析技術，呈現真實懸浮微粒所含之金屬濃度以免造成後續評估之偏差。研究結果顯示使用萃取酸及王水進行消化程序時，添加濾紙與否對各元素之回收率經 t-test 分析得其 P-value 幾乎都遠小於 0.05，代表添加濾紙後之分析回收率具有顯著的影響，於分析時將產生負偏差而低估粒狀物之元素組成含量，故不適合做為空氣中懸浮微粒採樣分析使用。而石英濾紙與空氣中粒狀物組成具有大量之 SiO<sub>2</sub>，因此需加入 HF 才能將其消化完全，且隨著增加 HF 添加量其消化回收率亦提升，而當酸添加量足夠後(9mL HNO<sub>3</sub> + 6mL HF)，部份消化液體積可藉由加入試劑水而降低濃酸之用量(3mL HNO<sub>3</sub> + 2mL HF + 10mL H<sub>2</sub>O)使其更朝綠色分析化學之目標邁進，而各金屬元素回收率皆落在 90~103% 間。進一步分析實際採樣所得空氣懸浮微粒中所含之元素與採樣介質-石英濾紙所含之背景濃度之關係，結果顯示 V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Cd、In、Sb、Tl、Pb 背景濃度皆為樣品之 1/3(即 33%) 以下；Be、Cr、Ni、As、Ag、Sn 與 La 則部分樣品可低於 33%。而 Mg、Al、Sr、Mo、Ba、Eu、Ho、Yb、Th、U 皆高過樣品濃度 3 倍，但是其金屬成份含量均勻可用扣除背景值方式修正計算粒狀物金屬濃度(除了 Mo，濃度高過樣品 10 倍)，若再評估其顆粒補集效率高、成本較低且有較小之流量壓損之特性，仍可以石英濾紙進行

採樣。

**關鍵字：**懸浮微粒、微波消化、SRM 1648a、氫氟酸

**Keywords:** Suspended Particulate Matter、Microwave Digestion、SRM 1648a、Hydrofluoric Acid

## 一、前言

空氣中懸浮微粒(Suspended particulate matter, PM)是經由複雜的物理、化學與生物反應所產生，已被證實會對人體健康產生危害<sup>1,2</sup>。其組成包括了含碳成分、無機鹽類、有機物及重金屬成分，且不同粒徑大小具有不同之化學組成<sup>3,4</sup>，對人體健康之影響程度亦有所不同。而粒徑小於  $10\ \mu\text{m}$  的微粒( $\text{PM}_{10}$ )會隨著呼吸進入人體中，因此其所含之重金屬種類與濃度更受重視。

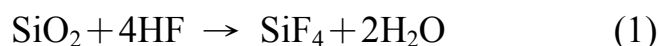
分析懸浮微粒之化學組成通常先將其採樣至濾紙上，再進行分析測定。而分析濾紙上微粒中重金屬含量方法區分可為兩大類：(1)不需前處理(非破壞性分析)之方法有 PIXE (particle-induced X-ray emissions)<sup>5,6</sup>、XRF (X-ray fluorescence spectrometry)<sup>7,8</sup>、INAA (instrumental neutron activation analysis)<sup>9,10</sup>、LA-ICP-MS (laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry)<sup>11</sup>；(2)經萃取或消化程序後，再以 AAS (atomic absorption spectrometry)<sup>12,13</sup>、ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer)<sup>14,15</sup>、ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectrometry)<sup>16-17</sup> 等儀器進行金屬濃度測定。雖然 XRF 此類之分析法樣品不需經前處理即可獲得重金屬濃度數據，具分析速度較快之優勢，但是其分析方式為將 X 射線等激發源照射至濾紙表面之單一特定點，僅能獲得該小範圍之數值，而濾紙表面微粒之重金屬分佈並非完全均勻<sup>18-20</sup>，因此可能造成數據上之偏差，且  $\text{PM}_{10}$  或  $\text{PM}_{2.5}$  之部分金屬濃度較低，常低於 XRF 分析法之偵測極限而無法測得

數值。而取較大面積之濾紙經消化前處理後，其獲得之數據相對的較具代表性，且 ICP-MS 之偵測極限較 XRF 低 10-1000 倍<sup>21</sup>，可量測到 XRF 無法量測之濃度則為其優勢。

數種濾紙樣品前處理方法中<sup>22</sup>，以微波消化方式最廣被使用，其主要原理為依據待消化物質種類特性加入不同之酸後，利用磁電管提供能量，藉由分子間快速轉動、振動、移動所產生的能量以達到瞬間升溫加熱的方式，並在密閉消化環境下利用同時高溫高壓方式達到消化分解樣品之功效<sup>23-24</sup>。

不同方法中添加之酸種類與濃度皆有差異，USEPA Method IO-3.1<sup>22</sup> 以 HNO<sub>3</sub>(5.55 %)與 HCl(16.75 %)做為消化溶液；歐盟 EN 14902:2005<sup>25</sup> 方法加入 HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 與 HF 進行消化，而不論何種消化前處理方式，皆需以已知濃度之物質進行回收效率探討以確保其消化效能。然而不同物質之基質差異亦會影響消化之效果，因此最常被用來做為空氣中懸浮微粒之驗證物質為美國標準技術局(National Institute of Standards and Technology, NIST)之 SRM 1648a 「Urban Particulate Matter」，因為此為實際收集空氣中之 PM 均勻混合後以數種不同分析法分析驗證其金屬濃度製成之標準參考物質，另外亦有日本國立環境研究所(National Institute for Environmental Studies, NIES)之 CRM 28 「Urban Aerosols」可做為方法驗證使用<sup>26</sup>。

Turšič *et al.*<sup>27</sup> 分別利用 HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 HNO<sub>3</sub>+HCl+HF 消化 SRM 1648，結果發現後者大幅提升 Sb、Cr 之回收效率。根據 Lu *et al.*<sup>28</sup> 以 XRD 與 ESEM/EDX 分析結果顯示 SiO<sub>2</sub> 為 PM<sub>10</sub> 中主要組成物質，而要將含矽物質消化需加入 HF，其反應方程式如式(1)所示，因此加入 HF 可提升空氣粒狀物重金屬之回收效率。



Pekney and Davidson<sup>29</sup> 利用添加與不添加 HF 分別進行消化，添加 HF 後回收率顯示有增加且進一步以 t-test 計算後顯示 K、Ti、Cr、Rb、

Sb、Cs、Ba 具有明顯之差異性。Swami *et al.*<sup>30</sup> 與 Karthikeyan *et al.*<sup>31</sup> 分別以添加不同劑量之 HF 進行探討其對樣品回收效率之影響，結果顯示隨著 HF 添加量增加，回收效率亦逐步提升，但添加至一最適量後回收效率即未改善，顯示除了 HF 之劑量外尚有其他影響消化成效之因素。Ma and Tanner<sup>32</sup> 以不同酸種類及改變微波時間探討 SRM 1648 中 Cr 之回收率顯示除了需添加 HF 外，微波反應的時間亦需增加才可獲得 97.8% 之回收效率；而 Sandroni *et al.*<sup>33</sup> 改變微波參數進行消化後亦提高回收效率並減少各批次間反應之差異性。

Toscano *et al.*<sup>34</sup> 研究顯示於加入 1.5 mL H<sub>2</sub>O+5mL HNO<sub>3</sub>+1mL HF 進行消化後之 K、Ni、Cr 回收率較低，但添加 0.5mL 之 HCl 後發現可提高其回收率。然而添加 HCl 於 ICP-MS 上將造成干擾而影響分析結果，除了 Cl 外亦有許多複合原子干擾(polyatomic interferences)(表 1 所示)，因此需要以碰撞反應氣體將干擾降至最低，此技術也已廣泛應用於 PM 中微量金屬含量之測定<sup>32,35</sup>。

表 1 主要之複合離子干擾<sup>36</sup>

Isotopes	Abundance (%)	Major polyatomic interference
V <sup>51</sup>	99.76	Cl <sup>35</sup> O <sup>16</sup> , Cl <sup>37</sup> N <sup>14</sup>
Cr <sup>52</sup>	83.76	Ar <sup>40</sup> C <sup>12</sup> , Ar <sup>36</sup> O <sup>16</sup> , Cl <sup>35</sup> O <sup>16</sup> H
Cr <sup>53</sup>	9.51	Cl <sup>37</sup> O <sup>16</sup> , Ar <sup>39</sup> N <sup>14</sup>
Fe <sup>56</sup>	91.66	Ar <sup>40</sup> O <sup>16</sup>
Co <sup>59</sup>	100	Ar <sup>40</sup> F <sup>19</sup>
Ni <sup>58</sup>	67.77	Fe <sup>58</sup> (0.28%), Ar <sup>40</sup> O <sup>18</sup>
Ni <sup>60</sup>	26.22	Ca <sup>44</sup> O <sup>16</sup>
As <sup>75</sup>	100	Ar <sup>40</sup> Cl <sup>35</sup>
Se <sup>78</sup>	23.52	Ar <sup>38</sup> Ar <sup>40</sup>

本計畫目標為建立空氣粒狀物中重金屬分析方法，以現有之 NIEA A305.10C 「空氣中粒狀污染物金屬檢測方法－感應耦合電漿質譜儀」分析法為架構，參考 US EPA I.O-3.1、EN 14902:2005 及國內外相關文獻，利用 SRM 1648a 尋求並驗證重金屬消化前處理最適參數，提供本所分析「空氣粒狀物(PM<sub>10</sub>)金屬含量調查計畫」樣品使用，並做為方法

修改之參據。

## 二、材料與方法

### (一) 實驗設備

1. 感應耦合電漿質譜儀：Bruker 820-MS，具有碰撞反應室(使用氫氣及氬氣作為反應氣體)，可去除複合離子干擾。
2. 微波消化爐：CEM Mars，使用 HP-500 消化瓶組，搭配光纖溫度控制系統 (RTP-300 Plus) 與壓力控制系統 (ESP-1500 Plus) 針對消化瓶內部溫度與壓力進行控制。
3. 試劑濃縮裝置：CEM MicroVap。
4. 消化瓶：PFA 材質可抗壓至 350psi，耐溫 210°C，容量 100mL。
5. 分析天平：Sartorius R200D，可精稱至 0.1mg。
6. 石英材質濾紙：Whatman QM-A，20.3mm × 254mm。
7. 鐵氟龍材質濾紙：ADVANTEC，20.3mm × 254mm。
8. 模板 (Template)：壓克力材質，用於切割濾紙。
9. Pizza 式切刀：壓克力材質且具薄細刀輪，厚度為 1mm。
10. 注射筒：Nylon 材質、容量 20mL。
11. 針筒過濾器：PVDF 材質、孔徑 0.45  $\mu\text{m}$ 。

### (二) 化學試藥

1. 參考物質：Urban Particulate Matter (SRM 1648a)，National Institute of Standards and Technology (NIST, USA)；Urban Aerosols (CRM 28)，National Institute for Environmental Studies (NIES, Japan)。
2. 濃硝酸：Merck，ultra pure 等級。
3. 濃鹽酸：Merck，ultra pure 等級。
4. 氫氟酸：Merck，Suprapur 等級。
5. 試劑水：使用 Millipore Mill-Q Element 純水製造系統，比電阻  $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
6. 萃取酸：約 500 mL 試劑水中加入 55.5 mL 濃硝酸及 167.5 mL 濃

- 鹽酸後，再以試劑水稀釋至 1 L。
7. 王水：50 mL 濃硝酸及 150 mL 濃鹽酸均勻混合。
  8. ICP 多元素標準液：10  $\mu$ g/mL，High-Purity 與 Inorganic Ventures 做為兩不同來源之標準品。
  9. 調校溶液：10  $\mu$ g/mL，含 Ba、Be、Ce、Co、In、Pb、Mg、Tl、Th，用於分析前儀器調校與質量校正。
  10. 內標準品溶液：100  $\mu$ g/mL，以待分析元素同位素之質量數  $\pm 50$  amu 內做為內標準元素為選擇之依據，含 Li<sup>6</sup>、Sc<sup>45</sup>、Ge<sup>74</sup>、Rh<sup>103</sup>、Tb<sup>159</sup>、Lu<sup>175</sup>、Bi<sup>209</sup>。
  11. 氫氧化鈉：Merck，試藥級。
  12. 硼酸：Merck，試藥級。

### (三) 實驗方法

依據本所歷年量測之數據顯示，以高量採樣器採集在石英濾紙上之 PM10 平均重量約為 90 mg，而 NIEA A305.10C 分析方法為裁切 1/9 之濾紙進行消化與後續分析，計算出消化之粒狀物重量約為 10 mg，因此本研究以量稱重量約為 10 mg 之 SRM 1648a 進行消化參數探討（改變酸當量比例、微波參數等），尋求最適前處理參數。初步以 NIEA A305.10C 之萃取酸與王水進行試驗，然而消化後 Al、Co、Cr、Fe、Ni 之回收效率不佳。但是部分元素為地殼元素或並未可能對人體造成危害，因此並不廣為探討，且現行法規僅對 Pb、Cd 有管制值而其消化效果尚佳，回收率可達 85%，因此暫時無修訂方法之急迫性。但是若要進行污染源探討並與國際數值相互比較還是需提高所有元素之回收率，故本研究參考相關文獻後改以添加 HF 進行消化，其分析流程如圖 1 所示。

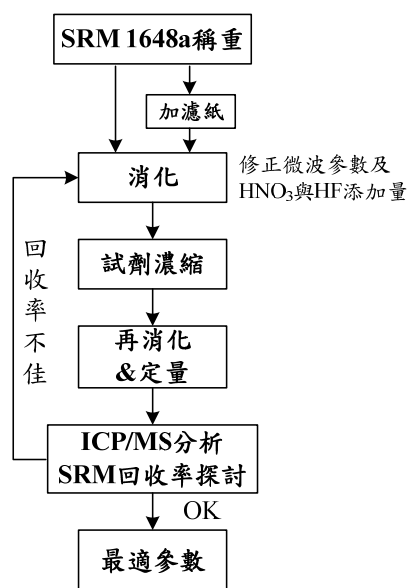


圖 1 實驗流程圖

### 1. 消化

SRM 1648a 稱重後置入 PFA 消化瓶中，加入不同劑量之  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$  與試劑水，進行消化程序。同時為了更符合實際樣品之狀態，部分消化瓶內除了 SRM 1648a 外亦加入  $2.5\text{cm} \times 2.0\text{cm}$  之濾紙，以同步探討添加與不添加濾紙是否會對消化效果造成影響。

### 2. 試劑濃縮

消化後之溶液中仍含有  $\text{HF}$ ，將對 ICP-MS 之進樣系統(霧化器與電漿火炬)造成損害。濃縮時系統將試劑加熱至近沸點，再利用外部的真空馬達將酸氣與水氣抽離，而系統中會利用一組監測瓶，內置入與消化瓶同量之酸並以光纖探針監測瓶中的溫度變化，隨著試劑減少偵測的溫度亦隨之下降，待達到設定之溫度差時便自動停止，濃縮之升溫程式與控制參數如下：

	最大功率(W)	輸出(%)	升溫時間(min)	溫度差(°C)	溫度(°C)
Stage 1	800	100	5	15	80

### 3. 再消化

濃縮後之樣品會在消化瓶底部產生固體物沉澱，因此加入  $2\text{mL}$  之  $\text{HNO}_3$  與  $15\text{mL}$  之試劑水再次進行消化步驟將固體物回溶成液體，完成

再消化後將樣品經過濾並定量至 50mL，即可以 ICP-MS 進行後續分析。

#### 4.ICP-MS 分析

ICP-MS 原理是利用霧化器(Nebulizer)將已消化之樣品溶液經霧化處理後，再配合載流氣體輸送，將所形成之氣膠(Aerosol)送至電漿(Plasma)中，樣品受電漿反應於高溫狀態下，經由一系列原子化/離子化、分解、去溶劑等反應，將待分析元素形成單價正離子透過真空界面傳輸進入質譜儀，再配合質量分析器(Mass-analyzer)將各特定質荷比之離子予以解析後，以電子倍增器放大訊號而加以量測，藉此進行多元素之定性及定量工作。

在樣品分析前會先進行儀器調機動作以確認儀器狀況，而檢量線是由多元素標準液稀釋配置後分析於每次分析時建立所得，同時在分析時利用添加內標準品的方式來校正基質干擾及訊號變動現象。另為避免因複合離子干擾造成分析結果產生誤差，利用碰撞反應介面(CRI, Collision Reaction Interface)功能，使用氫氣或氦氣做為碰撞氣體來減少複合離子干擾。其中氫氣主要用來減少電漿產生的干擾( $\text{Ar}^{38}$ 、 $\text{Ar}^{40}$ )，而氦氣是用來消除樣品本身的干擾(如  $\text{V}^{51}$  與  $\text{Cl}^{35}\text{O}^{16}$ )，儀器設定參數詳如下表。

Instrument parameter	Hydrogen mode	Helium mode
RF Power (kW)	1.40	1.50
Sampling Depth (mm)	6.5	6.5
Plasma Gas Flow (L/min)	18.0	18.5
Skimmer Flow (mL/min)	94	150
Nebulizer Gas Flow Rate (L/min)	1.00	1.65
Auxiliary Gas Flow (L/min)	1.80	0.31
Sheath Gas (L/min)	0.20	0.90
Sample Uptake Delay (s)	60	60
Rinse Time (s)	20	20
Replicate / Sample	5	5

#### 5.結果計算

本研究利用 SRM 1648a 之消化回收率做為最終驗證數據品質之依



據，而各金屬回收率計算方式如下：

(1) 僅消化 SRM 1648a 而未含濾紙

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{(C_M - F_R) \times V}{W \times M_{CV}} \times 100$$

(2) 消化 SRM 1648a 並含濾紙( 2.5cm × 20cm )

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{(C_M - F_R) \times V - M_F}{W \times M_{CV}} \times 100$$

其中  $C_M$ ：金屬實際分析濃度，ng / mL。

$F_R$ ：消化試劑產生之背景濃度，ng / mL。

$V$ ：消化後定量體積，mL。

$W$ ：稱取 SRM 1648a 之重量，g。

$M_F$ ：每條空白濾紙平均金屬量，ng。

$M_{CV}$ ：SRM 1648a Certified value，ng / g。

### 三、結果與討論

#### (一) NIEA A305.10C 參數探討

NIEA A305.10C 之消化方法為將裁切後之濾紙 ( 2.5cm × 20cm ) 置入 PSF 材質之離心管中，加入 10mL 之萃取酸 ( 5.55 % HNO<sub>3</sub> / 16.75 % HCl ) 後懸緊蓋子，置入放有 31mL 試劑水之 PFA 消化瓶中進行消化。設定消化溫度為約 10 分鐘內加熱到達 140±5°C 並持溫 13 分鐘，消化完成後於 PSF 管內加入 10mL 試劑水並以以漩渦混合器充分混合內容物 2~3 分鐘使能完全萃取，再經過針筒濾器過濾至最終樣品保存試管中。

然而經由改變微波參數使 PFA 消化管溫度達 140°C 時，發現裝有樣品之 PSF 材質內管於高溫下會產生變形與破損之情形，使萃取酸會流出造成與 PFA 管內之試劑水混合而影響分析準確性。因此，先改變為將裁切後之濾紙直接裝入 PFA 消化管中，再添加 20mL 萃取酸使液面高過濾紙後以相同之微波參數進行消化。分別以 SRM 1648a 與 SRM 1648a 加濾紙進行實驗，各別以萃取酸及王水進行微波消化程序探討，結果如表 3-1。

表 3-1 萃取酸與王水於 NIEA A305 之消化參數下之 SRM 回收率(%)

Element	萃取酸		王水	
	SRM(%)	SRM+Filter(%)	SRM(%)	SRM+Filter(%)
Al	27.10	26.10	36.20	32.73
As	95.10	89.90	96.71	91.08
Cd	87.10	78.16	86.01	86.88
Co	63.42	59.13	71.33	67.17
Cr	12.30	16.45	19.96	17.74
Cu	83.93	76.90	81.73	82.84
Fe	61.66	55.68	77.80	73.30
Mn	86.59	77.25	87.91	85.92
Ni	55.86	56.22	68.43	46.63
Pb	102.06	94.42	102.44	100.80
Sb	76.83	61.25	80.44	75.59
V	85.31	123.57	319.44	408.76
Zn	84.35	76.10	83.11	83.28
Ag	89.17	85.42	116.09	100.07
Se	73.42	67.75	75.15	72.38

分析結果顯示不論是以萃取酸或王水單獨消化 SRM 1648a 僅 As、Cd、Mn、Pb、Ag 之回收率達 85 % 以上，而 Al、Cr 之回收率不到 36 % 是消化效果最差之兩個金屬，其餘元素之回收率多落在 55-80% 間。當中王水消化之回收率大多略高於萃取酸消化，然而分析最終定量溶液中 Cl 濃度分別為 15 % 及 6.7 %，導致  $Cl^{35}O^{16}$  干擾太高而無法進行 V 之定量分析。另外 SRM 1648a 與濾紙一同消化之回收率大多低於只消化 SRM，原因可能為因為石英濾紙並無法被消化而使部分 SRM 顆粒被隱沒在濾紙中與無法酸液接觸而未被消化(萃取)；或是已被消化至溶液中之金屬離子隨著溶液被吸附殘留在濾紙表面而導致回收率降低。但是不論有無添加濾紙，萃取酸與王水以 NIEA A305 消化參數之回收效率皆不理想，因此後續改以添加 HF 之全消化方式進行參數探討。

## (二) 添加 HF 之消化參數探討

微波消化之兩個主要參數為酸之添加種類與劑量與微波參數設定，而消化反應中大多以  $HNO_3$  為基本酸，再視消化物種特性加以添加其他酸種，而進行全量消化為本研究之目標，因此選擇添加 HF 以達

此目標。而根據 SiO<sub>2</sub> 與 HF 之反應式推算，若要消化切割之石英濾紙 (2.5cm × 20cm) 及模擬樣品含量之 10mg SRM 1648a 中所含之 SiO<sub>2</sub> (12.8%) 需要 1.25mL HF，因此初步選擇添加 1.5mL HF 與 7.5ml HNO<sub>3</sub> 進行消化。另一微波參數之設定在參考國內外文獻後，選擇以中研院環境變遷中心 Hsu *et al.*<sup>37</sup> 之設定，參數如下：

	最大功率(W)	輸出(%)	升溫時間(min)	溫度(°C)	持溫時間(min)
Stage1	1600	100	7	170	10
Stage2	1600	100	5	200	10

分析之結果如表 3-2 所示使用 HF 進行消化後其 SRM 之回收效率大幅提升，除了 Cd、Cr、Sb、Se 外之金屬回收率皆達 92~108%，其中 Cd 之回收率超過 180% 且其 RSD 達 41.8%，顯示其應是受到污染所

表 3-2 不同比例 HF 之 SRM 回收效率

Element	SRM 1648a Certified	7.5ml HNO <sub>3</sub> +1.5ml HF		8ml HNO <sub>3</sub> +2ml HF	
		Mean±SD	Recovery (%)	Mean±SD	Recovery (%)
Al*	3.43 ± 0.13	3.17 ± 0.16	92.5	3.11 ± 0.07	90.5
As	115.5 ± 3.9	109.4 ± 7.8	94.7	115.1 ± 1.4	99.7
Cd	73.7 ± 2.3	138.4 ± 57.8	187.8	65.9 ± 2.6	89.4
Co	17.93 ± 0.68	17.96 ± 1.16	100.2	16.28 ± 0.67	90.8
Cr	402 ± 13	187 ± 9	46.5	229 ± 23	56.9
Cu	610 ± 70	589 ± 26	96.6	556 ± 8	91.2
Fe*	3.92 ± 0.21	3.74 ± 0.17	95.4	3.36 ± 0.08	85.7
Mn	790 ± 44	790 ± 43	100.1	817 ± 22	103.5
Ni	81.1 ± 6.8	84.0 ± 3.4	103.6	73.8 ± 1.8	91.0
Pb*	0.655 ± 0.033	0.615 ± 0.032	93.9	0.613 ± 0.014	93.5
Sb	45.4 ± 1.4	39.0 ± 1.9	86.0	41.6 ± 0.6	91.6
V	127 ± 11	138 ± 9	108.7	134 ± 1.3	105.2
Zn	4800 ± 270	4768 ± 162	99.3	4547 ± 62	94.7
Ag	6.0 ± 0.3	6.3 ± 0.4	105.0	5.9 ± 0.3	98.0
Se	28.4 ± 1.1	20.0 ± 1.2	70.4	17.9 ± 0.5	63.2

註：\*之元素濃度單位為%，其餘為 mg/kg

致。進一步提高 HF 之添加劑量使  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  比由原本之 5 降為 4，結果顯示 Sb 與 Cr 之回收率增加，且各別金屬之 RSD 皆較小於前項參數，此表示更加完全消化微粒。但是 Cr 之回收率仍然只有 57% 且消化瓶內壁在消化液面處有些許黑色顆粒殘留，顯示消化參數仍有改善空間。然而 Se 之回收率不增反降，Se 屬於易揮發性之元素，因此其回收率不佳應該是由濃縮過程中所造成，此亦由單獨加入液態標準品進行濃縮回收率測試獲得證明。

而為使 SRM 消化完全，因此改變了微波參數將第二階段消化溫度達  $200^\circ\text{C}$  後之持溫時間由 10 分鐘增加為 20 分鐘，以增加消化瓶內部在高溫高壓環境之時間。此外，亦改變 HF 所占之比例使其與 NIEA A302.73C 「排放管道中重金屬檢測方法」一致，採用 4mL HF + 6mL  $\text{HNO}_3$  做為消化試劑，其結果如圖 3-1。其中 Cr 之回收率仍然不佳僅約 56%，Se 之回收率仍然維持在 75%，除此二元素之外之回收率皆為  $100 \pm 15\%$ 。為了提高 Cr 之回收率，因此再增加酸之劑量，改為 6mL HF + 9mL  $\text{HNO}_3$  進行消化，而由圖 3-1 可明顯得知 Cr 之回收率在此劑量下達 97%，而除了 Se 以外之金屬回收率皆落在 90~110% 間，顯示已將樣品完全消化。而 Cr 為分析元素中最難消化之元素，應該與其在空氣中微粒之結構組成有關，Werner *et al.*<sup>38</sup> 利用 XANES 分析空氣中微粒 Cr 之物種顯示其主要以 Fe-Cr 之尖晶石結構 (spinel) 或稱為鐵氧磁體之型態存在，而鐵氧磁體本身之高穩定度已被用來做為廢水或廢棄物中重金屬穩定化，因此其最難以被消化分解亦不為過。而依此結果，可用單一元素 Cr 做為消化回收率之參考指標。

然而雖然已經達到完全消化樣品之目標，但是添加之酸總量高達 15mL，除了增加分析成本外，亦產生大量之廢酸液需要處理，而為了符合綠色分析技術之趨勢，因此需將酸使用量降低。此時維持總消化液體積為 15mL，分別加入 5 mL 及 10mL 之試劑水，其餘部分以  $\text{HNO}_3$  : HF = 3 : 2 之原則加入純酸。由圖 4-1 結果顯示此程序雖然使酸當量降

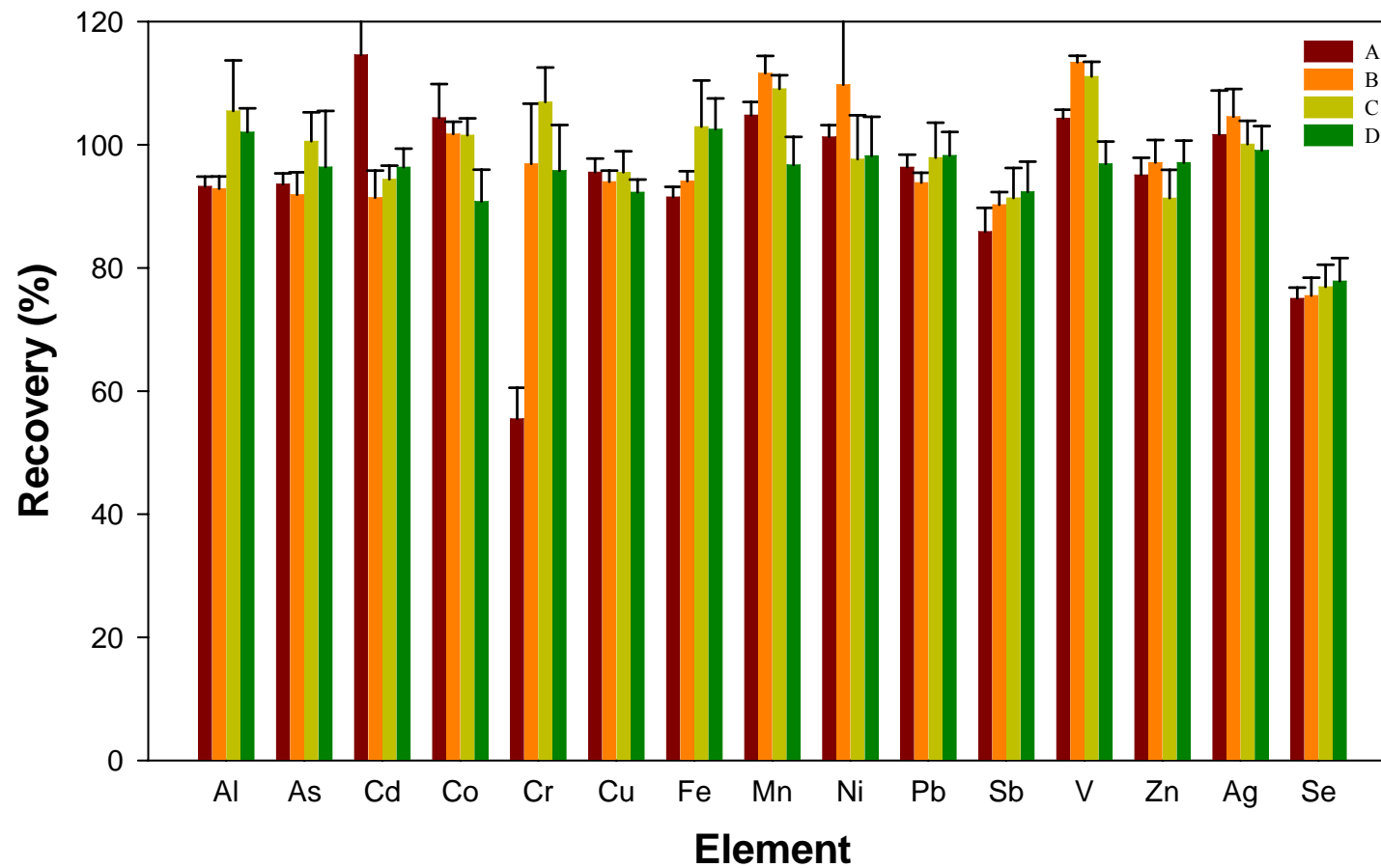


圖 3-1 添加不同比例 HF 對 SRM 1648a 之回收率比較，其中(A) 6 ml HNO<sub>3</sub>+ 4 ml HF、(B) 9 ml HNO<sub>3</sub>+ 6 ml HF、(C) 6 ml HNO<sub>3</sub>+ 4 ml HF + 5 ml H<sub>2</sub>O、(D) 3 ml HNO<sub>3</sub>+ 2 ml HF + 10 ml H<sub>2</sub>O

低，但仍能將 SRM 有效消化使回收率落在 90~110%間，而若不加入試劑水則無法完全消化樣品，因此可知消化液總體積亦對消化反應有顯著影響。而爾後即以 2mL HF + 3mL HNO<sub>3</sub> + 10H<sub>2</sub>O 之添加劑量並採用修正後加熱至 200°C 並持溫 20 分鐘之微波參數做為後續空氣粒狀物樣品消化前處理之參數。

### (三) 添加 HF、萃取酸與王水之消化效果探討

HF 為一危害性較強之試劑而使部分使用者在操作時具有疑慮，因此若能以其他酸進行消化而能獲得良好之回收率則為首選，本研究利用修正後之微波消化參數針對萃取酸與王水再次進行消化程序，以釐清是否改變消化參數後即能達到消化完全之目標，結果如表 3-3。

若僅以 SRM 微粒進行消化回收率測試，使用萃取酸之回收率皆落在 85~115%間 (除了 Cr 僅 44%)，而使用王水之回收率則為 75~111%之間 (除了 Cr 為 47%、V 因干擾過大無法定量)。結果顯示萃取酸之回收率反而優於王水，根據微波監測瓶所測得之溫度與壓力值，王水因為含酸比例較高而導致瓶內壓力已達設定壓力上限 350psi，所以只能加熱至 180°C 而未達設定之 200°C，因此推測此影響其消化效率而導致回收率降低。而萃取酸消化後並未加以濃縮除酸，因此對 Se 之回收率達 89% 再次證明了以 HF 之消化程序中 Se 之回收率較低是因濃縮過程中造成損失。

但是實際的粒狀物採樣後是需與濾紙一同進行消化，因此也各別以 SRM 添加濾紙進行模擬實際樣品之回收率探討。分析結果顯示於使用萃取酸與王水進行消化之回收率會因加入濾紙後而降低，但以 HF 進行消化之回收率並無太大差異，而進一步分別將三種消化酸對有/無添加濾紙之回收率進行 t-test 以獲得一數據化之判斷依據，由 P-value 顯示以 HF 進行消化之值除了 Se 外皆大於 0.05，顯示有無添加濾紙並未對回收率造成差異；但使用萃取酸與王水所得之 P-value 幾乎都遠小於 0.05，代表添加濾紙後之分析回收率具有顯著的影響，因此於分析時將產生負偏差而低估金屬組成含量。

表 3-3 不同種類消化酸針對添加/不添加石英濾紙之 SRM 1648a 回收效率比較

	HNO <sub>3</sub> + HF			萃取酸			王水		
	Recovery (%) without QF	Recovery (%) with QF	P-value	Recovery (%) without QF	Recovery (%) with QF	P-value	Recovery (%) without QF	Recovery (%) with QF	P-value
Al	102.0	94.2	0.32	85.3	77.6	0.20	75.5	61.8	0.0001
As	96.4	99.1	0.57	103.4	87.8	0.001	97.9	87.6	0.0002
Cd	96.3	98.07	0.42	98.2	81.3	0.006	85.5	79.6	0.0035
Co	90.8	92.5	0.49	93.1	76.3	0.0007	83.9	68.9	0.0108
Cr	95.8	104.3	0.19	44.4	63.4	0.0003	46.8	102.9	0.0002
Cu	92.3	90.1	0.16	98.7	81.3	0.00003	92.0	81.9	0.0076
Fe	102.5	100.8	0.46	88.5	80.6	0.13	91.5	79.1	<10 <sup>-4</sup>
Mn	96.7	97.5	0.74	112.8	93.2	0.00008	105.2	88.4	<10 <sup>-4</sup>
Ni	98.2	101.2	0.58	99.1	79.3	0.0055	80.7	49.2	<10 <sup>-4</sup>
Pb	98.2	101.0	0.16	99.7	85.0	0.0019	90.8	79.6	<10 <sup>-4</sup>
Sb	92.4	97.3	0.18	90.9	75.6	0.0002	77.9	70.5	<10 <sup>-4</sup>
V	96.9	96.6	0.87	97.2	123.5	0.018	—	—	—
Zn	97.1	102.2	0.06	86.6	73.1	0.0004	94.8	84.4	<10 <sup>-4</sup>
Ag	99.1	97.4	0.54	108.8	94.5	0.007	111.3	98.7	0.0618
Se	77.8	68.1	0.001	89.4	77.4	0.001	79.3	71.4	0.0002

#### (四) 分析空白值探討

於實際樣品結果計算中需扣除空白濾紙值以獲得樣品之真實濃度，且依 NIEA A305 規定每批次需抽樣 5% 之濾紙進行背景濃度分析，因此本研究也進行了兩批次空白濾紙之金屬含量分析，其結果如表 3-4。因為以 HF 將石英濾紙完全溶解，因此發現 Mg、Al、Ca 之含量皆高達 0.1~0.2%，而 Mo、Ba、Fe、Mn、Cr、Zn、Sr 之含量也有 1.7~42  $\mu\text{g/g}$ ，此與 Upadhyay *et al.* 之分析數據數據相近。顯示除了 Ni、Zn、Ba 批次間之濃差距較大外，一般石英濾紙之空白值皆相似。而本研究測得之批次空白濾紙除了濃度小於 5ng/g 之 Se 與 Tl 外，相對偏差值大部分皆小於 10，顯示同批次之濾紙其各金屬元素之均勻性佳，因此才能進行背景濃度扣除之數據處理步驟。

另外，本研究亦採用 PTFE 材質濾紙進行空白測試，結果發現幾乎所有測得之金屬濃度皆較石英濾紙低，其中 Mg、Al、Ca、Mo、Ba、Ho、Yb、Th、U 之濃度甚至差距 50~300 倍。進一步針對試劑空白與 PTFE 濾紙空白進行比較發現除了 Cr 與 Cu 外，其他元素皆來自於消化所添加之  $\text{HNO}_3$  與 HF。

進一步將石英濾紙空白測值與分析測得之 SRM 1648a 和上下半年  $\text{PM}_{10}$  採樣分析之金屬含量進行比值分析，結果如表 3-5。待測元素中 V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Cd、In、Sb、Tl、Pb 之濾紙背景濃度皆為樣品之 1/3(即 33%) 以下，而 Be、Cr、Ni、As、Ag、Sn 與 La 則部分樣品可低於 33%。而 Mg、Al、Sr、Mo、Ba、Eu、Ho、Yb、Th、U 皆高過樣品濃度 3 倍，當中以 Mo 濃度高過樣品濃度之 10 倍差距最大，因此建議不適合以石英濾紙進行 Mo 之採樣分析。

雖然濾紙空白背景值會影響最低採氣總體積之訂定，且一般若要準確定量背景值需越低越佳，因此選擇背景值較低之濾紙種類進行採樣具有其優點。但是石英濾紙之顆粒補集效率高、成本較低且有較低之流量壓損，而且其金屬成份含量均勻可用扣除背景值方式補足其濃



度較高之缺點(除了 Mo)，因此一般情形仍可以石英濾紙進行空氣中粒狀物採樣分析。

表 3-4 空白濾紙金屬含量組成分析 (ng/g)

Element	QF (Batch 1)		QF (Batch 2)		PTFE		QF*	
	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD	Avg	RSD
Be	15	10	11	10	1.6	32	—	—
Mg	1060173	1	1152895	1	3704.3	6	939954	18
Al	1170211	1	1193757	1	18927.3	11	1196571	16
Ca	2094878	1	2090779	1	14491.8	17	2243664	17
V	52	4	66	5	22.9	7	67	7
Cr	2764	2	4833	2	862.1	12	2498	9
Mn	1755	1	1986	1	148.5	6	1674	10
Fe	42084	1	40714	1	5810.2	2	52679	20
Co	32	8	42	1	8.5	6	77	71
Ni	717	9	6856	1	163.8	32	1371	52
Cu	232	9	297	5	449.5	35	496	67
Zn	8506	3	88338	1	1638.3	14	1935	32
Ga	162	5	184	1	8.5	45	210	6
As	169	4	233	4	18.9	26	70	33
Se	1	56	4	3	6.7	13	25	81
Sr	5363	1	4692	2	116.0	24	1619	27
Mo	15371	2	14767	1	52.1	40	—	—
Ag	21	3	31	1	4.5	27	13	22
Cd	6	5	10	3	5.2	16	63	30
In	—	—	1	17	2.1	15	—	—
Sn	417	6	484	8	373.1	10	—	—
Sb	133	2	191	1	22.6	10	301	31
Ba	18112	2	132057	1	153.9	26	7431	28
La	240	2	174	4	9.4	23	—	—
Eu	16	7	18	2	0.5	35	16	28
Ho	26	4	22	1	0.4	27	—	—
Yb	55	4	42	1	0.7	8	47	11
Tl	0.38	69	1	11	—	—	—	—
Pb	485	5	688	2	217.0	12	924	16
Th	221	4	143	1	1.4	34	136	15
U	377	3	299	2	1.3	10	307	9

\*來源為 Upadhyay *et al.*(2009)

表 3-5 QF 空白-金屬含量組成分析 (%)

Element	SRM 1648a		上半季		下半季	
	Avg	Median	Avg	Median	Avg	Median
Be	28	29	148	203	168	201
Mg	533	547	640	525	885	1021
Al	136	134	295	394	436	536
Ca	155	157	713	916	550	562
V	2	2	1	1	1	1
Cr	29	31	84	106	78	144
Mn	9	10	16	17	20	24
Fe	4	4	12	15	17	21
Co	8	8	14	16	19	21
Ni	36	37	17	22	18	19
Cu	2	2	1	2	2	2
Zn	8	8	15	16	16	22
Ga	40	42	120	185	167	220
As	6	7	34	42	32	41
Se	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2
Sr	36	94	306	296	341	415
Mo	2665	2634	2229	3701	1368	1599
Ag	15	14	39	47	39	48
Cd	0.3	0.3	2	3	2	4
In	4	4	2	7	5	8
Sn	14	15	31	39	24	26
Sb	13	13	7	16	16	17
Ba	100	100	271	304	545	348
La	27	27	68	81	125	146
Eu	84	90	232	308	598	1154
Ho	181	181	411	461	1010	1379
Yb	145	154	325	372	661	798
Tl	1	1	1	1	1	1
Pb	0.3	0.3	6	6	5	6
Th	136	140	316	338	653	807
U	300	311	1234	1099	4100	3177

#### 四、結論與建議

1. 由萃取酸與王水消化之結果得知，在酸當量足夠之情形下溫度條件影響消化結果甚鉅，溫度由 140°C 升高至 200°C 後，以萃取酸消化之回收率 Al 由 27% 增加至 85%、Ni 由 56% 增加至 99%；而王水消化之回收率(升溫至 180°C) Al 由 36% 增至 76%、Ni 由 68% 增至 81%。然而，以萃取酸與王水單純消化 SRM 1648a 於部分金屬元素之回收效率雖多可達 85%~115%，但若加入石英濾紙模擬實際樣品狀況後其 P-value 多遠小於 0.05，因此顯示其回收率明顯受添加濾紙之影響，故於實際樣品分析上仍有疑義。
2. 因空氣中粒狀物組成具有大量之 SiO<sub>2</sub>，因此需加入 HF 才能將其消化完全，而隨著 HF 比例增加其消化回收率亦提升；另外當酸添加量足夠後(9mL HNO<sub>3</sub> + 6mL HF)，部份消化液體積可藉由加入試劑水而降低濃酸之用量(3mL HNO<sub>3</sub> + 2mL HF + 10mL H<sub>2</sub>O)，更進一步邁進綠色分析化學之目標。
3. SRM 1648a 中 Cr 之型態因為是穩定之尖晶石結構而較難消化分解，因此可用其回收率做為判斷消化完全與否之依據。
4. 石英濾紙中之 V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、Cd、In、Sb、Tl、Pb 背景濃度皆為樣品之 1/3(即 33%) 以下；Be、Cr、Ni、As、Ag、Sn 與 La 則部分樣品可低於 33%。而 Mg、Al、Sr、Mo、Ba、Eu、Ho、Yb、Th、U 皆高過樣品濃度 3 倍，但是其金屬成份含量均勻可用扣除背景值方式補足其濃度較高之缺點(除了 Mo，濃度高過樣品 10 倍)，因此多數空氣中粒狀物金屬分析仍可用石英濾紙進行採樣。
5. 相較於石英濾紙，PTFE 濾紙之元素背景濃度皆很低，適合進行重金屬分析。但是使用高量採樣器進行採樣時，是否會因遭受顆粒阻塞導致壓損過大而無法維持採樣器流量則需進一步評估，因此建議後續計畫中可以 PTFE 濾紙進行實際採樣，以提供更完整之資

訊。

6. 本研究之結果發現目前之檢測方法將對部分元素(如 Al、Fe 等)造成濃度上之低估或於分析上產生嚴重干擾(如 V)，雖然目前法規並未對周界空氣中 Pb、Cd 以外之元素進行管制，因此無立即修訂方法之急迫性，但若為更真實呈現粒狀物中元素之含量並與國際上(如歐盟)之分析方法接軌，因此後續將進行方法修訂。

### 誌謝

承蒙空氣品質保護及噪音管制處輔助研究經費，使本研究得以順利完成，謹此表示謝忱。

### 參考文獻

1. C.A. Pope III and D.W. Dockery , 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(6), 709-742.
2. R.M. Harrison, D.J.T. Smith and A.J. Kibble, 2004. What is responsible for the carcinogenicity of PM<sub>2.5</sub>, *Occupational and Environmental Medicine*, 61(10), 799-805.
3. J. Niu, P.E. Rasmussen, N.M. Hassan, R. Vincent, 2010. Concentration distribution and bioaccessibility of trace elements in nano and fine urban airborne particulate matter: Influence of particle size, *Water, Air, and Soil Pollution*, 213(1-4), 211-225.
4. A. Waheed, X.L. Li, M.G. Tan, L.M. Bao, J.F. Liu, Y.X. Zhang, G.L. Zhang, Y. Li, 2011. Size distribution and sources of trace metals in ultrafine/fine/coarse airborne particles in the atmosphere of Shanghai, *Aerosol Science and Technology*, 45(2), 163-171.
5. Z. Kertész, Z. Szoboszlai, A. Angyal, E. Dobos, I. Borbély-Kiss, 2010. Identification and characterization of fine and coarse particulate matter sources in a middle-European urban environment, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268 (11-12), 1924-1928.
6. US EPA, 1999. Compendium Method IO-3.6: Determination of metals in ambient particulate matter using proton induced x-ray emission (PIXE) spectroscopy.
7. F. Oztürk, A. Zararsiz, R. Kirmaz, G. Tuncel, 2011. An approach to measure trace elements in particles collected on fiber filters using EDXRF, *Talanta*, 83(3), 823-831.

8. US EPA, 1999. Compendium Method IO-3.3: Determination of metals in ambient particulate matter using x-ray fluorescence (XRF) spectroscopy.
9. G. Weckwerth, 2010. Origin of fine dust in urban environmental zones - Evidence from element patterns received by dichotomous collection and INAA, *Applied Radiation and Isotopes*, 68(10), 1878-1883.
10. US EPA, 1999. Compendium Method IO-3.7: Determination of metals in ambient particulate matter using neutron activation analysis (NAA) gamma spectrometry.
11. S. Gligorovski, J.T. Van Elteren and I. Grgic, 2008. A multi-element mapping approach for size-segregated atmospheric particles using laser ablation ICP-MS combined with image analysis, *Science of the Total Environment*, 407(1), 594-602.
12. M.H. Shah and N. Shaheen, 2010. Seasonal behaviours in elemental composition of atmospheric aerosols collected in Islamabad, Pakistan, *Atmospheric Research*, 95(2-3), 210-223.
13. US EPA, 1999. Compendium Method IO-3.2: Determination of metals in ambient particulate matter using atomic absorption (AA) spectroscopy.
14. L.Y. Alleman, L. Lamaison, E. Perdrix, A. Robache, J.C. Galloo, 2010. PM<sub>10</sub> metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone, *Atmospheric Research*, 96(4), 612-625.
15. US EPA, 1999. Compendium Method IO-3.4: Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy.
16. M.F. Khan, K. Hirano and S. Masunaga, 2010. Quantifying the sources of hazardous elements of suspended particulate matter aerosol collected in Yokohama, Japan, *Atmospheric Environment*, 44(21-22), 2646-2657.
17. US EPA, 1999. Compendium Method IO-3.5: Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma /mass spectroscopy(ICP/MS).
18. J. Marrero, R.J. Rebagliati, D. Gómez, P. Smichowski, 2005. A study of uniformity of elements deposition on glass fiber filters after collection of airborne particulate matter (PM-10) using a high-volume sampler, *Talanta*, 68(2), 442-447.
19. R.J.C. Brown, K.E. Jarvis, B.A. Disch, S.L. Goddard, A.S. Brown, 2009. Spatial inhomogeneity of metals in particulate matter on ambient air filters determined by LA-ICP-MS and comparison with acid digestion ICP-MS, *Journal of Environmental Monitoring*, 11(11), 2022-2029.
20. R. Pöykiö, P. Perämäki and H. Rönkkömäki, 2003. The homogeneity of heavy metal deposition on glass fibre filters collected using a high-volume sampler in the vicinity of an opencast chrome mine complex at Kemi, Northern Finland, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 375(4), 476-481.
21. J.D. Herner, P.G. Green and M.J. Kleeman, 2006. Measuring the trace elemental composition of size-resolved airborne particles, *Environmental Science and*

- Technology, 40(6), 1925-1933.
22. US EPA, 1999. Compendium Method IO-3.1: Selection, preparation and extraction of filter material.
  23. A. Agazzi and C. Pirola, 2000. Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation, *Microchemical Journal*, 67(1-3), 337-341.
  24. M. Al-Harashsheh and S.W. Kingman, 2004. Microwave-assisted leaching — a review, *Hydrometallurgy*, 73(3-4), 189-203.
  25. EN 14902:2005. Ambient air quality. Standard method for the measurement of Pb, Cd, AS, and Ni in the PM<sub>10</sub> fraction of suspended particulate matter.
  26. I. Mori, Z. Sun, M. Ukachi, K. Nagano, C.W. McLeod, A.G. Cox, M. Nishikawa, 2008. Development and certification of the new NIES CRM 28: urban aerosols for the determination of multielements, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391(6), 1997-2003.
  27. J. Turšič, H. Radić, M. Kovačević, M. Veber, 2008. Determination of selected trace elements in airborne aerosol particles using different sample preparation, *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 59(2), 111-116.
  28. S. Lu, Q. Luan, Z. Jiao, M. Wu, Z. Li, L. Shao, F. Wang, 2007. Mineralogy of inhalable particulate matter (PM<sub>10</sub>) in the atmosphere of Beijing, China, *Water, Air, and Soil Pollution*, 186(1-4), 129-137.
  29. N.J. Pekney and C.I. Davidson, 2005. Determination of trace elements in ambient aerosol samples, *Analytica Chimica Acta*, 540(2), 269-277.
  30. K. Swami, C.D. Judd, J. Orsini, K.X. Yang, L. Husain, 2001. Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements, *Fresenius, Journal of Analytical Chemistry*, 369(1), 63-70.
  31. S. Karthikeyan, U.M. Joshi and R. Balasubramanian, 2006. Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter Evaluation of bioavailability, *Analytica Chimica Acta*, 576(1), 23-30.
  32. H.L. Ma and P.A. Tanner, 2008. Determination of chromium in airborne particulate matter by inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry, *Journal of Environmental Monitoring*, 10(10), 1217-1225.
  33. V. Sandroni, C.M.M. Smith and A. Donovan, 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis, *Talanta*, 60(4), 715-723.
  34. G. Toscano, A. Gambaro, G. Capodaglio, W.R.L. Cairns, P. Cescon, 2009. Assessment of a procedure to determine trace and major elements in atmospheric

- aerosol, *Journal of Environmental Monitoring*, 11(1), 193-199.
35. L. Lamaison, L.Y. Alleman, A. Robache, J.C. Galloo, 2009. Quantification of trace metalloids and metals in airborne particles applying dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry, *Applied Spectroscopy*, 63(1), 87-91.
  36. A. Montaser and D.W. Golightly, *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*, VCH Publishers Inc., 1992.
  37. S.C. Hsu, S.C. Liu, Y.T. Huang, S.C. Candice Lung, F. Tsai, J.Y. Tu, S.J. Kao1, 2008. A criterion for identifying Asian dust events based on Al concentration data collected from northern Taiwan between 2002 and early 2007, *Journal of geophysical research*, 113, D18306.
  38. M.L. Werner, P.S. Nico, M.A. Marcus, and C. Anastasio, 2007. Use of Micro-XANES to speciate chromium in airborne fine particles in the Sacramento valley, *Environmental Science and Technology*, 41(14), 4919-4924.
  39. N. Upadhyay, B.J. Majestic, P. Prapaipong, P. Herckes, 2009. Evaluation of polyurethane foam, polypropylene, quartz fiber, and cellulose substrates for multi-element analysis of atmospheric particulate matter by ICP-MS, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 374(1), 255-266.