

報告單位：二組/(巫月春、陳重方)

報告事項：「環境中奈米物質量測及特性分析技術開發」相關論文
4 則

說 明：

本（101）年度奈米科技計畫目標為開發前瞻性的環境奈米物質量測及特性分析技術，預計執行之工作內容包括：(1) 空氣中奈米微粒採樣及量測方法誤差之探討，篩選出最適量測技術 (2) 國內環境空氣中奈米微粒之實際採樣及量測 (3) 本土化奈米微粒粒徑分徑器適用性評估結果建立 (4) 評估建置空氣中奈米微粒之 MOUDI (Micro-orifice uniform deposit impactor) 採樣串聯雷射剝離感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP/MS)進行元素分析之可行性 (5) 評估氣膠質譜儀(AMS)技術研究環境中奈米微粒之可行性等。其重要相關技術論文 4 篇，內容摘述如下：

一、研究不同校正物質用於雷射剝離感應耦合電漿質譜儀分析濾紙上大氣顆粒之金屬含量⁽¹⁾

本文比較三種製備檢量線的方法，分別為(1)將多種元素的標準液以微量吸管吸取不同的體積量，均勻滴在醋酸酯濾紙上，(2)將有元素含量認證值之標準品(NIST 1648a)與石墨粉，以不同的比例混合壓密成錠，(3)鋪灑不同比例且經混和均勻之元素標準品及石墨粉至金屬載台上，並以黏膠固定；上述三種方法均添加 In 作為內標。研究結果顯示，第一種方法線性最佳，分析元素(As、Cd 及 Cu 等 10 項)的相關係數(R^2)均可達 0.9 以上；精密度(再現性)亦以第一種方法最佳，其相對差異小於 20%以內。另兩種方法有線性關係不佳或不穩定的現象，尤其第三種方法部分元素的測值幾乎無線性且完全無重覆的關係。

此外，比較不同製備材料之均勻度，也以第一種方法最佳，在連

續剝蝕過程中元素的含量均穩定，顯示此方法之均勻度較佳。本文也以雷射剝蝕配合第一種檢量線製備方法與傳統酸消化法，比較實際大氣懸浮粒樣本中元素的濃度，分析結果為傳統酸消化法測得的含量均高於雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀所測得的含量，其比值約為 2-6 倍，本研究推測應是剝蝕效率及標準品與實際樣本粒徑不同等因素所造成。

可能參考事項

評估建置空氣中奈米微粒之 MOUDI 採樣串聯雷射剝離感應耦合電漿質譜儀(LA-ICP/MS)進行元素分析之可行性為本計畫主要目標之一，LA-ICP-MS 一直以來都受限於缺少適當的檢量線標準品而無法進行定量分析，本研究之結論建議未來製備標準品的方法可利用仿大氣懸浮微粒以不同比例均勻沉積在濾紙上，以簡單且低成本的方法，搭配飛秒 (femtosecond) 雷射系統，降低元素的分化效應及雷射脈衝的影響，可提高雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀應用於分析大氣懸浮微粒中元素濃度的可信度。

二、具不同基質之 NIST 標準參考品與岩石玻璃樣品於雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀在高空間解析分析時造成的元素分化⁽²⁾

雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀已被廣泛應用在各類固態樣本之元素及同位素分析。但是過去常以 NIST SRM 61X 系列來作為標準品，其基質與一般的待測樣本大不相同，可能因此造成元素分化。本文的重點在以準分子雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀分析不同標準品，並評估元素分化的影響。本文以元素分化指標 (FI, Fractionation Index) 來進行比較，其計算方式為

$$FI = (I_E/I_{Ca})_{2nd} / (I_E/I_{Ca})_{1st}$$

其中 Ca 為內標， I_E 及 I_{Ca} 為待測元素與 Ca 的感度

1st 為質譜儀 1-25 秒的平均感度值

2nd為質譜儀26-50秒的平均感度值，各元素的感度均先扣除氣體感度的感度才進行計算。

進行NIST與USGS所生產的合成標準品進行比較研究，其NIST SRM610及GSE-1G在雷射孔徑160-16 μm 條件下FI的比較顯示，孔徑160-44 μm 之FI均接近於1，但孔徑小於44 μm 以下時，其FI則明顯變大；分析SRM612及GSD-1G時也有相同的結果。且USGS標準品中Li、Na、Si、Fe、K、Rb、U等元素在雷射孔徑小於44 μm 以下之FI更明顯高於NIST標準品。而SRM610為標準品，並分析SRM612、GSE-1G及GJ-1(鋯石標準樣品)在雷射孔徑60-16 μm 條件下各元素的濃度結果，顯示GSE-1G及GJ-1的元素濃度值與使用的雷射孔徑相關，即若縮小雷射孔徑(可提高空間解析)，其測得的元素濃度也會降低，但是SRM612的元素濃度在各孔徑的分析結果相對一致。本研究亦提到若要對矽酸鹽類樣品進行高空間解析(縮小雷射孔徑)的元素濃度分析，特別是Li、Na、Si、Fe、K、Rb、U等元素時，NIST SRM61X並不適合用來做標準品。

可能參考事項

雷射造成的元素分化問題，尤其是在以非相同基質之標準品分析時，本研究結果對製備檢量線的方法及LA-ICP-MS分析條件具有直接之參考價值。

三、大氣環境直接取樣的雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀方法建立⁽³⁾

本研究之重點在於發展全新的即時(online)雷射剝蝕取樣方法，以提供感應耦合電漿質譜儀分析，因為取樣是於大氣環境下進行，代表此方法不需要剝蝕室，雷射剝蝕所產生的顆粒會被直接吸入輸送管，在進入電漿之前管路中的空氣會經由氣體交換裝置交換成氬氣，因此將可更方便、快速的更換待測樣品。

可能參考事項

本文提供了在大氣環境下直接取樣供雷射剝蝕感應耦合電漿質譜儀分析的初步結果，目前已針對部分細節再進行測試及修改。也因為此方法不使用傳統封閉式的剝蝕室，因此未來分析將不需限制待測樣本的外觀及尺寸，並應用於分析大型黃金物品、珍貴古物及其他樣本，未來在針對日趨多樣不同外觀及尺寸的空氣待測樣本提供更廣泛的應用，故亦具有相當大的參考價值。

四、利用現地資料評估與氣膠化學成分具有相依性的氣膠質譜儀收集效率⁽⁴⁾

本研究 Middlebrook et al. (2011)將氣膠質譜儀測得之樣品質量濃度與利用 PILS (particle-into-liquid sampler)採樣器所測得之採樣結果進行比對，並建立一個演算法則，以評估氣膠質譜儀的收集效率。此研究針對三種氣膠微粒進行量測，分別為硫酸鹽微粒、硝酸鹽微粒及一次生質燃燒氣膠，測試地點為德州休士頓市、科羅拉多州博爾德市及阿拉斯加北部。若是氣膠含有高濃度之酸性微粒或硝酸鹽，則所計算出之氣膠質譜儀之收集效率值大於系統預設收集效率值(default CE=0.5)。未含有酸性微粒或是硝酸鹽微粒的氣膠之收集效率為 0.45。若以 0.5 之收集效率值來計算氣膠質譜儀所採集到樣品的質量濃度並與 PILS 的採樣值做比對時，兩者的採樣數據間有 81 %的數據吻合且落於 95 %信賴區間內。然而若使用此研究建立之演算法則來修正氣膠質譜儀之質量濃度時，有 92 %以上的數據吻合且落於 95 %信賴區間內。

可能參考事項

本篇文獻之研究結果顯示利用氣膠質譜儀測試含有高濃度酸性微粒、硝酸鹽微粒或高相對濕度之氣膠時，其所建立的演算法可有效的修正微粒的收集效率，使採樣結果更加準確評，對於評估應用氣膠質譜儀(AMS)技術研究環境中奈米微粒之可行性上具有相

當之參考價值。

參考資料

1. Brown, R. J.C., K. E. Jarvis, B. A. Disch and S. L. Goddard. “An Investigation of Calibration Materials for The Measurement of Metals in Ambient Particulate Matter on Filters by LA-ICP-MS.”, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1-14, iFirst, 2011.
2. Hu, Z.C., Y.S. Liu, L. Chen, L. Zhou, M. Li, K.Q. Zong, L.Y. Zhu and S. Gao.. “Contrasting Matrix Induced Elemental Fractionation in NIST SRM and Rock Glasses during Laser Ablation ICP-MS Analysis at High Spatial Resolution.”, J. Anal. At. Spectrom., 26, 425–430, 2011.
3. Robert K., K. Nishiguchi, K. Utani and D. Gunther. “Development of Direct Atmospheric Sampling for Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.”, J. Anal. At. Spectrom., 25, 142-147, 2010.
4. A. M. Middlebrook, R. Bahreini, J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna. “Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data.”, Aerosol Sci. Technol., 46, 258-271, 2011.