

空氣中懸浮微粒 (PM₁₀) 之檢測方法—手動法

中華民國 105 年 12 月 9 日環署檢字第 1050099754 號公告

自中華民國 106 年 3 月 15 日生效

NIEA A208.13C

一、方法概要

本法提供空氣中氣動粒徑小於或等於 10 微米微粒 (PM₁₀) 之 24 小時重量濃度測定方法。本測定程序為非破壞性，且取得之 PM₁₀ 樣品可再供後續之物理或化學分析之用。本法利用空氣採樣器以定流量抽引空氣經一特定形狀之採樣入口，在此採樣入口依微粒之慣性將其分選為一或多個落於 PM₁₀ 粒徑範圍內之分徑樣品。PM₁₀ 粒徑範圍內之每個分徑區段即在特定採樣期間由個別之濾紙收集。採樣入口 (Sampling inlet) 微粒分徑應確認為 PM₁₀。

在採樣前、後 (經濕度調節後) 將每張濾紙秤重，以決定所收集之 PM₁₀ 微粒淨重。採集之空氣總體積可由測得之流量及採樣時間決定，空氣中 PM₁₀ 重量濃度由所收集 PM₁₀ 粒徑範圍微粒之總重量除以採集之空氣總體積，並表示為每立方公尺中所含之微克數 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。(註 1)

二、適用範圍

重量濃度測定範圍下限由重覆測得之濾紙重量及採樣器之空氣樣品體積決定。對可自動更換濾紙之採樣器而言，本方法無重量濃度測定範圍上限；對不可自動更換濾紙之採樣器而言，重量濃度測定範圍上限係由濾紙重量負荷決定。濾紙重量負荷係指在由濾紙兩側壓力差導致之限制下，維持正常流量時濾紙所能承受之最大微粒重量。因此上限為空氣微粒粒徑分布、型式、濕度、濾紙形式及其他可能因子之複雜函數，無法明確指出其測量值。

本方法適用 24 小時較長期之採樣方法，不適用於短時間之採樣，只要採樣器是在特定流量限制下操作，所有採樣器應可以測量至 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之 24 小時 PM₁₀ 重量濃度。

三、干擾

(一) 揮發性微粒

濾紙上收集之揮發性微粒常會在運送濾紙或採樣後秤重前之濾紙儲存過程中損失。雖然上述程序有時是不可避免的，但是濾紙應在可執行的範圍內儘快秤重，以將此誤差減到最小。

(二) 人為污染

PM₁₀ 濃度測量的正誤差可能源自於氣相物質滯留於濾紙上。此類誤差包括二氧化硫及硝酸之滯留影響。二氧化硫滯留於濾紙上（其後會氧化為硫酸根）即為硫酸鹽生成污染，此現象會隨著濾紙的鹼度增加而增加。在四、(二)、4.中鹼度規格濾紙的情形下，很少或甚至不會有硫酸鹽生成污染。人為硝酸鹽生成主要來自於硝酸滯留，且在使用不同濾紙（包括玻璃纖維、聚酯纖維及石英濾紙）時均有不同程度之污染。在採樣及後續處理過程中，真實空氣微粒中的硝酸鹽損失也可能因為溶解或化學反應而發生。此現象在使用鐵氟龍（Teflon）濾紙時曾經測得，並有研究指出石英濾紙也有此現象。PM₁₀ 濃度中硝酸鹽污染誤差的量值將隨採樣地點、溫度不同而異；對大部分採樣地點而言，這些誤差皆視為可忍受範圍。

(三) 濕度

空氣濕度對樣品的效應是不可避免的。六、(三)及六、(十六)中的濾紙平衡程序即是設計來將濕度對濾材的效應減到最低。

(四) 濾紙處理

在採樣前及採樣後秤重間的過程中，必須小心處理濾紙以避免因濾紙破損或收集到的微粒自濾紙上散失所造成的誤差。使用濾紙夾或固定盒可以減少這些誤差。濾紙必須也要滿足四、(二)、3.中的整體性規格。

(五) 流量變異

採樣器操作時流量變異可能改變採樣頭的微粒分選粒徑特徵。此誤差會受到採樣期間入口流量變異以及空氣中微粒粒徑分布影響。所以需要使用流量控制設備（詳如四、(一)、3.），來將此誤差減至最小。

(六) 空氣體積計算

空氣體積計算的誤差可能來自流量誤差及（或）採樣時間測量。流量控制設備用以減少空氣體積計算的誤差；此外必須使用計時器（詳如四、(一)、5.），將採樣時間測量的誤差減至最小。

四、設備與材料

(一) PM₁₀ 採樣器

1. 本採樣器須符合以下規格：
 - (1) 將空氣樣品吸引進入採樣口，並以均勻之表面風速通過收集微粒濾紙。
 - (2) 將濾紙平放並密封於一個水平位置上，使樣品氣流垂直向下流過濾紙及濾紙固定器。
 - (3) 使濾紙可以方便地安裝及拆卸。
 - (4) 保護濾紙及樣品不受雨水淋濕，並防止採集到昆蟲及其他植物之碎葉片。
 - (5) 將可能造成流經濾紙空氣體積誤差之空氣洩漏量減到最小（洩漏率不得大於 4%）。
 - (6) 採樣器排出口須與採樣頭保持足夠距離，以避免吸入排氣氣流。
 - (7) 避免採集到置放採樣器地面上之灰塵。
2. 採樣器的空氣入口在以特定流速範圍操作時，可以達到與規範相符的微粒粒徑分徑效能。採樣頭應不易受風向影響，上述需求（不受風向影響）可藉由採用與垂直軸呈對稱的圓環形採樣入口達成。
3. 在特定電壓及濾紙壓損的變異量內，採樣器應有流量控制裝置，維持採樣器之流量。
4. 採樣器應能提供在採樣期間的總流量。建議（非必須）方式為採用連續式流量記錄器，高量採樣器流量測定設備的準確度應±5%以內，另較小流量測定設備的準確度應在±2%以內。
5. 應採用可以啟動及關閉採樣器的計時／控制設備，以將採樣器採集時間控制於 24 小時內（即 1,440 分鐘）。同時需使用準確度為±15 分鐘之計時器來測量採樣時間。如果採樣時間是經由準確度為±15 分鐘之記錄器完成，那對於連續流量之採樣器而言，此計時器可為選用裝置。
6. 採樣器應具備操作或使用手冊，其中必須包括詳細的採樣器校正、操作及維護說明。

(二) 濾紙

1. 濾材

市售濾材種類繁多，並無所謂萬用或通用之濾材，在各方面適合所有採樣器。使用者需依據採樣目的決定不同濾材性質的相對重要性（例如：價格、使用便利性、物理及化學性質等），從可接受的濾紙中加以選擇。此外，某些濾紙可能不適用於某些採樣器，尤其是在高粒狀物負荷（高重量濃度）之情形下，因為高阻抗將超過採樣器流量控制設備之負荷極限。然而，裝置有自動濾紙更換設備的採樣器就可以使用這類濾紙。以下提供的規格是確保可接受 PM₁₀ 重量濃度結果之最低需求。其他濾材評估準則由個別採樣及分析目標而個別加以考慮。

2. 收集效率

以 0.3 μm 的苯二甲酸二辛酯（DOP）微粒測試，在採樣器正常操作之表面風速下，其收集效率測量結果須 ≥ 99 %。

3. 整體性

須達 ± 5 μg/m³（以採樣器 24 小時空氣採樣量為準）。整體性是以隨機測試濾紙樣品初重、末重差值之平均估算，以 PM₁₀ 濃度表示。濾紙秤重及處理應以實際或模擬採樣狀況為之，但不使空氣樣品流經濾紙（即濾紙空白）。測試程序至少必須包括濾紙初始平衡及秤重、裝置於未啟動（Inoperative）採樣器、自採樣器移除、及最終平衡及秤重。

4. 鹼度

在室內溫度與濕度條件下乾淨環境（無酸性氣體污染）中，儲存濾紙至少兩個月，所測得的鹼度須小於 25 毫當量/每克濾紙。

(三) 流量校正設備（Flow rate transfer standard）：

流量校正設備必須適合採樣器操作流量，且必須以可追溯至國家或國際標準之一級流量或體積標準加以校正。高量採樣器須使用小孔流量校正器（Orifice Calibrator）進行校正，每季作多點校正，多點校正之回歸線性相關係數應大於 0.995，每次現場使用時須進行單點校正（單點校正流量須配合 PM₁₀ 操作流量進行），較小流量的採樣器則以濕式流量計或皂泡式流量計或文氏管流量計或活塞式流量計進行校正。

(四) 濾紙調理環境

1. 溫度範圍：15 至 30°C。
2. 溫度控制： $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。
3. 濕度範圍：相對濕度 20% 至 45%。
4. 濕度控制：相對濕度 $\pm 5\%$ 。
5. 分析天平：分析天平必須適合秤重採樣器所需要型式及大小的濾紙。需要的測值範圍及靈敏度視濾紙盤重及重量負荷而定。一般而言，高量採樣器所需要的天平靈敏度為 0.1 mg。較小流量的採樣器將需要更靈敏的天平。

五、試劑 (略)

六、採樣與保存

- (一) 此處提供的一般程序假設採樣器流量校正是基於空氣環境狀況 (Q_a)，並用以說明 PM₁₀ 採樣器操作的步驟。
- (二) 檢查每張濾紙是否有小孔、微粒沈積及其他缺陷，並建立濾紙資料檔，將每一張濾紙指定一個編號。
- (三) 在溫濕調節環境 (詳四、(四)) 中，將每張濾紙至少平衡 24 小時。
- (四) 在平衡之後，將每張濾紙秤重並依濾紙編號，稱重後置回四、(四) 溫濕調節環境，相隔 4 小時二次之稱重值必須相差在 ± 1.0 mg 以內，記錄採樣前的濾紙重。
- (五) 可先將校正或暖機用濾紙裝到採樣器上。
- (六) 打開採樣器電源並讓採樣器暖機。記錄流量顯示器的讀值，並記錄大氣溫度及大氣壓力，同時決定採樣器流量 (實際 m^3/min)。如果需要某天或每天的溫度和大氣壓力，可以在採樣站測量溫度和大氣壓力，或是從距離最近的氣象站取得資料。取自機場的空氣壓力讀值必須是該站壓力，而不需修正為海平面壓力，可能的話只需要依採樣站和機場的高程差修正其壓力值。
- (七) 如果流速落於原製造廠指定的可接受範圍之外，檢查是否有洩漏，如果需要的話，調整流量到指定值並關閉採樣器，取下校

正或暖機用濾紙。

- (八) 裝置已稱重之採樣濾紙到採樣器上，設定定時器於適當之開啟及關閉時間，同時予以歸零或記錄初始時刻讀值。
- (九) 記錄採樣樣品相關資訊（如：測站位置或樣品編號、採樣日期、濾紙編號、及採樣器型號及序號）。
- (十) 採樣時間為 24 小時，詳細記錄採樣開始與結束時間至“分鐘”。
- (十一) 依採樣器原製造商提供之指引手冊，決定並記錄採樣期間之平均流量 (Q_a)，單位為實際 m^3/min ，同時記錄計時器上之最後讀值，記錄採樣期間的平均大氣溫度及大氣壓力。
- (十二) 小心地自採樣器取下濾紙，只能接觸濾紙外側邊緣處。
- (十三) 將濾紙置於保護性濾紙夾或容器內（例如：Petri dish、Glassine envelope、或 Manila folder）。
- (十四) 記錄其他因子，諸如：天氣狀況、建築活動、火災、或沙塵暴等，這些資訊必須保留於相關記錄上。
- (十五) 儘速將樣品濾紙運送到已調理環境內，使其溫濕度平衡，以供接續濾紙秤重。
- (十六) 在調理環境中，以與採樣前調理相同溫度及濕度將濾紙平衡至少 24 小時（詳見六、（三））。
- (十七) 在濾紙達平衡後，立刻將濾紙秤重，稱重後置回四、（四）溫濕調節環境，相隔 4 小時二次之稱重值必須相差在 ± 1.0 mg 以內，記錄濾紙重量及編號。

七、步驟（略）

八、結果處理

- (一) 總抽取空氣體積可依下式計算：

$$V = Q_a \times t$$

V ：總抽取空氣體積量， m^3 。

Q_a ：平均流量， m^3/min 。

$$Q_a = (Q_s + Q_e) / 2$$

Q_s ：開始之流量， m^3/min 。

Q_e ：終了時之流量， m^3/min 。

t ：採樣時間，分鐘。

(二) PM_{10} 濃度可依下式計算 (註 2)：

$$PM_{10} = (W_f - W_i) \times 10^6 / V$$

PM_{10} ： PM_{10} 重量濃度， $\mu g/m^3$ 。

W_f, W_i ：收集 PM_{10} 微粒濾紙之末重及初重， g 。

10^6 ：將 g 換算為 μg 。

九、品質管制

(一) 校正

1. 一般需求

- (1) 採樣器流量測量設備之校正是用以建立二級流量量測方式，並可追溯到一級流量標準。應以一級流量或體積標準件校正本採樣器之流量校正設備，再利用此流量校正設備校正或確認採樣器流量設備的準確度。
- (2) 微粒粒徑的慣性篩選需要在採樣器空氣入口系統中維持固定的空氣流量。因此，流經採樣頭的流量必須在整個採樣期間維持於原製造商所設定的設計流量範圍。在現場實際的溫度及壓力下測得的真實體積流量須調校至設計流量。

2. 流量校正程序 (Flow rate calibration procedure)

- (1) PM_{10} 採樣器運用多種不同型式的流量控制和流量測量設備，而用於流量校正或確認的程序將視所採用的流量控制及流量測量設備而定。一般以可符合九、(一)、1.節中要求的實際體積流率 (Q_a) 進行校正。
- (2) 以可追溯至國家或國際標準之一級流量或體積標準件來校正流量校正設備，在已知溫度及壓力的環境下，建立一個可追

溯至一級標準的校正關係（如：一個方程式或一組曲線），同時需定期再校正此流量校正設備。

- (3) 卸除採樣頭並將流量校正設備連接到採樣器上，以流量校正設備準確地量測採樣器流速，同時需確定流量校正設備和採樣器間沒有漏氣現象。
 - (4) 在採樣頭（入口）可接受的流量範圍內，適當調整至少三種不同的流量（實際 m^3/min ），得到或驗證流量（實際 m^3/min ）與採樣器流量指示器間的關係，記錄現場大氣溫度與壓力。對某些流量校正設備，可能需要做大氣溫度的壓力校正。當需要進行此修正時，最好進行個別或每日修正。然而，採樣地點的季平均溫度及季平均大氣壓力可以納入採樣器流量校正，以避免每天之流量修正。
 - (5) 在校正後，確認採樣器在裝妥濾紙的情形下，以設定流量（實際 m^3/min ）操作。
 - (6) 更換採樣頭時，均須依據不同採樣頭之流量設定值，進行流量校正。
- (二) 採樣器維護：採樣器應嚴格依照採樣器原製造商之維護手冊中指定的步驟加以維護。

(三) 品質保證

1. 現場部分：

- (1) 採樣器：採樣器需完整、外觀無損壞、儀器型號確認為 PM_{10} 採樣頭，如無法滿足需求，則不得使用該採樣器。
- (2) 溫度計：測定範圍為 0 至 50°C ，準確至 1°C 。此溫度計測值與標準溫度計，測值差異應在 2°C 以內。
- (3) 壓力計：測定範圍為 500 至 800 mmHg，準確至 1 mmHg。此壓力計測值與標準壓力計測值之差異應在 2.5 mmHg 以內。
- (4) 小孔流量校正器：可測定高量 PM_{10} 採樣器之實際流量，此流量校正器應每年定期以羅斯德錶（Rootsmeter）校正流量，校正之回歸線性相關係數應大於 0.999。（高流量採樣適用）。
- (5) 濕式氣體流量計或皂泡式流量計或文氏管流量計或活塞式流量計：流量計適用範圍須涵蓋較低流量 PM_{10} 採樣器之實際流

量，此流量計應每年定期與標準流量計比對，測值差異應在±1%以內。（低流量採樣適用）

2. 實驗室部分：

- (1) 濾紙：符合四、（二）中規定之濾紙，不符合要求者則捨棄。
- (2) 濾紙操作設備：無破損情形，不符合要求者則捨棄。
- (3) 實驗室設備及儀器：
 - a. 溫度計：用以測定實驗室內溫度，其測定範圍至少為 10 至 30°C，準確至 1°C。此溫度計測值與標準溫度計測值差異應在 2°C 以內。實驗室內之溫度應每日記錄。
 - b. 天平：使用者於每次稱量前執行零點檢查，每個月以經校正之標準砝碼執行刻度校正，每六個月以經校正之標準砝碼執行重複校正。
 - c. 參考砝碼質量校正：參考砝碼應定期送校（校正頻率最初使用後三年，以後每六年校正一次），以確認有否因砝碼使用過久或污染而造成誤差。
 - d. 工作砝碼質量校正：工作砝碼應定期校正，以可追溯至國家或國際標準之參考砝碼為校正標準件，校正頻率三年一次，可允許誤差計算：

誤差 (C) = |參考砝碼之重覆性十次秤重平均值 (A) - 工作砝碼之重覆性十次秤重平均值 (B)|，100 g 工作砝碼質量校正可允許誤差不得超過 0.5 mg。

十、精密度與準確度（略）

十一、參考資料

- (一) Dunwoody, C.L., Rapid Nitrate Loss From PM₁₀ Filters. J. Air Pollut. Control Assoc., 36:817, 1986.
- (二) Harrell, R.M. Measuring the Alkalinity of Hi-Vol Air Filters. EMSL/RTP-SOP-QAD-534, October 1985.
- (三) U.S. EPA. "Method for The Determination of Particulate Matter as PM₁₀ in the Atmosphere", 40 CFR Part 50-Reference App. M, 1999.

註 1：對於在溫度及壓力明顯偏離正常狀態下採集之樣品而言（尤其是在高海拔地區），濃度有時會和真實濃度有顯著的差異（達每標準立方公尺數個微克）。雖然一般並不需要加以修正，但必要時可利用採樣期間之大氣平均溫度及壓力，修正採樣之空氣體積以計算真實之 PM₁₀ 濃度，公式如後： $Q_{T_2, P_2} = Q_{T_1, P_1} (P_1/P_2) (T_2/T_1)$ 。

註 2：注意：如果採樣器中有採集 PM₁₀ 中多於一個粒徑範圍的微粒，則以每張收集濾紙所採得微粒淨重 $[\Sigma (W_f - W_i)]$ 加總計算 PM₁₀ 重量濃度。