

...

大氣中微粒及氣態氟化物之標準測試方法

—以塗覆有碳酸氫鈉之玻璃管及微粒濾紙來分離及收集

中華民國86年1月15日（85）環署檢字77404號公告
NIEA A431.10C

...

一、方法概要

空氣中氣態氟化物與硼矽玻璃管（註1）內壁塗覆之碳酸氫鈉反應，而微粒氟化物則收集於濾紙上。玻璃管上所收集之氟化物以水或緩衝劑沖提後分析之；而濾紙所採集之氟化物則以酸溶出後進行分析之。其分析結果不論氣態或微粒氟化物，皆以 0°C，101.3 kPa 下之 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示。

二、適用範圍

以表面覆有碳酸氫鈉之玻璃管與薄膜濾紙來分離及收集大氣中氣態及微粒氟化物，其中氣態氟化物與碳酸氫鈉反應，而微粒氟化物則以濾紙收集之。此法適用於採樣時間 12 小時，在採樣流率為 15 L/min，可收集 1 至 500 μg 或 0.1 至 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之氣態氟化物。採樣時間可調整，以使收集之氟化物落入上述範圍。此測試方法之實際偵測極限視分析方法靈敏度與採集管配製及分析所用試劑之純度而定。一般以每月算術平均空白值之二倍標準偏差為方法偵測極限。因此，任何大於空白但小於方法偵測極限之測值，皆須視為“空白值”。

三、干擾

- （一）某些酸性氣膠或氣體，可能中和或酸化碳酸氫鈉，而阻礙氣態 氟化物的收集。由水萃取液中鹼含量的減少可顯示這種干擾之存在。
- （二）大量的鋁或其它金屬或磷酸鹽之存在，將會干擾以光度計測定或電位測定法的分析。這問題存在於任何收集氟化物之方法。

四、設備

- （一）玻璃管：1200 mm 長、內徑 7 mm 之硼矽玻璃管，內壁塗覆碳酸氫鈉。
- （二）濾紙及濾紙固定架：將玻璃管直接連接至濾紙固定架後，用濾紙來收集微粒氟化物(圖一)。
- （三）採樣系統
 - 1.由玻璃管、濾紙及採樣泵浦所組成之系統，須有 15 L/min 之抽氣速率，並可計量採樣體積。可參考大氣中微粒及水溶性氣態氟化物之標準測試方法(以濾紙和吸收瓶收集及分離)之採樣裝置。
 - 2.系統須配備氣體壓力及溫度顯示，以利將採樣體積校正至標準狀況下(101.3 kPa，0°C)。
 - 3.組合採樣系統之樣品入口須離地 4~6 公尺，且有一遮雨架，但此架須不影響微粒氟化物的採樣。
- （四）30 瓦之燈泡或錐形加熱器：加熱採樣氣體，使不發生冷凝現象。

(五) 採樣裝置圖：圖二為採樣系統簡圖，其他可符合各部分功能之替代系統皆可使用。

(六) 塗覆碳酸氫鈉準則

1. 在整個玻璃管之塗覆應目視均勻。
2. 塗覆中須注意結晶及局部大量的沈積，否則易造成剝落及收集微粒氟化物。
3. 塗覆中所導入之氟化物(從使用之試劑或其它來源)須小於 $1 \mu\text{g}$ 。
4. 完成塗覆之玻璃管於使用前須密封，管蓋應以試劑水充分清洗之。
5. 每月之空白值為以塗覆完成並密封之玻璃管帶至採樣現場，完成採樣系統組裝但不採樣，再帶回實驗室進行分析之採樣空白。

五、試劑

- (一) 試劑純度：所有試劑皆應符合美國化學學會(ACS)分析級之規格。
- (二) 試劑水：採樣及分析程序中使用的試劑水須經特殊的離子選擇電極測定或經濃縮以光度分析法確定其氟含量低於 $0.005 \mu\text{g/mL}$ 。
- (三) 清洗玻璃管之清潔劑，須用低氟及磷化物之清潔劑。
- (四) 氫氧化鉀溶液(10%)：溶解 100 g 之氫氧化鉀於甲醇中，再以甲醇稀釋至 1 L。
- (五) 碳酸氫鈉溶液(5%)：溶解 50 g 之碳酸氫鈉於試劑水中，再以甲醇稀釋至 1 L。
- (六) 氫氧化鈉溶液 (1.0 N)：以 250 mL 試劑水溶解 40 g 的氫氧化鈉在 1 L 量瓶中，混合均勻，冷卻後再以試劑水稀釋至 1000 mL。
- (七) 氫氧化鈉溶液 (5 N)：以 250 mL 試劑水溶解 200 g 的氫氧化鈉在 1 L 量瓶中，混合均勻，冷卻後再以試劑水稀釋至 1000 mL。
- (八) 硫酸 (1 N)：將 28 mL 之濃硫酸(比重 1.84)加入內含 250mL 試劑水之 1000 mL 量瓶中，混合均勻，冷卻後再稀釋至 1000 mL。
- (九) 總離子強度調整緩衝液(TISAB)：加 57 mL 冰醋酸、58g 氯化鈉及 4g 的 CDTA((1,2-cyclohexyl-enedinitrilo)tetraacetic acid)至 500 mL 的試劑水中，攪拌並緩慢加入 5N 氫氧化鈉直到溶液 pH 值介於 5.0 和 5.5 之間，冷卻後再稀釋至 1 L。
- (十) TISAB(1+1)：以等量之試劑水稀釋總離子強度調整緩衝液。
- (十一) 潤溼劑：5% 碳酸氫鈉溶液用於潤溼管壁。
- (十二) 茜素氟藍-鑷試劑：照下列順序配製 1 L 之茜素氟藍-鑷試劑：300 mL 醋酸緩衝液，244 mL 試劑水，300 mL 丙酮，100 mL 異丁醇，36 mL 茜素氟藍，20 mL 六水合硝酸鑷及 40 滴之 Brij 35。使用前於真空中放置 10 分鐘以除去溶解之空氣。未使用完之工作試劑在 4°C 下至少可保存 7 天。

六、採樣與保存

(一) 採樣

1. 採樣期間為 12 小時，包括白天及晚上，以收集適量之氟化物，準確量測其濃度。
2. 採樣時應以校正過之臨界銳孔流量計或其他適當之設備，來控制樣品流率於 15 L/min (圖三)。
 - (1) 用總量氣體流量計來記錄總採樣體積。
 - (2) 採樣開始及結束時應記錄儀錶之壓力差及溫度。
3. 採樣結束後，玻璃管及過濾器組合皆需封蓋，攜回實驗室進行分析。
4. 分析前，採樣組合需密封儲存於乾淨、無氟之處。

七、步驟

(一) 塗覆硼矽玻璃管

- 1.依序以清潔劑、氫氧化鉀甲醇溶液及試劑水清洗玻璃管。
- 2.清洗後，玻璃管仍是濕的狀態下，以 5% 碳酸氫鈉溶液潤溼管壁。
- 3.待玻璃管排乾水分約 10 秒，垂直吊起此玻璃管並快速用乾熱且不含氟之空氣，由上向下吹氣使之乾燥。
- 4.提供不含氟化物之乾熱空氣，將空氣經過 4~8 mesh 之蘇打石灰捕集管後，然後再通過以小型瓦斯燈或加熱帶加熱之 1200 mm 長螺旋銅管。為使乾燥步驟簡單化，將熱空氣流過終端有數個出口之歧管而排出。此系統之流率為 3 L/min，且應在 1 分鐘內完成乾燥。
- 5.烘乾玻璃管後，以乾淨的塑膠塞密封玻璃管，貯存於清潔之區域直到使用為止。

(二) 濾紙的準備

- 1.在實驗室內組合濾紙及其固定架，如不立刻使用，應密封之。
- 2.在攜至採樣地點前，組合玻璃管及濾紙固定架，但末端仍需密封直至設置於採樣地點後才可打開。

(三) 氟化物分析樣品之準備

- 1.實驗室分析工作之環境，須無氟化物污染。

(1) 分離玻璃管及濾紙匣。

- 2.玻璃管氟化物分析之準備

(1) 電位分析

- 1-玻璃管垂直放置，底端密封，滴入 5.0 mL (1+1) TISAB 緩衝劑。
- 2-緩慢攪動玻璃管以潤溼整支管之內壁，將溶液倒入乾淨之聚乙烯(或聚丙烯或四氟乙烯－氟碳化合物)燒杯中。
- 3-依大氣中氟化物含量之標準測試方法(手動標準程序)中電位測定法分析。直接插入特定離子電極於管中並攪拌之以測定其氟含量，自電位計中讀取其結果，再利用檢量線將其轉換成每 mL 溶液中氟離子之 μg 數。

(2) 半自動分析

- 1-玻璃管垂直放置，底端封閉，滴入 5 mL 之試劑水。
- 2-緩慢搖動玻璃管以潤溼整支管內壁表面，再將溶液倒入 8.5 mL 之樣品瓶。
- 3-依大氣中氟化物含量之標準測試方法(半自動方法)進行分析。自大氣樣品中蒸餾出氟化氫，將蒸餾液和茜素氟藍硝酸鑰試劑進行連珠離子選擇電極測定之。

- 3.微粒濾紙氟化物分析之準備

(1) 電位分析

將微粒濾紙放入乾淨之 15×150 mm 試管。加入 5 mL 之 1N 硫酸溶液，並用漩渦混合器混合數秒鐘，再靜置 5 分鐘。加 5 mL 之 1 N 氫氧化鈉溶液及 10.0 mL 之 TISAB 緩衝劑，緩慢倒入 50 mL 之聚乙烯(或聚丙烯或四氟乙烯－氟碳化合物)材質燒杯中，以等體積之 TISAB 緩衝劑稀釋。

以電位法分析氟化物，可參照大氣中氟化物含量之標準測試方法(手動標準程序)。

(2) 半自動分析

將微粒濾紙置入乾淨試管中，加入 5 mL 1 N 硫酸溶液，並用漩渦混合器混合數秒鐘再靜置 5 分鐘。將溶液濾至 8.5 mL 樣品瓶內。以半自動分析氟化物，可參照大氣中氟化物含量之標準測試方法(半自動方法)。以 1 N 硫酸溶液作為標準品。

八、結果處理

(一) 將採樣體積換算在標準狀況下之體積，0°C，101.3 kPa，可參照大氣中氟化物含量之標準測試方法(半自動方法)。

(二) 計算大氣中氟化物濃度

$$\text{氟化物濃度, } \mu\text{g/m}^3 = \frac{(A - B)}{C}$$

其中：

A：樣品中氟化物之質量， μg

B：空白樣品中氟化物之質量， μg

C：氣體樣品於 0°C，101.3 kPa 下之體積， m^3

九、品質管制

空白分析：每批次樣品需準備一空白樣品，空白分析值應小於方法偵測極限之二倍。

十、精密度與準確度

(一) 精密度：於 0.5 至 3.3 $\mu\text{g/m}^3$ 濃度範圍之氟化物重覆分析，其平均值平方根差為 0.051 $\mu\text{g/m}^3$ 。

(二) 準確度：已知量之氣態氟化氫，當氟含量為 40 μg ，且採樣時間為 15 至 120 分鐘，其回收率高達 95 %。在現場採樣狀況下，資料尚不足建立微粒氟化物之回收率。

十一.參考資料

(一) ASTM, Annual Book of ASTM Standard, D3268-91.

(二) ASTM, Annual Book of ASTM Standard, D1193.

(三) ASTM, Annual Book of ASTM Standard, D1356.

(四) ASTM, Annual Book of ASTM Standard, D1357.

(五) ASTM, Annual Book of ASTM Standard, D3266.

(六) ASTM, Annual Book of ASTM Standard, D3267.

(七) ASTM, Annual Book of ASTM Standard, D3269.

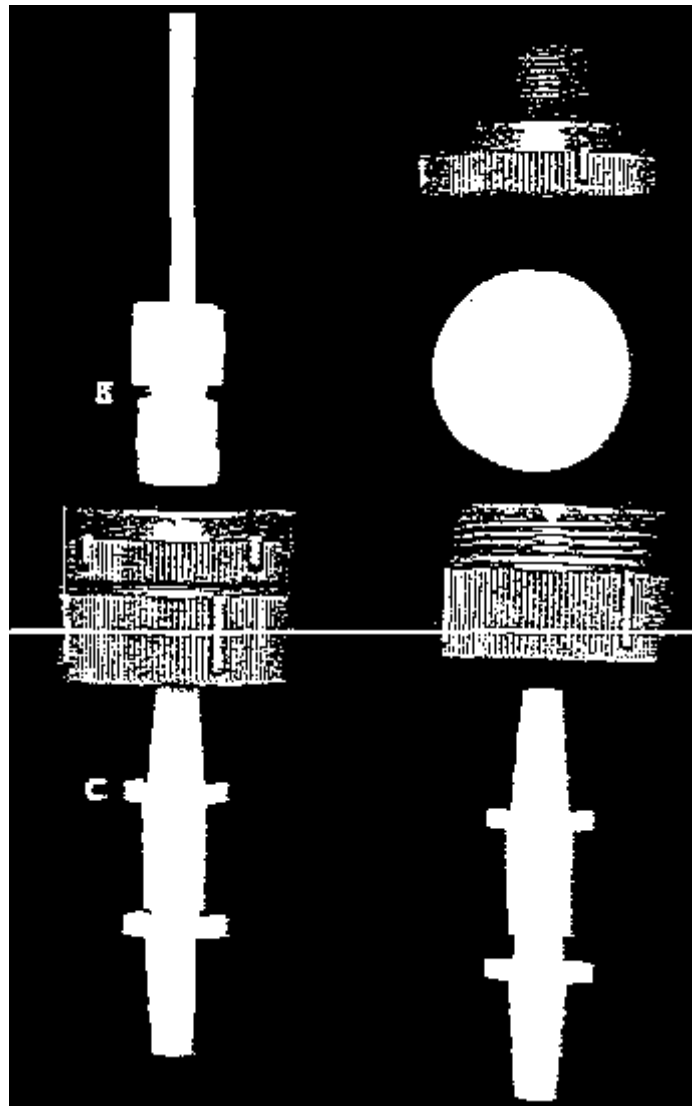
(八) ASTM, Annual Book of ASTM Standard, D3270.

(九) Mandl, R. H.; Weinstein, L. H.; Weiskopf, G. J.; and Major, J. L., "The Separation and Collection of Gaseous and Particulate Fluorides", Paper CP-25A, 2nd International Clean air Congress, Washington, DC, Dec. 6 to 11, 1970.

(十) Weinstein, L. H., and Mandl, R. H., "The Separation and Collection of Gaseous and Particulate fluorides", VDI Berichte Nr. 164, 1971, pp.53-63.

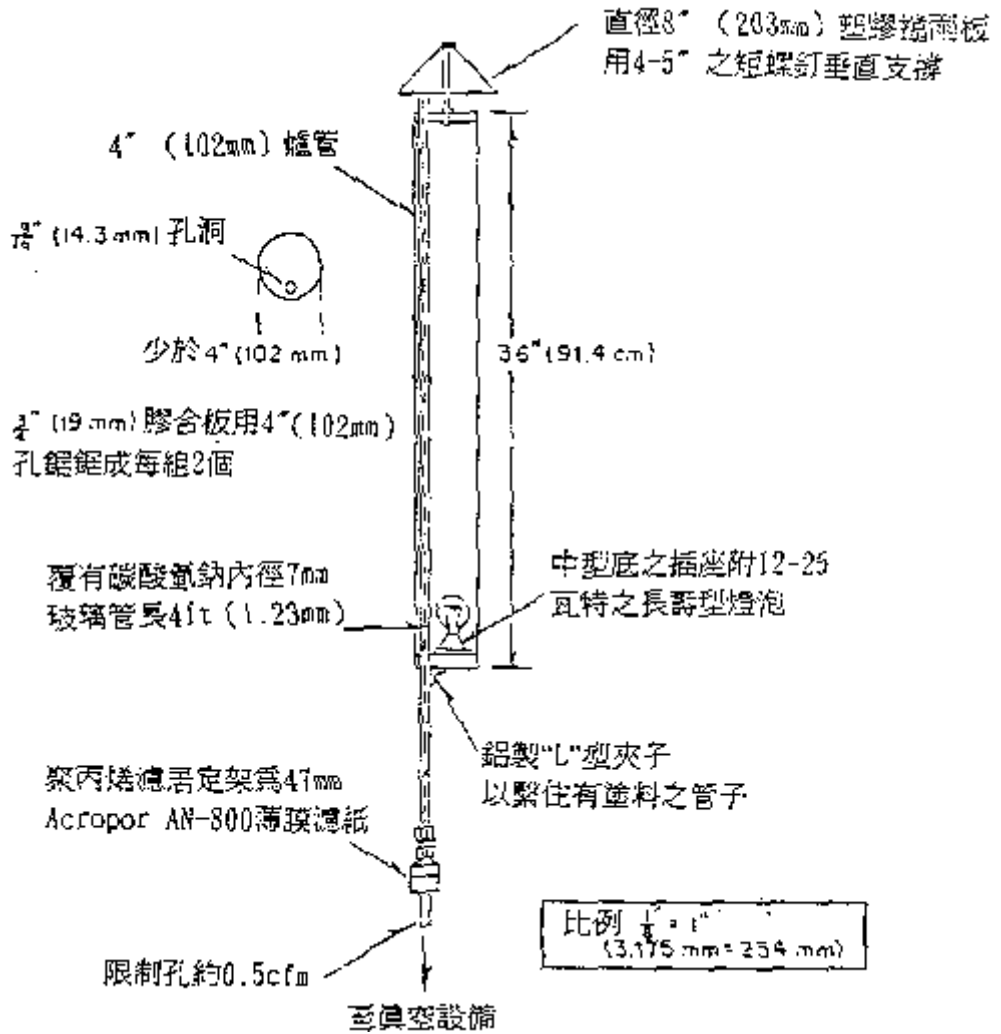
- (十一) Pack, M. R., et al., "Determination of Gaseous and Particulate Inorganic fluorides in the Atmosphere", Symposium on Air Pollution Control, ASTM STP 281, ASTM, 1959.
- (十二) Stern, A. C., ed., Air Pollution, Volume II, Analysis, Monitoring, and Surveying, Academic Press, New York, NY, 2nd ed., 1968, p.70.
- (十三) Lodge, James P., Jr., ed., "Methods of Air Sampling and Analysis", Intersociety Committee, Lewis Publishers, Inc., 3rd ed. 1989, pp.347-351.

註1：一些微粒氟化物可能於採樣過程中被收集於管壁上。如要評估此過程所產生之漏失，可參考大氣中微粒及酸性氣態氟化物之自動分離及收集之標準測試方法(雙紙帶採樣器方法)或大氣中微粒及水溶性氣態氟化物之標準測試方法(以濾紙和吸收瓶收集及分離)。前二種方法敘明微粒金屬鹽類，例如鋁、鐵、鈣、鎂、或稀土類元素等，均可能與預過濾紙上之部分或全部酸性氟化物反應。而本方法在濾紙收集微粒之前，氣態氟化物已先被吸收劑收集。

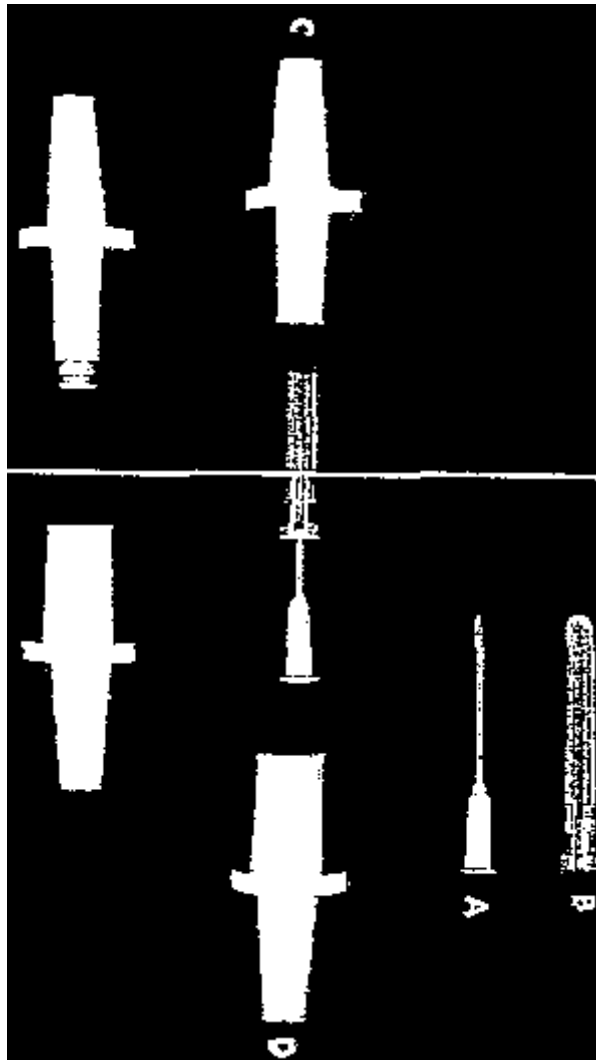


圖一過濾器組合及臨界銳孔中覆有重碳酸鹽之管(7mm.ID)連接之情形

(A) 聚丙烯濾紙固定匣 (B) 塑膠母螺釘 (C) 臨界銳孔



圖二 塗覆有碳酸氫鈉並附有簡單加熱裝置之玻璃管



圖三 “快速拆卸” 及可拋棄式皮下注射針為臨界銳孔之詳細構造

- (A) 拋棄式針頭
- (B) 針鞘
- (C) 快速拆卸之公接頭
- (D) 快速拆卸之母接頭