

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

中華民國86年1月8日(85)環署檢字72578號公告
NIEA A430.10C

一、方法概要

氣體樣品通過空氣入口管，首先通過經酸處理過之前置濾紙以吸附微粒狀氟化物，再通過吸收瓶以去除水溶性之氟化物。採樣結束後，從採樣系統中取出前過濾紙及吸收瓶溶液，帶至分析實驗室，以電位測定或光度計法分析之。

二、適用範圍

- (一) 本測試方法乃利用化學處理之濾紙和吸收瓶收集並分離大氣中微粒狀及水溶性氣態氟化物之標準程序。採樣速率可從 30 L/min 至 15 L/min，而採樣時間之長短依大氣中氟化物濃度而定。此法不能應用在非水溶性氣態之氟化物。
- (二) 本方法之限制：
 1. 雖然經酸處理過之中等滯留性前置濾紙，能讓氟化氫通過，但微粒無法通過，除非粒徑小於 $1\ \mu\text{m}$ 。因此，較小的微粒也許可通過濾紙後被收集於或通過吸收瓶。
 2. 本方法利用酸處理過之前置濾紙時，建議最大之樣品採集量為 $12\ \text{m}^3$ ，才能更有效地減少因懸浮微粒所造成阻塞。

三、干擾

- (一) 微粒金屬鹽類，如鋁、鐵、鈣、鎂或稀土類元素，也許會與前過濾紙上之水溶性氣態氟化物起反應，將部分或全部的水溶性氣態氟化物除去。若有足以產生干擾之上述微粒金屬鹽存在時，建議採用大氣中微粒及氣態氟化物標準測試方法(以塗覆有碳酸氫鈉之玻璃管與微粒濾紙來分離及收集)，因為氣態氟化物會與碳酸氫鈉反應，而微粒氟化物會被濾紙收集。
- (二) 鋁或其它金屬或磷酸鹽類存在時，將會干擾以光度或電位法之分析。

四、設備

- (一) 標準吸收瓶，具有採樣 3 小時以上之容量。當開始採樣時，吸收瓶須裝有 75 至 150 mL 的試劑水。
- (二) 改良式吸收瓶，Smith-Greenburg (圖一)。採樣時間從 3 小時至 72 小時 (註 1)。
- (三) 水位控制裝置，用在長時間採樣組裝(圖三)。
 1. 水位感應器。
 2. 控制閥，以啟動電磁閥 (solenoid-activated)。
 3. 貯水槽，備有內含鹼性試劑之保護管，以防氟化物之污染。
- (四) 採樣裝置(圖一,二和三 有詳細的尺寸及說明)。

- 1.採樣管，1225-mm 長，使用不與採樣氣體起任何變化之材質製。(註2)。
- 2.濾紙固定器，不銹鋼或聚丙烯材質，裝上已預先酸處理過的濾紙(註3)。
- 3.水銀壓力計，用來測定採樣管線之壓力。校正過之真空計亦適用。
- 4.乾式流量計或濕式流量計，量測採樣總體積。
- 5.溫度計，感測樣品氣體之溫度。ASTM 溫度計 33 C 型號可適用。
- 6.控制閥，調整通過乾式流量計之樣品流率。
- 7.真空泵，能處理 30 L/min 採樣速率，在受限於採樣場址之環境條件下，能長時間的連續操作。

注意：所有採樣裝置必須是乾淨無污染的。先以含低氟及低磷之清潔劑清洗，再以水清洗之。

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經離子選擇電極測定或經濃縮後以光度分析法來確定其氟含量須低於 0.005 $\mu\text{g/mL}$ 。
- (三) 檸檬酸酒精溶液(0.1 N)：溶解 4.203 g 的檸檬酸單水合物於 200 mL 的 95% 乙醇中。
- (四) 以化學方法處理過之濾紙。
- (五) 氫氧化鈉溶液(5.0 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標線。
- (六) 氫氧化鈉(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標線。
- (七) 硫酸(1.0 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，冷卻後再稀釋至標線。
- (八) 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)tetra-acetic acid)至 500 mL 的試劑水中，攪拌並緩慢加入 5 N 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。
- (九) TISAB(1+1)：以等量之試劑水稀釋總離子強度調整緩衝液。
- (十) 茜素氟藍-鏷試劑：照下列順序配製 1 L 之茜素藍-鏷試劑：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 六水合硝酸鏷及 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) 濾紙處理
 - 1.將中等滯留性濾紙(註4)浸入檸檬酸酒精溶液(0.1 N)並放置在紅外光下乾燥。乾燥後至使用前，需保存在密封的容器內以防止污染。
- (二) 採樣
 - 1.系統洩漏測試：
 - (1) 將所需體積之試劑水注入吸收瓶內，於採樣時使用。
 - (2) 打開真空泵，調整真空度至稍高於預定採樣速率所需之值(註5)。
 - 2.在採樣期間，採樣前及採樣後需記錄採樣時間、真空度及流量讀值，記錄採樣期間氣壓計之壓力和周界溫度。

3. 每一個樣品需準備一個現場空白(註6)。
4. 採樣結束後，將濾紙和吸收瓶置入適當的容器，運送至實驗室分析。

七、步驟

氟分析之樣品準備：

- (一) 在無氟污染之環境下執行分析工作。
- (二) 準備氟分析之吸收瓶溶液。
 1. 以稱重法量測已歸零之吸收瓶內液體體積或倒入已歸零聚乙烯塑膠瓶稱其重量，記錄液體重量。充分混合均勻。
 2. 電位分析：(註 7 和 8)。
 - (1). 取 10.0 mL 之樣品至乾淨聚乙烯(或聚丙烯或四氟乙烯-氟碳化合物)之燒杯，並以等量的 TISAB 緩衝液稀釋之。
 - (2). 依大氣中氟化物含量之標準測試方法(手動標準程序)：電位測定法分析之。直接插入氟離子選擇電極於管中並攪拌之以測定其氟含量，自電壓計中讀取其結果，再利用檢量曲線將其轉換成每 mL 溶液中氟離子之 μg 數。
 3. 半自動分析：
 - (1). 將樣品移至一 8.5 mL 樣品杯內。
 - (2). 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。自樣品中蒸餾出氟化氫，將蒸餾液和茜素氟藍硝酸鑷試劑進行連續反應，形成藍色化合物後，在波長 624 nm 下以光度計測定，或以氟離子選擇電極測定之。
- (三) 分析以濾紙收集微粒狀中氟化物之準備。
 1. 電位分析法：
 - (1). 將濾紙放入乾淨之聚乙烯(或聚丙烯或四氟乙烯-氟碳化合物)燒杯內。加 10.0 mL 的 1 N H_2SO_4 ，以磁石攪拌混合 5 分鐘後，靜置 5 分鐘。
 - (2). 加等量之 1 N NaOH 溶液並混合(註9)。
 - (3). 加 20 mL 的 TISAB 混合後，依大氣中氟化物含量之標準測試方法(手動標準程序)中光度法分析之。可使用註 8 中所述修正方法。
 2. 半自動分析：
 - (1). 將濾紙置於乾淨之試管(15×150 mm)。加 5.0 mL 1 N H_2SO_4 ，用旋轉混合器混合數秒鐘，然後靜置 5 分鐘。以半微量過濾法將樣品過濾至 8.5 mL 樣品杯。
 - (2). 依大氣中氟化物含量之標準測試方法(半自動方法)分析樣品。自樣品中蒸餾出氟化氫，將蒸餾液和茜素氟藍硝酸鑷試劑進行連續反應，形成藍色化合物後，在波長 624 nm 以光度計測定，或以氟離子選擇電極測定之。

八、結果處理

(一) 以標準流量計採樣體積計算如下：

$$C = (V_m \times 10^{-3}) [(P_b - V_a - V_p) / P_s] [(T_s + 273) / (T_m + 273)]$$

其中：

C = 在 0°C 和 101.3 kPa 下之樣品體積。

$V_m \times 10^{-3}$ = 流量計之讀值，L，(若流量計讀值以 ft^3 表示，則 $0.0283 \times \text{ft}^3 = V_m$)。

P_b = 採樣期間之平均氣壓，kPa。

P_s = 標準壓，101.3 kPa。

V_a = 樣品之真空度，kPa。

V_p = 在量測之空氣溫度下水蒸氣壓，kPa。

T_s = 標準溫度， 0°C

T_m = 量測之樣品溫度， $^{\circ}\text{C}$

(二) 計算大氣中氟化物濃度如下：

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

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

九、品質管制

每批次樣品需準備一現場空白樣品，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

1. 微粒氟化物：收集工廠氟化物來源之 19 組的重覆樣品，單一測定時，當樣品濃度低於 $0.5 \mu\text{g F}/\text{m}^3$ ，其標準偏差為 0.034，當樣品濃度為 0.5 至 $4 \mu\text{g F}/\text{m}^3$ 時，其標準偏差為 0.208。樣品係以大氣中氟化物含量之標準測試方法中的分光光度計法分析之。

2. 氣態氟化合物：收集並分析 22 組重覆樣品，單一測定時，樣品濃度低於 $0.5 \mu\text{g F}/\text{m}^3$ 其標準偏差為 0.069，樣品濃度為 0.5 至 $3 \mu\text{g F}/\text{m}^3$ 時，其標準偏差為 0.168。

(二) 準確度

1. 微粒氟化物：微粒氟化物之收集偏差尚未有評估資料。但如利用經製造商確認過之濾紙來收集較其所標示尺寸為大之微粒，其回收率應可確保。惟須注意濾紙於過濾器中之位置及濾紙孔隙之檢查。

2. 氣態氟化物：空氣中已知量之氫氟酸，通過標準的 Greenburg-Smith 吸收瓶經測定後之回收率，40 次測試之平均回收率為 99.8%。迴歸方程式 $Y = 1.0014X - 1.0957$ ，其中 X 為已知氟之質量，而 Y 是所測得氟之質量。

十一、參考文獻

(一) ASTM，Annual Book of ASTM Standards，D3267, 1991.

(二) ASTM，Annual Book of ASTM Standards，D1071.

(三) ASTM，Annual Book of ASTM Standards，D1193.

(四) ASTM，Annual Book of ASTM Standards，D1356.

(五) ASTM，Annual Book of ASTM Standards，D1357.

(六) ASTM，Annual Book of ASTM Standards，D1605.

(七) ASTM，Annual Book of ASTM Standards，D2009.

(八) ASTM，Annual Book of ASTM Standards，D3266.

(九) ASTM，Annual Book of ASTM Standards，D3268.

- (十) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D3269.
- (十一) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D3270.
- (十二) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D3631.
- (十三) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, E1.
- (十四) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, E337.
- (十五) Mandl, R. H., Weinstein, L. H., Wesikopf, G. J., and Major, J. L., "The Separation and Collection of Gaseous and Particulate Fluorides", Paper CP-25A.2D International Clean Air Congress, Washington, DC, Dec. 6 to 11, 1970.
- (十六) Weinstein, L. H., and Mandl, R. H., "The Separation and Collection of Gaseous and Particulate Fluorides", VDI Berichte Nr. Vol 164, 1971, pp.53 to 63.
- (十七) Intersociety Committee, "Methods of Air Sampling and Analysis, Tentative Method of Analysis for Fluoride Content of the Atmosphere and Plant Tissues (Semiautomated Method)", 12202-02-68T, American Public Health Association, Washington, DC, 1972, p.266-281.
- (十八) Pack, M. R., et al., "Determination of Gaseous and Particulate Inorganic Fluorides in the Atmosphere," ASTM Symposium on Air Pollution Control, 281, Am. Soc. Testing, Mats., 1959.
- (十九) Stern, A.C., editor, Air Pollution, Volume II, Analysis, Monitoring, and Surveying (2nd ed.), Academic Press, New York, NY, 1968.
- (二十) ASTM Research Report, File No. D-22-1004.

註1：若使用不同尺寸之吸收瓶，必須測定樣品之回收率。

註2：不銹鋼材質塗覆有一層塑膠材質最為理想，因為不銹鋼較堅硬且耐久。塑膠材質對於氣體氟化物吸附性低的有聚四氟化乙烯、聚乙烯、聚丙烯和聚氯三氟乙烯材質。然而，高速流量通過某類塑膠管，易引起靜電及微粒沈積。因此，若採用塑膠材質，必須先行測試證明其不產生顯著的影響。

註3：建議採樣達 12m³ 後，更換濾紙。

註4：若要採用此測試方法，來證明濾紙更高之滯留性，可使用註 7 所述之其他濾紙。若要使用薄膜濾紙，需要將檸檬酸酒精溶液中的酒精含量降至 65%，以防止薄膜細孔變形。

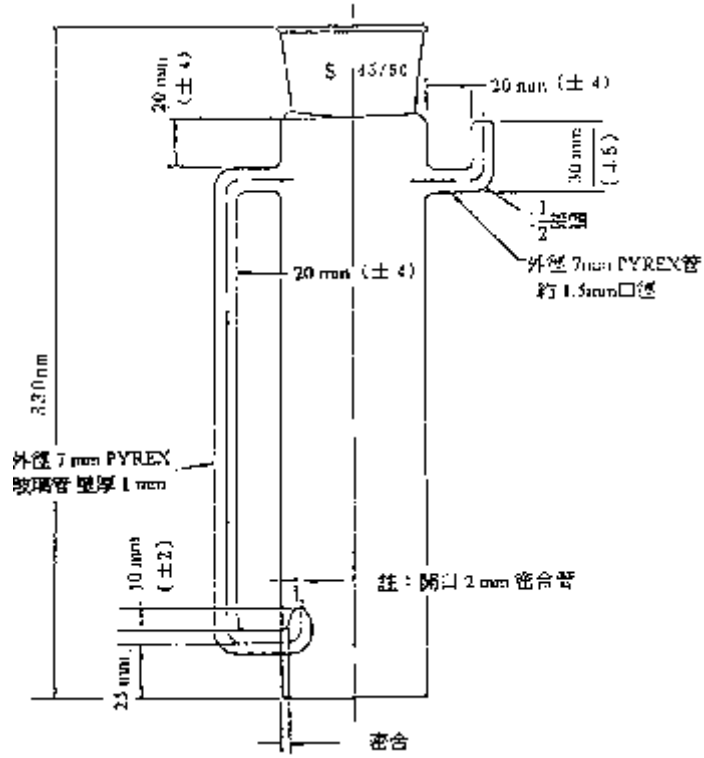
註5：短期採樣（3 小時或更短），採用流率 30 L/min.，長期採樣(24 至 72 小時)，流率 15 L/min，需使用改良式之吸收瓶及水位控制器以補償蒸發之溶液。

註6：採樣一次需準備 2 片濾紙至現場，一片用來採樣，一片用做現場空白。攜帶裝有 150 mL 試劑水之吸收瓶至採樣點，並以和樣品吸收瓶相同方式處理但不連接於採樣組裝，用此吸收瓶當作現場空白。

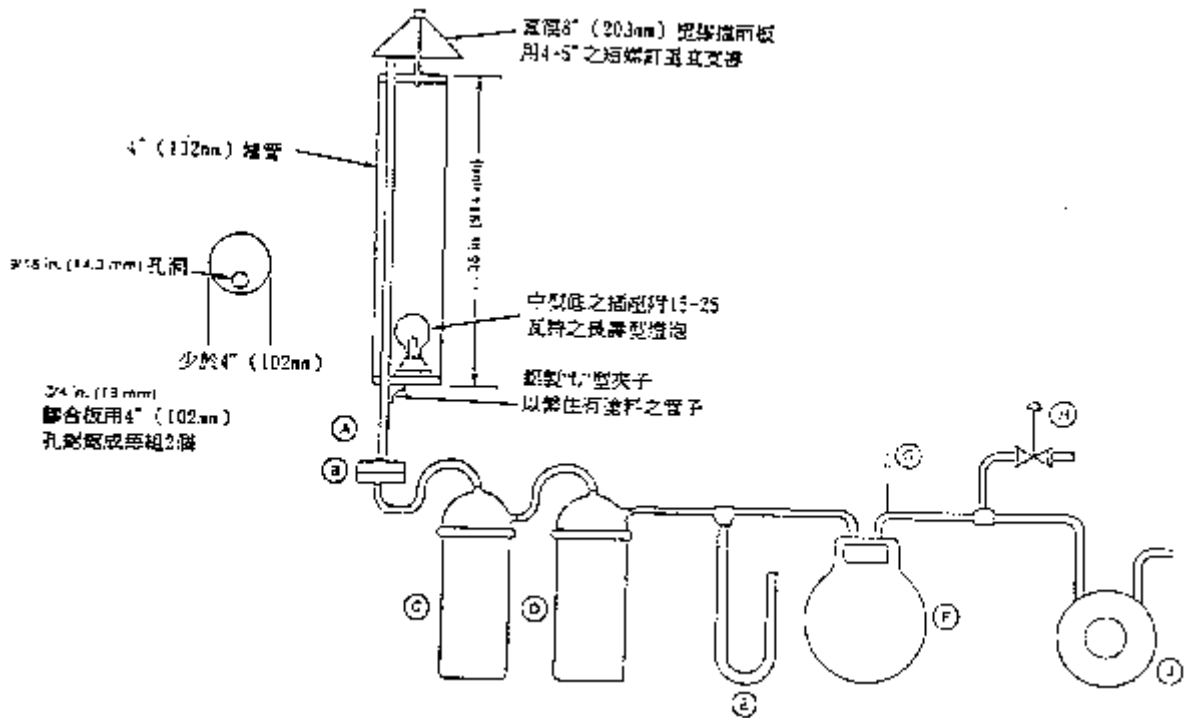
註7：若吸收瓶溶液中氟化物濃度低於方法靈敏度，則依大氣中氟化物含量之標準測試方法（手動標準程序）濃縮後再分析或註8 所述分析之。

註8：在電位測定法中，為使電極讀數能落在檢量線之較佳範圍內，可在樣品中添加一定量氟化物(例如：0.4 mL 氟化鈉標準溶液(0.01 mg F/mL)於 40 mL 最終體積中)，所添加之濃度於濃度測定後扣除之。

註9：在特殊採樣程序中，用 1 N H₂SO₄ 萃取濾紙來確認氟含量之回收率〔參考大氣中氟化物含量之標準測試方法（手動標準程序）〕。即樣品中的氟於矽存在下可自強酸中以氟矽酸形式蒸餾出來。



圖一 改良式標準吸收瓶

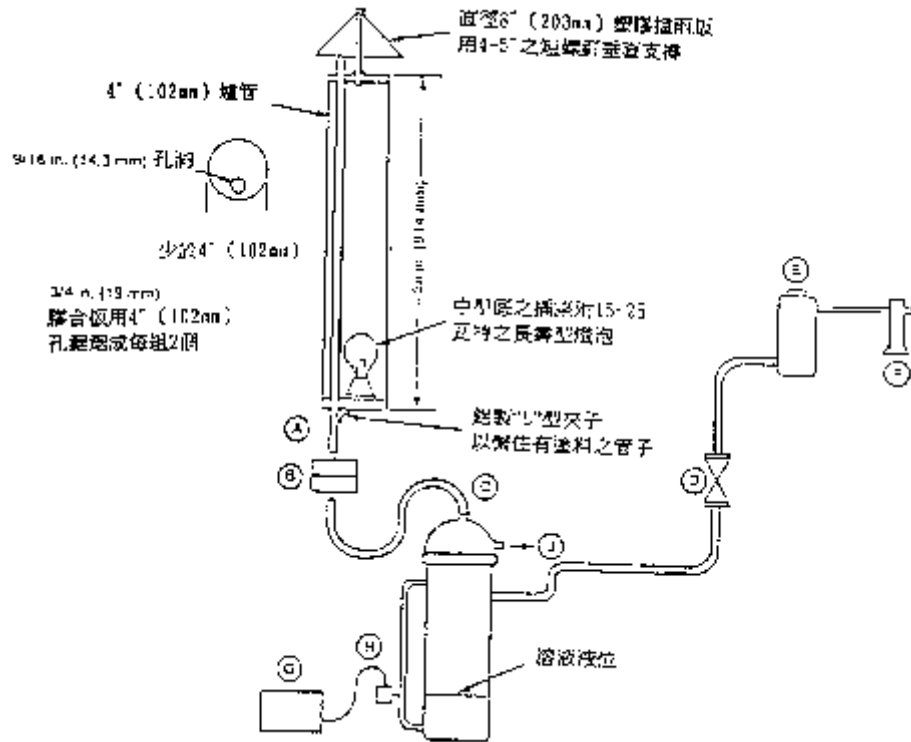


- A 採樣管
- B 濾紙固定器
- C 標準吸收瓶
- D 去水器(乾吸收瓶)
- E 水銀壓力計
- SI等值

- F 流量計
- G 溫度計
- H 控制閥
- J 真空泵

in. 9/16 3/4 5 8/36
mm1419 102 127 203 914

圖二 大氣中氟化物短時間採樣之採樣組裝圖



- | | |
|---------|------------------|
| A 採樣管 | F 保護管 |
| B 濾紙固定器 | G 水溫感應器 |
| C 標準吸收瓶 | H 水位感應器 |
| D 控制閥 | J 參考圖二.採樣組裝中吸收瓶C |
| E 貯水槽 | |
| SI等值 | |

in. 9/16 3/4 5 836
mm1419 102 127 203 914

圖三 大氣中氟化物以改良式標準吸收瓶長時間採樣之組裝圖