



空氣中氟化物自動檢測方法—分光光度法

中華民國86年4月1日（86）環署檢字第15305號公告
NIEA A437.70C



一、方法概要

將氣體樣品過濾後收集並溶於定量的吸收發色液中，利用分光光度法測定溶液中氟離子濃度，並求出氣體樣品中的氣態無機氟化合物濃度，測定周期原則上為 3 小時。

二、適用範圍

本方法適用於測定大氣及周界空氣中濃度介於 0 至 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 間之氣態無機氟化合物。

三、干擾

臭氧、二氧化硫、氯、氯化氫、氮氧化物等會造成正誤差，氨則會造成負誤差。

四、設備

（一）氟化合物自動分析儀：以分光光度方式，用於連續量測大氣中氟化合物濃度之自動分析儀主要由過濾器、氣體吸收部、流量計、氣體樣品吸引泵、吸收發色液槽、吸收發色液採取供給部、蒸餾水槽、蒸餾水供給部、測定樣品槽、增幅器、控制器及指示記錄器等所構成，參見圖一。

1. 樣品氣體導入口

樣品氣體導入口為樣品氣體導入管部份，須連接內徑 6 至 8 mm 之導管。

2. 過濾器

過濾器指除去樣品氣體中之粉塵，可防止通路阻塞、測定樣品槽的污染及隨著粉塵溶入緩衝液而發生測定誤差等，其孔徑為 $0.8 \mu\text{m}$ ，過濾器須使用氟化氫吸附較少的材質。

3. 流量計

流量計為調整或確認樣品氣體的流量所必需。所用之流量計，具有設定流量約 1.2 至 2 倍之最大刻度者。

4. 氣體吸收部

氣體吸收部指將定量的樣品氣體接觸於定量的吸收發色液，使樣品氣體中之氣狀無機氟化合物被發色液所吸收者。

5. 樣品氣體吸引泵

樣品氣體吸引泵為樣品氣體導入氣體吸收部所使用的泵，當粉塵附著於過濾器時則會增加通氣阻力，為能夠維持一定的流量，須使用有吸引範圍較大者。其材質為不被吸收液所侵蝕者。

6. 吸收發色槽

吸收發色槽須使用不被吸收發色液侵蝕，亦不會使吸收發色液變質的材質。

7.吸收發色液採取供給部

吸收發色液採取供給部，為了計量吸收發色液槽內之吸收發色液，由供給至氣體吸收部之吸收發色液送液泵、吸收發色液計量器，電磁閥等所構成。這部份須使用不被吸收發色液所侵蝕，亦不會使吸收發色液變質之材質。

8.測定樣品

測定樣品槽，為測定吸收發色液吸收樣品氣體中之氣狀無機氟化合物之吸光度之樣品槽，由光源、測定波長過濾器、光電管等光學所構成。以波長 556 nm 附近測定。

9.增幅器

增幅器接收自比色計的信號，為了達到指示記錄所需的範圍而作增幅者。

10.指示記錄器

指示記錄器將氣狀無機氟化合物當作氟濃度而以等分刻度作記錄。

11.控制器

控制器針對各結構發出信號，使各要件依指定的程序自動操作的功能。

12.記錄器

選擇與分析儀可相容之紙帶記錄器或數據擷取系統。原則上以 3 小時為測定周期，若不會使性能降低的範圍下可選擇適宜的測定周期。

(二) 任何以分光光度方式，用於連續量測空氣中氟化合物濃度之分析儀，其性能須符合下列要求。

- 1.測定範圍：合乎方法測定範圍者。
- 2.再現性（重覆性）：將零點調整用標準液及全幅調整用標準液交替地裝入測定樣品槽 3 次，求得各指示值的平均偏差，各定範圍偏差值須在最大刻度值的 $\pm 2\%$ 以內。
- 3.指示變動幅：通入零點氣體，於各測定範圍之指示變動幅，必須在最大刻度值的 $\pm 2\%$ 以內。
- 4.零點偏移：在相同條件下(註1)連續引入零點氣體的變動，24 小時內必須在各測定範圍最大刻度值 $\pm 4\%$ 以內。
(註1) 相同條件下的範圍
周圍溫度：在使用容許溫度範圍內 $\pm 5^{\circ}\text{C}$
濕度：相對濕度 85% 以下
氣壓： ± 5 mbar 以內
電源電壓：固定電壓 $\pm 2\%$ 以內
電源周波數：固定周波數 ± 0.2 Hz 以內
- 5.全幅偏移：在相同條件下，於通入零點氣體後，適時引入全幅調整用標準液，扣除零點偏移的變動，於 24 小時內必須在各測定範圍最大刻度值 $\pm 4\%$ 以內。
- 6.指示誤差：進行零點調整及全幅調整後，用中間刻度附近的校正用標準液測定，於各測定範圍，其相當氟濃度之指示偏差須在最大刻度值之 $\pm 5\%$ 以內。
- 7.暖機時間：從接電源於 4 小時內穩定以後，零點偏移及全幅偏移，必須符合四(一)4及 5。
- 8.對於周圍溫度變化的穩定性：指周圍溫度在容許溫度範圍內 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 變化，也必須符合四(一)4及5的規定。
- 9.氣體樣品流量的穩定性：對於所設定流量隨時間之變化，於 10 日內須在 10% 以下，另外浮子流量計瞬間變動幅須在 $\pm 5\%$ 以內。
- 10.吸收發色液採取量的精密度：對於吸收發色液所設定採取量，重覆誤差在 $\pm 4\%$ 以內。

- 11.對於電源電壓變動的穩定性：電源電壓應在固定電壓的±10%以內變動，於各測定範圍指示值變動幅，須在最大刻度值的±1%以內。
- 12.輸送電力：除記錄器以外，需要其他電源時，應使用與氟濃度有直線比例關係的直流0至1V或1至5V均應在內部電阻500Ω以下，或是直流4至20mA。
- 13.耐電壓：在使用一般家用110V電源之記錄器，在常溫、常濕下(註2)，包括電源端子，與外箱之間加1000V交流電1分鐘，也不得有異常情況發生
(註2)：常溫指20±15℃，常濕指65±20%。
- 14.絕緣阻抗：分析儀所使用電源，在常溫、常濕(註2)下，包括電源端子在內，與外箱之間的絕緣阻抗，用500V絕緣阻抗計來測定，必須為2MΩ以上。
備註：四(一)13及四(一)14的試驗須在分析儀停止狀態下進行。

五、試劑

- (一) 氟化鈉標準儲備溶液：稱取0.221g於130℃乾燥1小時的氟化鈉NaF=41.99，加水溶解並稀釋至1L。標準儲備溶液貯存於聚乙烯瓶中，1mL的氟化鈉標準儲備溶液相當於0.1mgF。
- (二) 刻度校正用標準液：以100mL的量瓶，正確的量取從下式所求得的氟化鈉標準儲備溶液分取量V mL，再加入吸收發色液使成100mL。

$$V = \frac{c \times f \times t}{v} \times \frac{1}{1000}$$

其中

V = 氟化鈉標準儲備溶液分取量 mL

c = 刻度校正用氟化氫濃度，刻度濃度範圍為4至5階段 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

f = 氣體樣品吸引流量 L/min

t = 氣體樣品吸引時間 min

v = 將大氣實際導入分析儀時的吸收發色液之量 mL。

- (三) 全幅調整用標準液：用刻度校正用標準液之調整方式，以100mL量瓶計量，取得相當於最大刻度指示約90%之濃度的氟化鈉標準儲備溶液分取量V mL，加入吸收發色液使成100mL。
- (四) 零點調整用標準液：用將大氣實際導入分析儀時的吸收發色液。
- (五) 吸收發色液：將Eriochrome cyanin R 1.8g溶於水，加水至1L，另外將氫氧化鋯($\text{Zr}(\text{OH})_4$) 0.13g溶於375mL HCl中，再加水至1L備用。然後各取160mL混合，再加水至1L，最後加入約0.01g的消泡用乳液。吸收液配製後超過一星期不得再使用。另外，若將吸收液與發色液分開時，吸收液用0.05N的NaOH溶液，發色液則用吸收發色液。
- (六) 校正用氣體：零點氣體為利用活性碳等去除有害成份的高純度氫氣或空氣。

六、採樣與保存

- (一) 採樣時，採樣口的置放位置原則上為離地面3至15公尺的高度範圍內。
- (二) 本方法為現場直接檢測，樣品無須保存及運送。
- (三) 採樣時需同時記錄採樣氣體的壓力及溫度。

七、步驟

(一) 用刻度校正用標準液進行儀器校正

1. 零點調整：依設定流量導入零點氣體，於儀器指示穩定時，進行零點調整。
2. 全幅調整：將全幅調整用標準液放入測定樣品槽，在儀器指示穩定時，以對應標準液之氟濃度，進行全幅調整，在同時導入設定流量之零點氣體，必要時，重覆步驟七(一)1及七(一)2，進行至零點及全幅值均一致為止。
3. 校正次數：校正次數，原則上每天一次。

(二) 檢量線的製作：

1. 進行零點調整及全幅調整。
2. 將測定範圍1/4、2/4、3/4附近濃度的刻度校正用標準液之規定量放入測定樣品槽，分別求得指示值。
3. 由對應各標準液之氟濃度和指示值之關係，作成檢量線。

(三) 現場測定

將氣體採樣裝置、自動分析儀及記錄器裝置妥當後，檢查管路系統等配備，確定無洩漏，再依指定順序接上電源，然後進行檢測工作。儀器操作方法會因廠家不同而異，下述為一般操作步驟：

1. 暖機待儀器穩定。
2. 設定操作條件
3. 進行零點/全幅兩點檢查，若零點或全幅偏移超過標準，須重作校正。
4. 導入設定流量氣體樣品，進行連續測定。

八、結果處理

依下式可算出標準狀況時（0°C，760 mmHg），空氣中氟化物之濃度。

$$C = C' \times \frac{760}{P} \times \frac{273+t}{273}$$

其中

C=標準狀況下，空氣中氟化物之濃度， $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。

C'=採樣氣體之濃度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

P=採樣氣體之壓力，（mmHg）。

t=採樣氣體之溫度，（°C）。

九、品質管制

(一) 校正頻率

當自動分析儀有下列情形之一時，則須進行零點偏移及全幅偏移校正：

1. 新裝設的儀器。
2. 儀器被移至新的測定點。
3. 儀器連續三天以上沒有操作。
4. 儀器主要設備經修護後。
5. 每日例行之零點或全幅檢查的偏移大於全幅差值。
6. 每月的定期校正。

(二) 測試後應再確認標準溶液零點、全幅兩點校正，其偏移量須在全幅差值範圍內，並作檢量線中間濃度再確認。

(三) 由標準濃度與分析儀或記錄器反應所繪製的檢量線，其線性相關係數須大於 0.995。

十、精密度與準確度

略

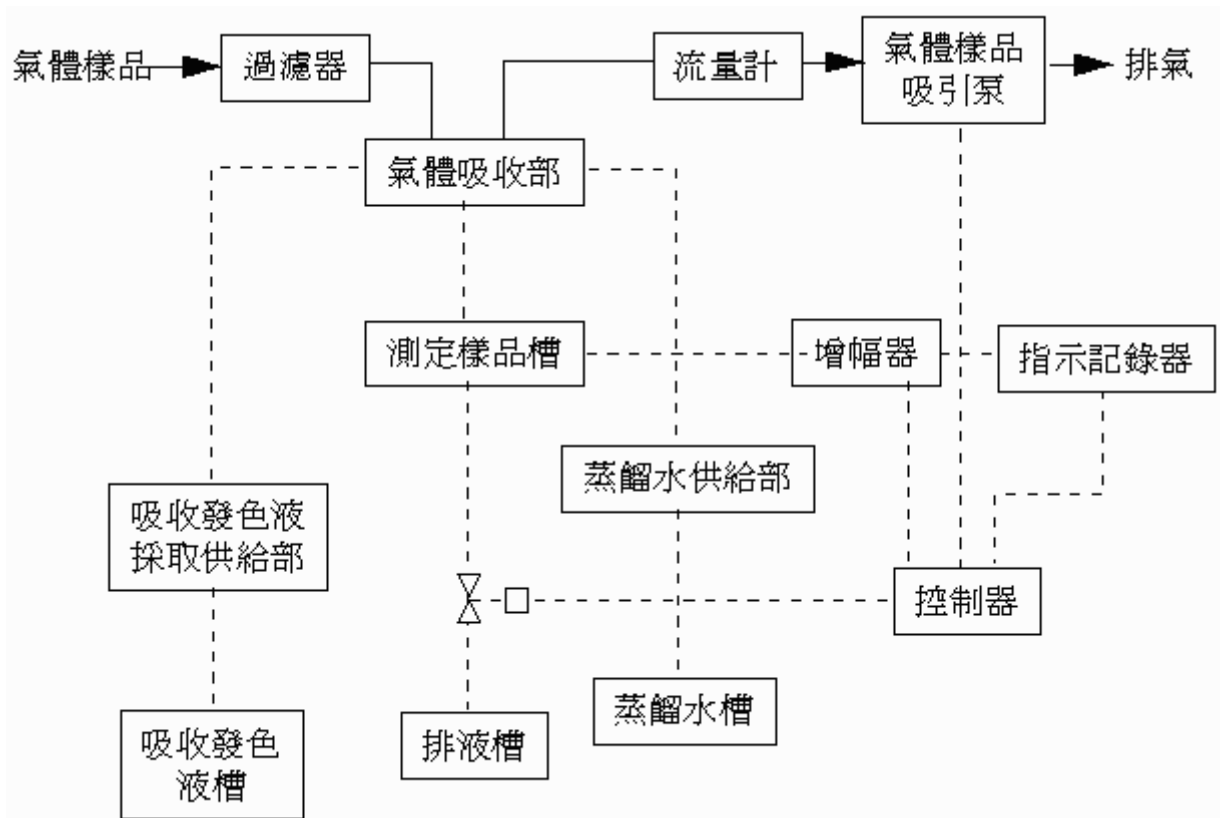
十一、參考資料

(一) 固定污染源空氣污染物連續自動監測設施管理要點，行政院環保署，1993。

(二) 空氣檢驗方法彙編，行政院環保署環境檢驗所，1993。

(三) JIS B7958—1995，空氣中氟化合物自動分析儀。

(四) 固定污染源空氣污染物連續自動監測設施品質保證作業規範，行政院環保署，1993。



圖一 吸光光度式氟化合物自動分析儀結構圖