

空氣中氟化物檢測方法—半自動法

中華民國86年11月25日（86）環署檢字第71851號公告
NIEA A440.10C

一、方法概要

本方法係自大氣樣品吸收液中蒸餾出氟化氫，分隔流動分析法（Segmented Flow Analysis, SFA），將蒸餾液和茜素氟藍硝酸鏽試劑進行呈色反應，以形成藍色化合物後，在波長 624 nm 下以比色法測定，或以離子選擇電極測定之。

二、適用範圍

本方法適用以手動程序採集並測定大氣及周界空氣中粒狀與氣狀之氟化物含量，可偵測至 0.1 $\mu\text{g F/mL}$ ，分析範圍介於 0.1 至 1.6 $\mu\text{g F/mL}$ 。溶液中氟濃度過高時可先以去離子水稀釋再行分析之，不過，最好是分析較少量的樣品。氟化物濃度落於檢量線的中間或上方時，測得之結果最為正確。

三、干擾

- （一）因為進入微蒸餾器的空氣是來自周界氣體，所以實驗室內空氣所含的污染物可能污染樣品。如狀況發生，應以填滿碳酸鈣顆粒的小型球狀乾燥物連接微蒸餾器的空氣入口。（但最好是使用壓縮空氣）。
- （二）鐵氟龍蒸餾線圈應週期性地清洗，否則微粒物質會累積在內而降低靈敏度。
- （三）高濃度的矽酸鹽、氯鹽、硝酸鹽及硫酸鹽離子會和氟離子一起被蒸餾出，使茜素氟藍硝酸鏽試劑褪色而干擾分析。但磷酸根不會被蒸餾出，因此不會產生干擾。鐵、鋁等金屬離子也不會被蒸餾出，因此亦不會干擾分析（大部分被蒸餾出的物質不會干擾電位分析法）。一般陰離子不會造成干擾的最大容許濃度列於表一。

表一 樣品中所含陰離子不造成測試干擾的最大濃度

測試化合物	干擾性陰離子	可容忍之莫耳數
硫酸鈉(Na_2SO_4)	SO_4^{2-}	2×10^{-2}
矽酸鈉(Na_2SiO_3)	SiO_3^{2-}	5×10^{-1}
氯化鈉(NaCl)	Cl^-	10^{-1}
磷酸二氫鈉 (NaH_2PO_4)	PO_4^{3-}	3.8
硝酸鈉(NaNO_3)	NO_3^-	5×10^{-1}

表一中所列硫酸根濃度之容忍量較微蒸餾中使用之硫酸量為高。許多物質將造成在波長 624nm 處之吸光度改變。氫離子會使試劑褪色而且是極佳之錯合劑，也是酸鹼之指示劑。為降低酸性的干擾，在試劑溶液中使用相當高濃度之醋酸鹽緩衝液是有效的，但這會降低一些靈敏度。

四、設備

- (一) 多徑定量泵配置一組泵管，管線連接器，玻璃連接頭及歧管盤。
- (二) 脈衝抑制器，以鐵氟龍製成之標準壁管，長 3.05 m，內徑 0.89 mm，用於樣品及茜素氟藍鑷試劑。試劑過濾器及脈衝抑制器，使用一個月後即應丟棄，抑制器出口端插入一長度較小內徑 (2.06 mm) 矽橡膠管，再連接到試劑泵管，另一端再滑入h型管件，此管件用以連接樣品及試劑。
- (三) 自動採樣器：具 8.5 mL 塑膠樣品杯。
- (四) 電壓穩定器。
- (五) 比色計 (比色測定方法)：具 15 mm 光徑之流動樣品槽 (Flow cell) 及 624 nm 干涉光柵者。
- (六) 離子選擇電極偵測器 (電位測定法)，具穿流型電極。
- (七) 旋轉真空及壓力泵具連續注油器或同級品。
- (八) 記錄器。
- (九) 範圍增大器。
- (十) 微蒸餾裝置如圖一，其主要組件如下：
 1. 反應量瓶，1000 mL 具一圓凸形及蓋子(圖一 A)。
 2. 反應量瓶凸緣金屬蓋(圖一 B)。
 3. 變速磁性攪拌器(圖一 D)。
 4. 溫度計：溫度調節器，範圍從 0 到 200°C (圖一 C)。
 5. 電子繼電器控制盒。
 6. 浸入式加熱器，500 W (圖一 F)。
 7. 柔性鐵氟龍管，外徑 4.8 mm，壁厚 0.8 mm，長 9.14 m。繞於硬性支撐物上，繞好之螺旋狀應適於放入樹脂反應瓶內，注意勿使管子纏繞在一起。
 8. 流率計，範圍從 0 到 5 L/min 具一針閥控制。
 9. 真空計範圍從 0 到 254 torr (34 kpa)。
 10. 微蒸餾管柱(圖一 G 及圖三)。
 11. 蒸餾液收集器(圖一 I 和圖三)。
 12. 水封式冷凝管(圖一 H)。
 13. 熱交換流體。
- (十一) 機械對流烘箱。
- (十二) Wiley 切割器。
- (十三) 坩堝：40 mL，鎳、鉑或英高鎳合金。
- (十四) 高溫爐。
- (十五) pH 計。

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) 水純度：採樣及分析程序中使用的的水須經特殊離子電極測定或經濃縮以分光光度分析法確定其氟化物含量低於 0.005 μ g/mL。
- (三) 氟自動測定試劑

- 1.醋酸鹽緩衝溶液(pH 4.0)：溶解 60 g 之三水合醋酸鈉於 500 mL 去離子水中，加入 100 mL 醋酸，以水稀釋至 900 mL。測其 pH 值並以氫氧化鈉或醋酸調整 pH 至 4.0，加水稀釋至 1 L。
- 2.冰醋酸(比重 1.06)。
- 3.丙酮。
- 4.茜素氟藍儲備溶液，0.01 M：在 250 mL 量瓶內加入懸浮 0.9634 g 之茜素氟藍於含 100 mL 試劑水中，加入 2 mL NH_4OH ，搖動直到染料完全溶解，加入 2 mL 之冰醋酸，以試劑水定量至 250 mL，並貯存於 4°C。
- 5.氫氧化銨(比重 0.80)。
- 6.Brij 35 Wetting 試劑：在加熱板上溶解 50 g 的 Brij 35 於 100 mL 試劑水中。
7. 3^0 -丁醇(t-Butanol)。
- 8.CDTA((1,2-cyclohexyl-enedinitrilo)tetraacetic acid)。
- 9.稀釋劑溶液：混合 3.0 mL 的 100 ppm 氟化物標準溶液及 0.5 mL Brij 35 並以試劑水定量至 1 L。
- 10.ISA 試劑：加 2.0 mL Brij 35 至 4.0 L 的 TISAB 並混合之。
- 11.硝酸鑷儲備溶液(0.01M)：以試劑水溶解 2.1652 g 的六水合硝酸鑷($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)並置於 250 mL 量瓶中再以試劑水定量至標線。
- 12.參考電極試劑：加 1.0 mL 之 100 ppm 氟化物標準溶液及 0.5 mL Brij 35 到 1 L 量瓶中，以 TISAB 定量至標線。
- 13.矽膠：指示劑用。
- 14.三水合醋酸鈉。
- 15.氯化鈉。
- 16.氫氧化鈉顆粒。氫氧化鈉溶液(5 M)：溶解 200 g NaOH 於試劑水中，定量至 1 L。
- 17.濃硫酸(比重 1.84)。
- 18.硫酸(50% 體積比)：分析級，將 500 mL 之濃硫酸緩慢加入 500 mL 試劑水中，冷卻後再使用。
- 19.總離子強度調整緩衝液(TISAB)：加 57 mL 冰醋酸、58 g 氯化鈉及 4.0 g 的 CDTA((1,2-cyclohexyl-enedinitrilo) tetraacetic acid) 至 500 mL 的蒸餾水中，攪拌並緩慢加入 5 M 氫氧化鈉直到溶液 pH 值介於 5.0 和 5.5 之間，冷卻後再定量至 1 L。
- 20.茜素氟藍-鑷試劑：依照下列順序配製 1 L 之茜素藍-鑷試劑：混合 300 mL 醋酸緩衝液，244 mL 試劑水，300 mL 丙酮，100 mL 30-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。

(四) 標準溶液

- 1.氟化物標準儲備溶液：溶解 0.2207 g 之乾基氟化鈉(NaF ，使用前置於乾燥保存器中)於試劑水並定量至 1 L。此儲備溶液含 100 (g F/mL (100 ppm))。
- 2.氟化鈉中間標準溶液(10 ppm)：以水稀釋 100 mL 之 100 ppm NaF 至 1 L。
- 3.檢量標準溶液：取適當之中間標準溶液製備下列 8 個濃度：0.2、0.4、0.8、1.0、1.6、2.4、3.2 及 4.0 $\mu\text{g F/mL}$ 。將上述溶液置於乾淨之聚乙烯瓶至冷卻。
- 4.濃過氯酸(70%)(HClO_4 ，比重 1.66)。過氯酸(1+1 溶液)：以試劑水稀釋 250 mL 濃過氯酸至 500 mL。

- (五) 乙烯二胺四醋酸四鈉鹽(Na_4EDTA)，1% (重量對體積比)：溶解 1 g 之 Na_4EDTA 於 99 mL 試劑水中。

六、採樣與保存

- (一) 採樣：大氣中氟化物含量之標準測試方法（手動標準程序）中分離法有威勒溫特蒸餾法、離子交換法、擴散法等能提供大氣樣品的製備技術。而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（雙紙帶採樣器之方法）、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）及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及微粒濾紙來分離及收集）則提供周界氣體採樣步驟，每一方法均包括半自動分析前之樣品製備指引。
- (二) 保存：醋酸緩衝溶液及 Brij 35 溶液在室溫下穩定。茜素氟藍及硝酸鑷儲備液在 4°C 下穩定達 7 天。稀釋之氟化鈉溶液應保存在聚乙烯瓶中置於陰涼處且在氫氧化鈉存在下亦穩定。除濃酸、濃鹼和有機溶劑外，其餘試劑可儲存於實驗室之冰箱內，待回復至室溫後再使用之。

七、步驟

(一) 檢量線製備

1. 將每一種濃度之氟化物檢量標準溶液（0.2、0.4、0.8、1.0、1.6、2.4、3.2 及 4.0 μg F/mL）分別置入 8.5 mL 樣品杯中。在樣品盤上隨機放置校正樣品杯，如分析步驟所述進行。依據每日分析的樣品製作一檢量線。
2. 在分析檢量標準溶液後，以圖形記錄器繪出尖峰，且在分析前後畫一直線與基線相連接。記錄每尖峰之吸光度並扣除基線之吸光度。以最小平方方法計算淨吸光值對 $\mu\text{g/mL}$ 氟化物之回歸值。

(二) 分析步驟

1. 蒸餾：參考圖一、二及三，所有流率為標稱值。氟化物標準溶液，或吸收瓶之空氣吸收液樣品置於 8.5 mL 塑膠杯中。開動採樣器，樣品水溶液從杯中在淨流率 3.48 mL/min 下被抽取，採樣器彎曲處當在分隔空氣（Segmented Air）為 0.42 mL/min 後（ $3.90\text{ mL} - 0.42\text{ mL} = 3.48\text{ mL}$ ），將樣品以泵經樣品入口（圖四 D）打進微蒸餾裝置（圖一 J）。再將 50% 硫酸以 2.50 mL/min 流率打入酸入口（圖一 K），酸及灰化固體滴進廢物燒瓶（圖一 I）於處理後丟棄。蒸餾液以 2.50 mL/min 流率自樣品槽經內徑 1.35 mm 鐵氟龍管（圖一 M）進入檢測系統，而空氣則以 0.42 mL/min 自入口（圖一 N）進入，最後並從樣品槽上端離開（圖一 O）。
2. 比色法分析：參考圖四，樣品流以 0.32 mL/min 流率由 G 點再注入，丟棄剩餘的樣品。再注入的樣品流和 0.8 mL/min 流率之稀釋液及 0.42 mL/min 流率之分隔空氣混合，此混合樣品流經聚氯三氟乙烯混合線圈，並以 0.97 mL/min 流率加入茜素氟藍鑷試劑，和以 0.23 mL/min 流率加入再注入樣品流，使經矽管之流率可達 1.2 mL/min。茜素氟藍鑷試劑通過一管內過濾器後再與樣品流混合。此二液體流混合後再通過第二個聚氯三氟乙烯線圈以延遲時間，使其能適當混合而發色。此試劑流過一去泡器，部分樣品流會隨著氣泡而被去除掉。剩下的樣品流通過 15mm 光徑流動槽比色計，並在波長 624 nm 處測其吸光度。樣品流再以 1.40 mL/min 流率經一矽膠管徑流經一流動槽及玻璃製脈衝抑制器，結果將繪於記錄器上。從取樣到尖峰出現記錄器約 5 分鐘。
3. 電位測定分析：參考圖五，樣品流以 1.20 mL/min 流率由 G 點再注入，丟棄剩餘的樣品。再注入的樣品流與 0.80 mL/min 流率之 ISA 試劑及 0.42 mL/min 流率之隔離空氣混合。此混合流通過一個聚氯三氟乙烯混合線圈，以確保完全混合。此混合樣品流再通過一去泡器，以去其氣泡及多餘的樣品。去泡後之樣品流再通過穿流式氟化物離子選擇電極組，參考電極試劑以 0.10 mL/min 流率通過穿流式氟化物參考電極。來自二個電極之廢棄物以 0.80 mL/min 流率流出丟棄之。
4. 空氣流系統描述（參考圖二）：是自空氣入口管吸入（圖二 a），在聚氯四氟乙烯微蒸餾線圈前（圖二 b）。空氣流經（圖二 b）至分餾管（圖二 c）後，再分別由水封式冷凝管（圖二 d）及樣品槽（圖二 e）流至廢棄物集瓶（圖二 f）。空氣再經一 3.2 mm

內徑之玻璃管再流入含濃硫酸之廢棄物集瓶（圖二 g）。部分無水空氣流經一含 450 g 矽膠之乾燥塔（圖二 h），乾燥空氣離開乾燥塔後通過連接一真空閥（圖二 j）（0 至 34 kPa）之 T 型管（圖二 i），再通過一流率計（k）（0 至 5 L/min）再到真空泵（圖二 l）。

5. 啟動步驟：將水流入冷凝管，打開比色計，啟動泵，打開真空泵並設定流速。打開微蒸餾之攪拌馬達，將管線連接到硫酸溶液、茜素氟藍鑷試劑水稀釋溶液、試劑水瓶。在電位法中，連接管線到 TISAB 及參考電極試劑。置採樣單元之樣品管於儲水槽，靜置這些裝置直到為蒸餾單元油浴達 170°C 為止，確保所有管件連接妥當，調整控制蒸餾（圖二 k）之空氣流率計到 4 L/min，蒸餾液現在應裝滿樣品槽，再調整流率計（圖二 k）使真空儀錶讀數為 127 至 150 torr（17 至 20 kPa），每一組件之調整是否適當應利用試誤法決定之。當決定所有設定值後，每天均保持此設定值是很重要的。在茜素氟藍鑷試劑及蒸餾液結合後，不應再有氣泡產生。打開記錄器調基線至所需水平，處理基線幾分鐘以確保所有組件操作妥當，將氟化物標準溶液移至 8.5 mL 塑膠杯置於取樣器上，在最後一個標準樣品及未知樣品間以內含去離子水之塑膠杯分開，以每小時採樣 20 次並達 1：3 樣品沖洗比率之程式開啟採樣器，在每日各樣品組分析之前後應分析校正用溶液。
6. 關機步驟：關掉記錄器，拆掉硫酸試劑連接線換成試劑水。如果是比色測定步驟，拆掉茜素氟藍—鑷試劑管線，置於 10%EDTA 溶液中約一分鐘，將管線置於試劑水並讓水流經分析系統約 5 分鐘，或直到線上沒有顏色為止。在電位法中，拆掉再注入樣品管線及打入 10 mg/L 之氟化物入樣品流約 5 分鐘。再緊廢棄物管線並將泵板分離後，以 10 到 20 mL 之 4 N 鹽酸清潔鐵氟龍管蒸餾線圈。再以試劑水清洗完全。關掉微蒸餾器中加熱器及攪動馬達，關掉真空泵，關掉冷凝管入水口。

八、結果處理

從檢量線以 $\mu\text{g/mL}$ 表示氟化物濃度，計算氟化物在原始氣體樣品除以採樣體積來計算氟化物濃度，如下所示：

$$F_a = (F_s V_s) 1000 / V_a$$

其中

F_a = 大氣中氟化物濃度， $\mu\text{g/m}^3$

F_s = 樣品溶液中氟化物濃度， $\mu\text{g/mL}$

V_a = 大氣中樣品體積，校正至 760 mm-Hg (101.3 kPa) 及 25°C

V_s = 樣品溶液體積，mL

1000 = L 轉換成 m^3 之因數

九、品質管制

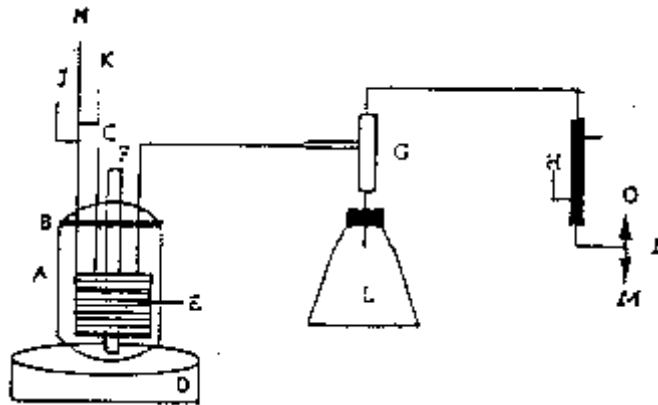
- （一）檢量線：每日分析應製作一檢量線。
- （二）空白分析：每批次樣品要做二次空白測定（大約 40 個樣品做 2 個空白樣品）。
- （三）維修
 1. 經過 200 工作小時或管子變硬失去彈性或變扁平時應換掉泵管。
 2. 當每個容器中之矽膠有 2/3 量失去其正常藍色時，需將矽膠再生。
 3. 泵應每月加油，並每月調整檢查記錄器。
 4. 所有含試劑之管線應每天用 Na₄EDTA 溶液沖洗乾淨再用試劑水沖洗。
 5. 泵管不用時應置於鬆弛之位置

十、精密度與準確度

略

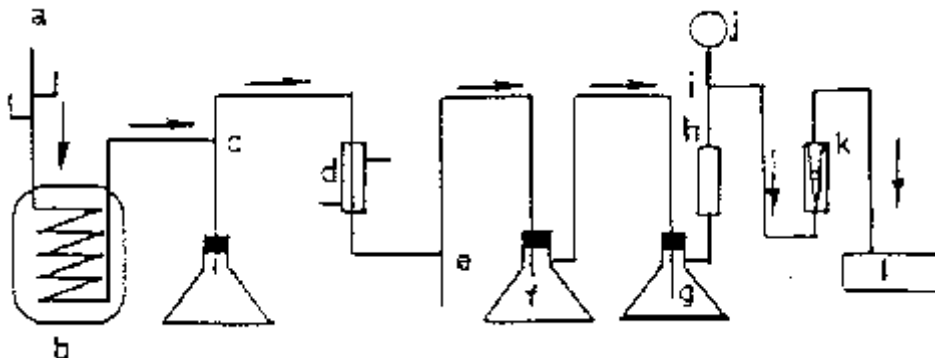
十一、參考資料

- (一) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D3270-91.
- (二) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D1193.
- (三) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D1356.
- (四) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D1357.
- (五) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D1605.



- A.底部圓凸行反應量瓶 I.樣品槽
 B.凸緣金屬蓋 J.樣品入口
 C.溫度計·溫度調節器 K.酸入口
 D.可變速磁攪拌器 L.廢物槽
 E.纏繞鐵氟龍線圈 M.樣品槽下端
 F.浸入式加熱器 N.空氣入口
 G.分餾管(微蒸餾管柱) O.樣品槽上端(空氣出口)
 H.水封式冷凝器

圖一 半自動微蒸餾裝置示意圖



- a.空氣入口 g.含硫酸之廢棄物之收集瓶

b.微蒸餾線圈 h.氣體乾燥塔

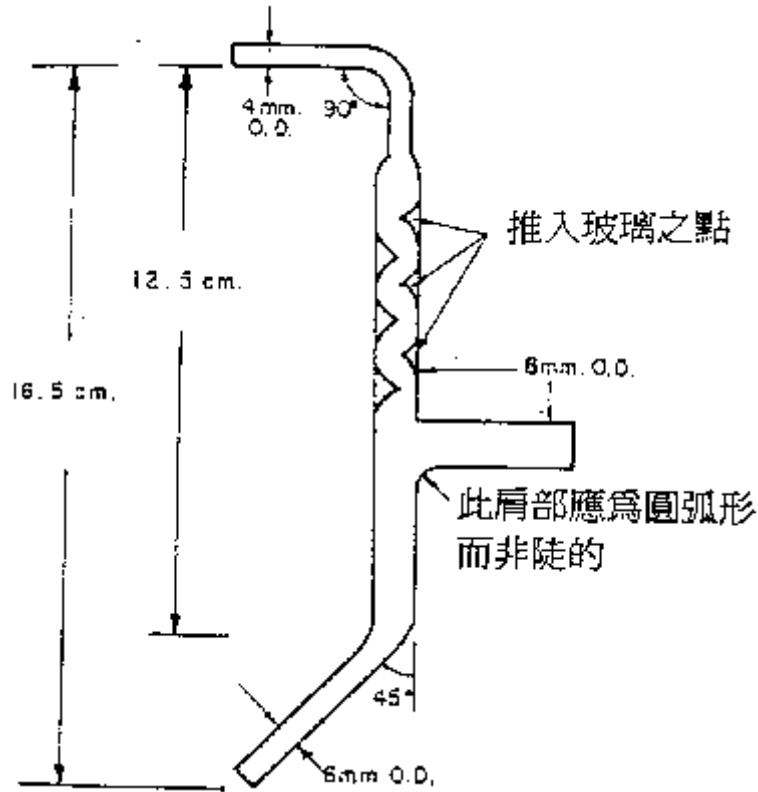
c.分流管 i.T型管

d.水封式冷凝管 j.真空閥

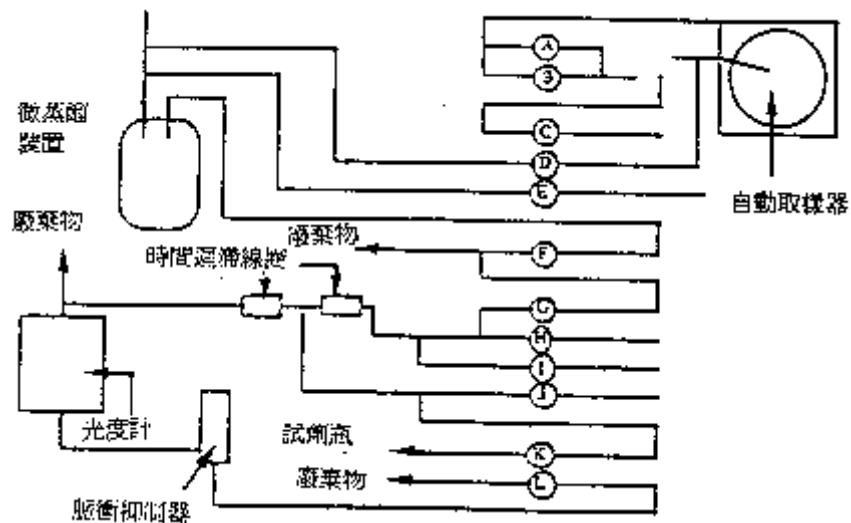
e.樣品槽 k.流量計

f.廢棄物收集瓶 i.真空泵浦

圖二 氟化物半自動分析氣流系統示意圖



圖三 微蒸餾管柱



管	試劑	流速	管	試劑	流速
		mL/min			mL/min
A	水	3.90	G	樣品	0.32
B	水	1.60	H	空氣	0.42
C	空氣	0.42	I	稀釋液	0.80
D	樣品	3.90	J	茜素呈色劑	1.20
E	H ₂ SO ₄	2.50	K	比例泵	0.23
F	樣品再注入 (分餾後)	2.50	L	廢棄物	1.40

圖四 半自動比色測定方法

管	試劑	流速	管	試劑	流速
		mL/min			mL/min
A	水	3.90	G	樣品	1.20
B	水	1.60	H	空氣	0.42
C	空氣	0.42	I	ISA	0.80
D	樣品	3.90	J	電極廢棄物	0.80
E	H ₂ SO ₄	2.50	K	參考電極	0.10
F	樣品再注入 (分餾後)	2.50			

圖五 半自動電位測定方法