



空氣中氟化物自動檢測方法－離子電極法

中華民國86年4月2日（86）環署檢字第15304號公告
NIEA A436.70C



一、方法概要

將氣體樣品過濾後收集並溶於適量緩衝液中，利用離子電極法測定溶液中氟離子濃度，並求出氣體樣品之氣態無機氟化合物濃度，測定周期原則上為3小時。氣體樣品之收集方法，分為乾式收集法及濕式收集法。

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

略

四、設備

（一）氟化合物自動分析儀：以離子電極方式，用於連續量測大氣中氟化合物濃度之自動分析儀，依氣體樣品之收集方式分為乾式收集型及溼式收集型，其結構如下。

乾式收集型

一分析儀由過濾器、氣體吸收部、流量計、氣體樣品吸引泵，吸收液槽、緩衝液槽、排液槽、吸收液採取供給部、緩衝液採取供給部、測定樣品槽、增幅器、指示記錄器及控制器等所構成，參見圖一。

濕式收集型

一分析儀由過濾器、氣體吸收部、流量計、氣體樣品吸引泵、緩衝液槽、緩衝液採取供給部、測定樣品槽、排液槽、增幅器、指示記錄器及控制器等所構成，參見圖二。

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 μm ，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

(1) 乾式收集型

將一定流量的樣品氣體導入以鹼膜為內壁之吸收液的吸收管中，並收集樣品氣體中氣狀無機氟化合物者。

(2)濕式收集型

在一定流量將樣品氣體與緩衝液導入，而藉由氣液接觸，使樣品氣體中氣狀無機氟化合物收集並溶於緩衝液者。

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.吸收液槽

吸收液槽使用不被吸收液侵蝕，亦不會使吸收液變質之材質。

7.吸收液採取供給部

吸收液採取供給部，隨著計量取一定量的吸收液，送至氣體吸收部，而氣體吸收部的吸收管內壁為一鹼膜，需使用不被吸收液所侵蝕，亦不會使吸收液變質之材質者。

8.緩衝液槽

緩衝液槽需使用不被緩衝液所侵蝕，亦不會使緩衝液變質之材質者。

9.緩衝液採取供給部

(1)乾式收集型

採取定量的緩衝液送至吸收部，溶解收集所吸收的氣狀無機氟化合物，須使用不被緩衝液所侵蝕，亦不會使緩衝液變質之材質者。

(2)濕式收集型

以一定流量緩衝液送至吸收部之部份者，須使用不被緩衝液侵蝕，亦不會使緩衝液變質之材質者。

10.測定樣品槽

測定樣品槽，為測定樣品氣體中氣狀無機氟化合物溶液中之氟離子濃度者，由氟離子電極，參考電極等所構成。

11.氟離子電極

氟離子電極反應速度須十分地快，針對氟離子濃度的對數變化以直線的電位表示者。

12.增幅器

增幅器在測定氟離子電極與參考電極間電位之同時，指示記錄及傳送信號上為取得必要的電氣信號而作增幅。

13.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。

14.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。

15.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)任何以離子電極方式用於連續監測大氣中氟化物之自動分析儀，其性能需符合下列要求：

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，各測定範圍偏差值須在最大刻度值的 $\pm 2\%$ 以內。
- 3.零點偏移：在相同條件下(註1)連續 24 小時測定，在測定開始及 24 小時後使用零點調整用標準液測定時，各測定範圍儀器指示之變動，須在其最大刻度值 $\pm 4\%$ 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

- 4.全幅偏移：在相同條件下(註1)連續 24 小時測定，在測定開始及 24 小時後，用全幅調整用標準液測定，在 24 小時內各測定範圍，扣除零點偏移後的變動，須在最大刻度值 $\pm 5\%$ 以內。
 - 5.指示誤差：進行零點調整及全幅調整後，使用中間刻度附近的校正用標準液測定，在各測定範圍，其相當於氟濃度之指示誤差必須於最大刻度值的 $\pm 4\%$ 以內。
 - 6.暖機時間：接上電源於 4 小時內穩定，而零點偏移及全幅偏移，必須符合四(一)3及4的規定。
 - 7.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 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 變化時，也必須符合四(一)3及4的規定。
 - 8.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。
 - 9.緩衝液採取供給的穩定性：對於所設定採取量，重覆誤差為 $\pm 4\%$ 以內。
 - 10.對於電源電壓變動的穩定性：電源電壓應在固定電壓的 $\pm 10\%$ 以內變動，於各測定範圍指示值變動幅，須在最大刻度值的 $\pm 1\%$ 以內。
 - 11.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 1 V 或 1 至 5 V 均應在內部電阻 500 Ω 以下，或是直流 4 至 20 mA。
 - 12.耐電壓：在使用一般家用 110 V 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 1000 V 交流電 1 分鐘，也不得有異常情況發生。
- (註2)：常溫指 $20 \pm 15^{\circ}\text{C}$ ，常濕指 $65 \pm 20\%$ 。
- 13.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 500 V 絕緣阻抗計來測定，必須為 2 M Ω 以上。

備註：四(一)12、四(一)13的試驗須在分析儀停止狀態下進行。

五、試劑

(一) 吸收液：碳酸鈉溶液 1 w/v%。

(二) 緩衝液：含有 10^{-5} mol/L 氟化鈉的溶液中，將 pH 值調整在約 5.0 至 5.5 的範圍內。

- 1.乾式收集型緩衝液之製備，將醋酸鈉 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 100 g 溶解於約 200 mL 水中後，加入醋酸 10 mL，加水至 1 L，取此溶液 50 mL 加入 10^{-2} mol/L 氟化鈉溶液 1 mL，再加水至 1 L pH 5.3。
- 2.濕式收集型緩衝液，也當作吸收液用，將檸檬酸三鈉 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 37g 溶於水加入醋酸約 11 mL，加水至 1 L。取此溶液 100 mL 加入 10^{-2} mol/L 氟化鈉溶液 1 mL 再加水至 1 L pH 5.4。

- (三) 氟化鈉標準儲備溶液：稱取 0.221 g 於 130°C 乾燥 1 小時的氟化鈉 NaF=41.99，加水溶解並配製成至 1 L。標準儲備溶液貯存於聚乙烯瓶中，1 mL 的氟化鈉標準儲備溶液相當於 0.1 mgF。
- (四) 刻度校正用標準液：以 100 mL 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，再加入緩衝液使成 100 mL。

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

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 = 電極法為分取至分析儀的緩衝液之量 mL。

吸光光度法則是將大氣實際導入分析儀時的吸收發色液之量 mL。

- (五) 全幅調整用標準液：用刻度校正用標準液之調整方式，以 100 mL 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，加入緩衝液使成 100 mL。
- (六) 零點調整用標準液：用原來之緩衝液為零點調整用標準液。

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：將零點調整用標準液放入測定樣品槽進行回路測定。在儀器指示穩定時，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，以對應標準液的氟濃度進行全幅調整。
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。

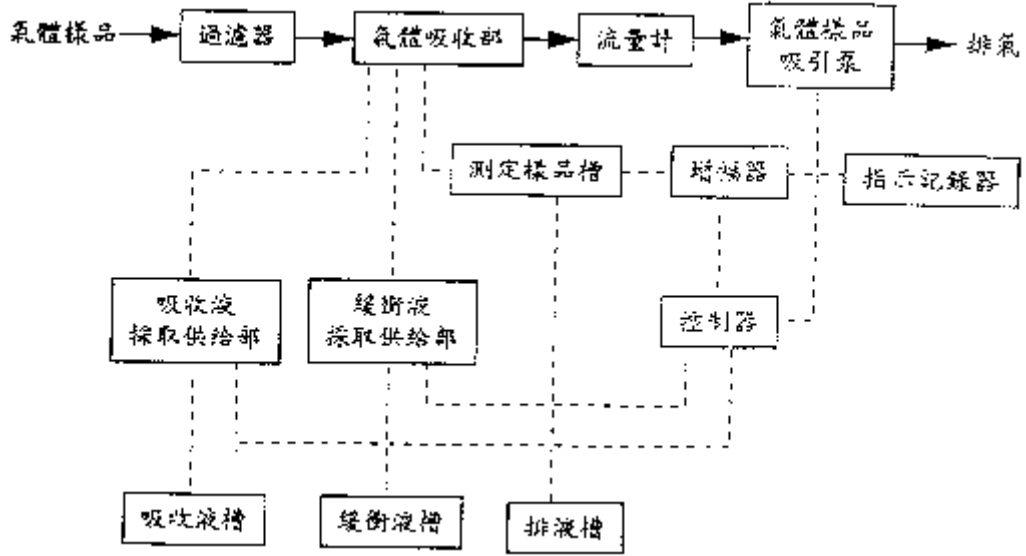
（三）由標準濃度與分析儀或記錄器反應所繪製的檢量線，其線性相關係數須大於 0.995。

十、精密度與準確度

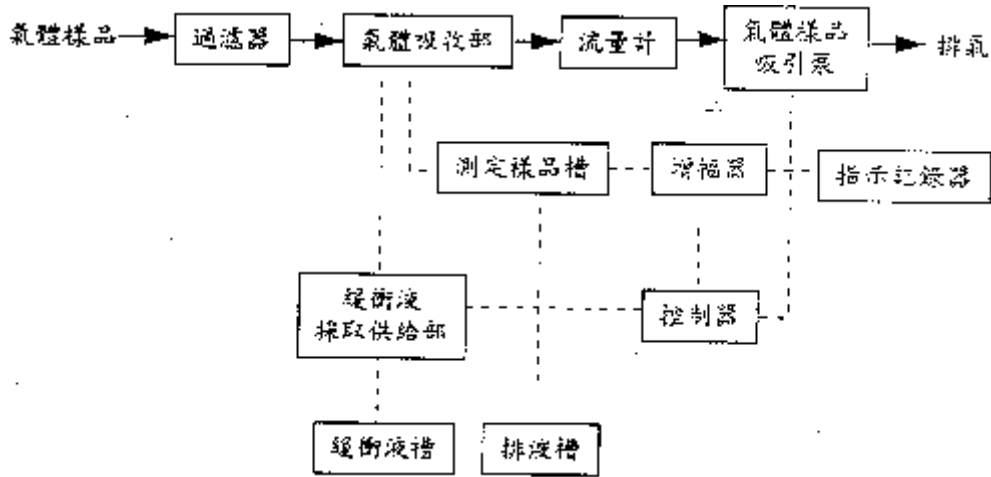
略

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、離子電極式氟化合物自動分析儀(乾式收集型)結構圖



圖二、離子電極式氟化合物自動分析儀(濕式收集型)結構圖