



# 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

## —雙紙帶採樣器法

中華民國86年1月8日(85)環署檢字78530號公告  
NIEA A429.10C



### 一、方法概要

將空氣引進空氣入口管，通過經酸處理過之前置濾紙帶，用以吸附可能含有氟之微粒，再通過一經鹼處理過之紙帶，以吸附酸性氣態氟化物。經過一設定之採樣期間，將紙帶從採樣器取出，送至分析實驗室，剪下各採樣點之紙帶，溶解紙帶上的氟化物，再以電位測定或光度法分析之。

### 二、適用範圍

本方法以化學處理過紙帶自動收集及分離大氣中微粒及酸性氣態氟化物，亦即利用雙紙帶採樣器之方法。此採樣裝置可收集並儲存採樣時間由數分鐘至三小時之各種氣體樣品。每30.5公尺長紙帶最多可收集600個樣品。

### 三、干擾

- (一) 微粒金屬鹽類，例如鋁、鐵、鈣、鎂或稀土類元素等，可能會與前過濾紙上之部分或全部酸性氟化物反應。如果存在的金屬鹽類量足以干擾時，建議使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及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，而含氟化物微粒可被濾紙收集。
- (二) 酸性氣膠或氣體可能會中和或酸化經鹼處理過的紙帶，並妨礙大氣中酸性氟氣體的定量。由水萃取液中鹼含量的減少，表示可能有這種干擾存在。
- (三) 鋁或某些金屬及磷酸鹽會干擾紙帶採樣後之光度或電位測定法之分析。
- (四) 測試方法可能有一些限制：
  1. 雖然經酸處理過之中等滯留性濾紙可允許氫氟酸通過，而截留粒徑大於1 mm的微粒。但是，更小的微粒可能會穿過濾紙及吸收瓶或穿過經鹼處理過的第二個紙帶。
  2. 建議採樣時間最長為3小時。此時間乃受限於將微粒吸收酸性氟氣體所造成的影響能降至最小，或減緩採樣的速率。

### 四、設備

- (一) 此雙紙帶採樣器是由收集粉塵的連續式紙帶採樣器所改良的，其基本原理和連續式紙帶採樣器相同。在操作使用前，市面上可購買到的設備需依本方法做些修改。其方法如下：
  1. 加熱進氣口：I<sub>1</sub>，四氟乙烯—氟碳化合物製，長1 m，外徑9.5 mm，以內徑9.5 mm的鋁管包覆(如圖二)。此鋁管外繞25W/m定瓦特數加熱線圈，並以四氟乙烯—氟碳化合物製的接頭和儀器相連。

- 2.擋雨板，Rs，四氟乙烯—氟碳化合物材質。
- 3.等比例溫度控制器：H<sub>1</sub>，在樣品室的下方附熱偶參考點。
- 4.進氣口定溫裝置：T<sub>1</sub>。
- 5.進氣口壓力計(M<sub>5</sub>)，附關閉閥(V<sub>1</sub>)，此壓力計一端接至採樣管和樣品區間之四氟乙烯—氟碳化合物T型管，另一端則接至採樣管線入口之T型管。

(二) 採樣器：如圖一和圖二。

- 1.為降低與酸性氟氣體的反應性，採樣區和採樣入口管的上方應採用四氟乙烯材質。採樣區上方(T<sub>p</sub>)有一直徑 25.4 mm 的圓柱狀凹槽附有和紙帶互相垂直之入口管。採樣區下方(T<sub>g</sub>)是一25.4mm 不銹鋼圓柱狀凹槽，圓柱狀凹槽的出口是以直角的方式連接到採樣泵的部分。採樣區下方應能支撐採樣區上方的總壓力約 1.36 kg，兩區之表面皆用機械壓平以確定能緊密封閉。採樣區下方藉電子螺線形電導管抵消彈簧之壓力而下降。
- 2.絞盤，可引導紙帶通過採樣區至拉緊捲軸。
- 3.紙帶應以 1/30 Hz 同步馬達抽經採樣區並捲入拉緊捲軸，可用機械式或光電法標示樣品使樣品間有均勻之空間。利用規律之間隔打孔於紙帶上或其他方法，以利找出所收集之樣品點進行後續分析。當標示機械裝置更換時，能自動關閉抽氣泵。
- 4.計時器，用以控制採樣時間。
- 5.碳翼真空泵，具 30 L/min 之自由空氣容量，應可提供通過二個之紙帶採樣速度為約 15 L/min。自泵浦排出之空氣，通過蘇打石灰玻璃棉過濾器(Sp)，此過濾後之空氣可用來加壓組件前端以避免來自大氣的氟污染。
- 6.樣品流率調整閥：同軸針狀閥，M<sub>3</sub>。
- 7.流率指示計：0~30 L/min，M<sub>1</sub>。
- 8.紙帶：38 mm 寬，經適當之化學處理。
- 9.要有操控紙帶輸送的手動機械裝置。
- 10.所有接頭皆應採用四氟乙烯—氟碳化合物材質。

(三) 校正設備(如圖三)

- 1.入口校正接頭：連接流量校正設備及採樣入口之管線。
- 2.流率計：M<sub>4</sub>，0~30 L/min。
- 3.測試計：M<sub>3</sub>。

(四) HF 滲透管校正器：校正器內所有和 HF 接觸之零件其材質應為四氟乙烯—氟碳化合物。

## 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水經離子選擇電極測定或經濃縮以分光光度分析法確定其氟含量低於 0.005  $\mu$ g/mL。
- (三) 以 0.1 M 檸檬酸酒精溶液處理過之中等滯留性過濾紙帶，寬 38 mm，可當做前過濾紙。
- (四) 以 0.5 N 氫氧化鈉甘油酒精溶液處理過之濾紙，寬 38 mm，可用來去除酸性氣態氟化物。
- (五) 檸檬酸酒精溶液(0.1 M)：溶解 4.203 g 的檸檬酸單水合物於200mL 95% 乙醇中。
- (六) 氫氧化鈉，甘油酒精溶液(0.5 N)：在 200 mL 含 5% 甘油之 95% 乙醇中溶解4.00 g 的氫氧化鈉。

- (七) 總離子強度調整緩衝溶液(TISAB)：加 57 mL 冰醋酸、58 g 氯化鈉及 4 g 的 CDTA ((1,2-cyclohexyl-enedinitrilo) tetraacetic 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。
- (八) TISAB(1+1)：以等量之試劑水稀釋總離子強度調整緩衝液。
- (九) 硫酸(1.0 N)：將 28 mL 之濃硫酸(比重 1.84)加入內含 250 mL 試劑水之 1000 mL 量瓶中，混合均勻，冷卻後再稀釋至標線。
- (十) 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標線。
- (十一) 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。
- (十二) HF 滲透管：35 °C 下，滲透速率為 200 ng/min。
- (十三) 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) 小心調整採樣區之組合裝置，以減少洩漏。
- (二) 調整溫度控制器至 54 °C。
- (三) 調整流率至 15 L/min。
- (四) 調整計時器至所需採樣時間。
- (五) 當入口溫度在 54 °C，流率穩定於 15 L/min 時，進行採樣。
- (六) 記錄入口壓力(M5)讀數以測量入口管之流率。在採樣期間流率應維持穩定。
- (七) 移開紙帶前，應記錄靜壓計讀數，以提供整個操作過程中之平均空氣流率。
- (八) 在適當的期間內移出紙帶，並分別放入乾淨的容器中。
- (九) 可利用大氣中氟化物含量之標準測試方法(手動標準程序)及大氣中氟化物含量之標準測試方法(半自動方法)中光度計法或電位測定法分析各個樣品。

## 七、步驟

- (一) 流率校正
  1. 從校正系統上移去抽氣孔，並依圖三組裝校正設備。
  2. 打開 V1 閥。
  3. 在系統流率為 30 L/min 下，調整溫度控制器(T<sub>2</sub>)之溫度至 54°C。
  4. 將入口校正接頭管線和流率計M4連接，並調整流率至30 L/min。
  5. 不改變閥的設定下，連接入口管和測試計(M<sub>5</sub>)，待系統平衡後，利用壓力計(M<sub>5</sub>)來紀錄 P<sub>3</sub> 之壓力，利用測試計和碼表來測量系統流率。
  6. 使用測試計和碼表來測量系統流率。
  7. 重覆上述步驟測量其他流率，如 1.5、6、12、18 和 24 L/min，每次皆調整 T<sub>2</sub> 的溫度至 54°C。
  8. 以實際流量對壓力指示計(M<sub>5</sub>)的流率作一校正曲線。

9.移開溫度計( $T_2$ )和入口校正接頭後，重新將入口連接在儀器上。若不量測流率時，將閥 V1 關閉。參見「註1」。

註1：若使用其他在管制範圍內之入口溫度，則需針對每一選定的溫度準備一條新的校正曲線。這類的經驗校正一般由氣體定律所計算得到的更為準確。

## (二) 儀器準備

1.紙帶處理：將紙帶通過適當之含浸溶液，乾燥後將其捲成筒狀。這步驟最好以一連續傳動系統完成。

(1)用 0.1 M 檸檬酸酒精溶液處理過之中等滯留性之濾紙。

(2)用 0.5 N 的氫氧化鈉甘油酒精溶液處理過之濾紙。

2.將前過濾紙帶放置在供應軸上方，而酸性氣態氟化物紙帶放置供應軸下方。將紙帶通過採樣區至其各自之捲緊軸上。

## (三) 取得紙帶空白值的步驟

1.試劑空白：應有約 50 % 已處理過的紙帶依七(四)之方法，來檢查其氟化物含量。

2.紙帶之現場空白：由紙帶採樣器取出已處理過的紙帶後，在最後一個樣品後面切下相當於 4 個採樣點長度的紙帶，當作一個樣品來分析，此現場空白的氟化物含量應不超過  $0.3 \mu\text{g}$ 。

## (四) 氟化物分析樣品之準備

1.於未受氟污染之環境下進行分析工作。

2.製備用於收集酸性氣態氟化物之紙帶，以做氟化物之分析。

(1)電位分析切下個別各採樣點紙帶，置於乾淨的 15×150 mm 試管中。加 5 mL 的 (1+1) TISAB 溶液，以漩渦混合器混合數秒鐘。倒入另一乾淨的高壓內襯聚乙烯(或聚丙烯或四氟乙烯—氟碳化合物)燒杯中。依大氣中氟化物含量之標準測試方法(手動標準程序)中電位測定法進行分析。即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  $\mu\text{g}$  數。

(2)半自動分析切下個別採樣點紙帶，置於乾淨的 15×150 mm 試管中，加 5 mL 的試劑水，以漩渦混合器混合數秒鐘。再以半微量過濾法將樣品濾至 8.5 mL 樣品杯中。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續反應，形成藍色化合物後，在波長 624 nm 以光度計測定，或以離子選擇電極測定之。

3.製備用於收集微粒物質的前過濾紙帶，以做氟化物分析。

### (1)電位分析

1-切下個別採樣點紙帶，置於乾淨的 15×150 mm 試管中。加 5 mL 的 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，以漩渦混合器混合數秒鐘，並靜置 5 分鐘。

2-加入等體積的 1 N NaOH 溶液，輕輕倒入另一乾淨的高壓內襯聚乙烯(或聚丙烯或四氟乙烯—氟碳化合物)燒杯中，再加 10 mL 的 TISAB 溶液，參見註2。

註2：在任何特殊採樣程序中，應確認以 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  萃取來定量紙帶上氟含量的回收率。

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。直接插入氟離子選擇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  $\mu\text{g}$  數。

### (2)半自動分析

1-切下個別採樣點紙帶，置於乾淨的 15×150 mm 試管中。加 5 mL 的 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，以漩渦混合器混合數秒鐘，並靜置 5 分鐘。以半微量過濾法將樣品濾至 8.5 mL 樣品杯中。

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。自大氣樣品中蒸餾出氟化氫，將蒸餾液和茜素氟藍硝酸 鏽試劑進行連續反應，形成藍色化合物後，在波長 624 nm 以光度計測定，或氟離子選擇電極測定之。

## 八、結果處理

(一) 依以下公式計算空氣採樣體積

$$C = (R \times 10^{-3}) (t_s) (\eta_s)$$

其中：

$C = 0^\circ\text{C}$ ，101.3 kPa 下之樣品體積， $\text{m}^3$ ，

$R = 0^\circ\text{C}$ ，101.3 kPa 下之採樣速率，L/min，由流量計之校正曲線求出。

$t_s =$  每個採樣點之採樣時間，min。

$\eta_s =$  一個分析樣品的紙帶斑點數。

(二) 計算前過濾紙帶或酸性氣態氟化物紙帶之結果

$$S = (A - B) / C$$

其中：

$S =$  氟化物濃度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$A = \eta_s$  紙帶斑點中氟化物之質量， $\mu\text{g}$

$B =$  相對於  $\eta_s$  紙帶斑點之空白樣品中氟化物之質量  $\mu\text{g}$

## 九、品質管制

(一) 檢量線：檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。

(二) 空白分析：每批次樣品至少執行一個空白樣品分析，空白樣品之氟化物含量應不超過  $0.3 \mu\text{g}$

## 十、精密度與準確度

(一) 精密度

1. 對於採樣 1 小時，氟化物濃度介於  $1 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  範圍之樣品，其相對標準偏差(包括收集效率)約為 5%，樣品濃度高時( $10 \sim 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )為  $< 1\%$ 。當採樣管加熱至  $70^\circ\text{C}$ ，在相對濕度  $45 \sim 90\%$  下，對於濃度介於  $1 \sim 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  之樣品而言，並不影響其精密度。

2. 空氣中氟濃度低於  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  的樣品利用電位計測量時，其樣品沖提之溫度差必須保持在  $\pm 1^\circ\text{C}$  之間。每相差攝氏 1 度，會導致  $2 \sim 3\%$  的誤差。

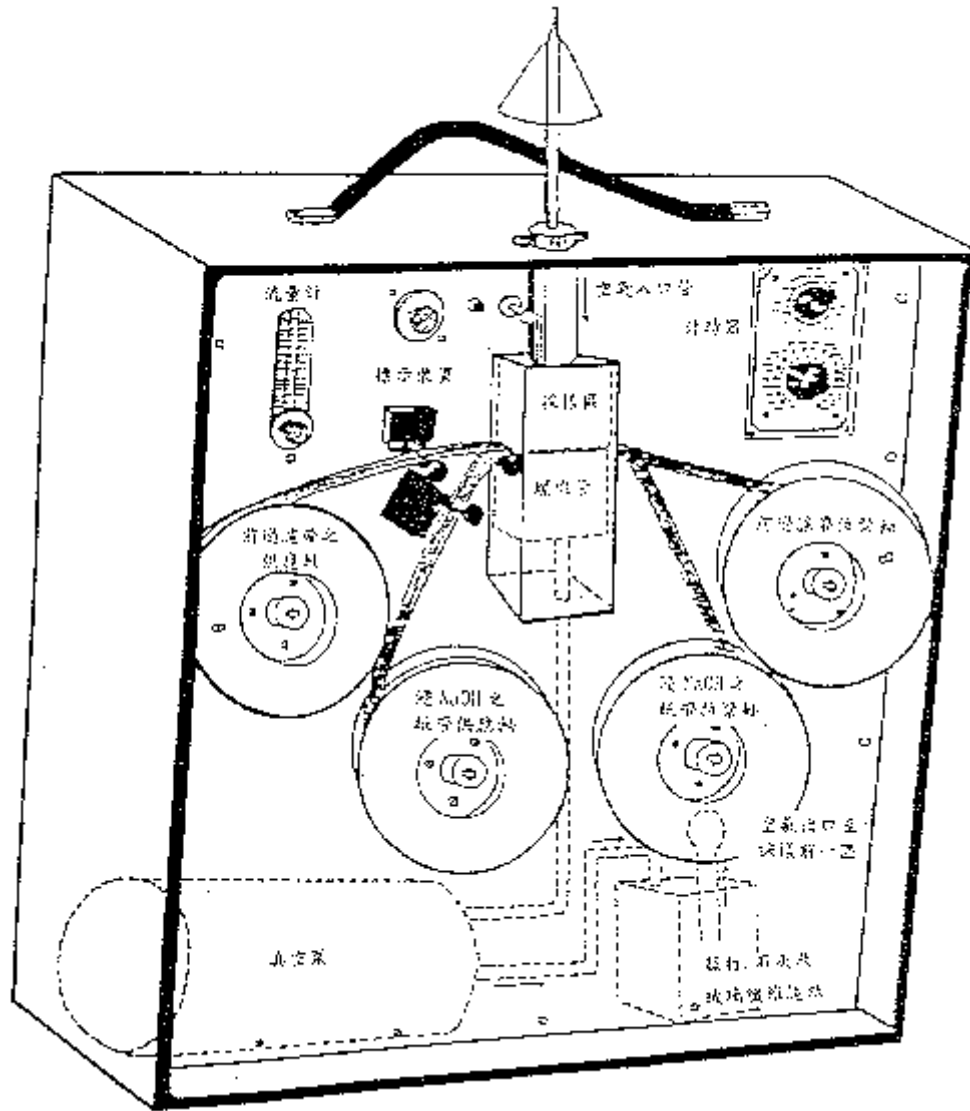
(二) 準確度：對於濃度介於  $2 \sim 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  且採樣時間介於 20~120 分鐘之已知樣品，其氟回收率  $> 95\%$ 。在相對濕度介於  $40 \sim 95\%$ ，當通過入口管的空氣加熱至  $54^\circ\text{C}$  時，被前過濾紙去除之氣態氟化物量可忽略不計。由於研究顯示粉塵會顯著影響偏差，所以於粉塵多的情況下，入口取樣徑必須定期清潔之。

## 十一、參考資料

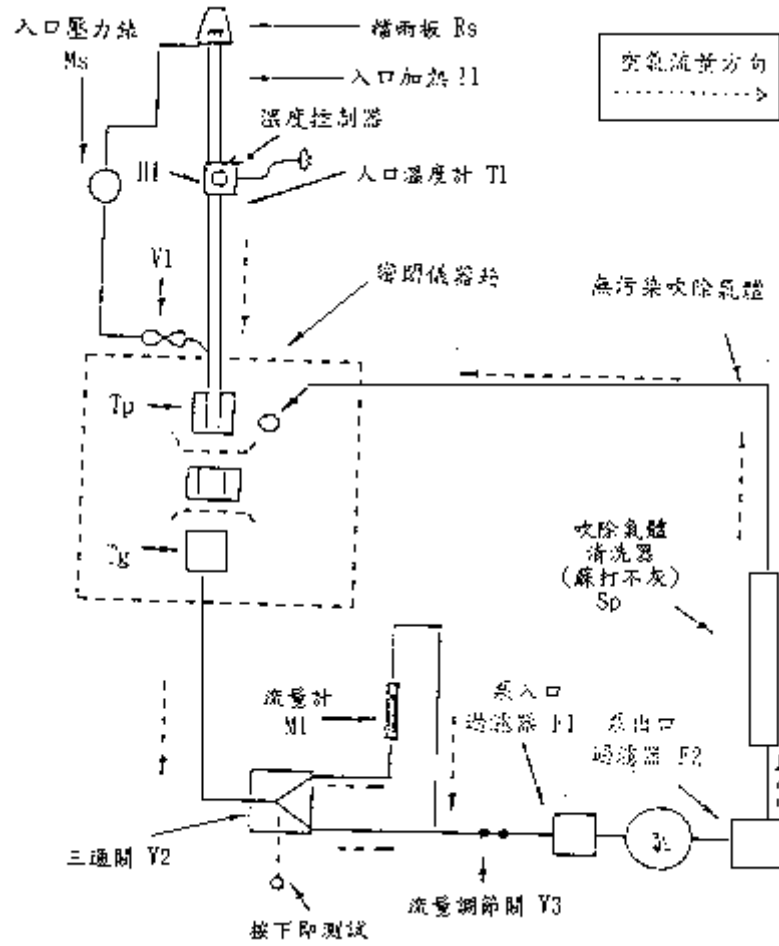
(一) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D3266-91.

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

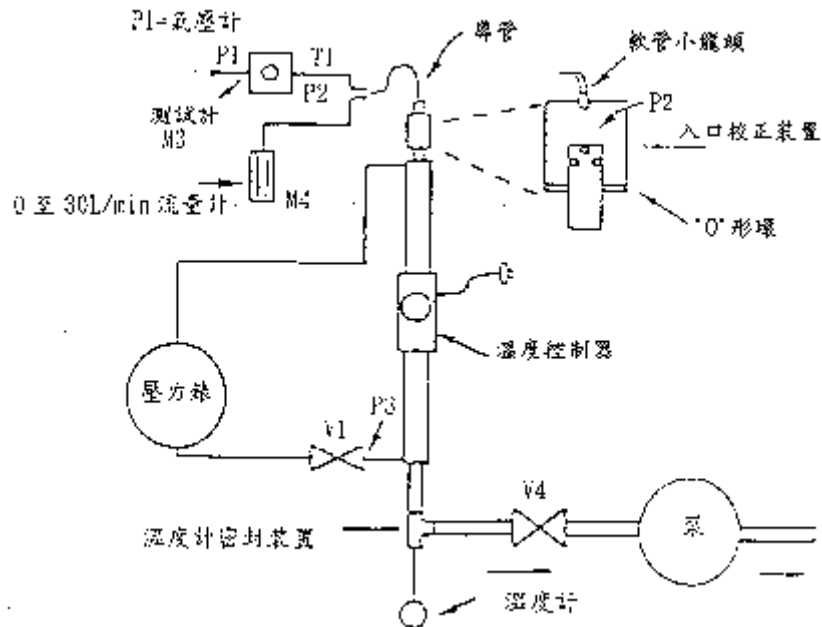
- (三) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D1193.
- (四) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D1356.
- (五) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D1357.
- (六) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D1704.
- (七) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D3195.
- (八) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D3268.
- (九) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D3269.
- (十) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D3270.
- (十一) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D3609.
- (十二) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, D3614.
- (十三) 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, 2D International Clean Air Congress, Washington, DC., 1970.
- (十四) 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.
- (十五) Lodge, James P.Jr., ed., "Methods of Air Sampling and Analysis", Intersociety Committee, 3rd ed., Lewis, Publishers, Inc., 1988, pp.352-356.
- (十六) Zankel, K.L., McGirr, R., Romm, M. Campbell, Miller, R. "Measurement of Ambient Ground-Level Concentrations Hydrogen Fluoride", Journal of The Air Pollution Control Association, Vol 37:1191-1196, 1987.



圖一 雙紙帶採樣器示意圖



圖二 雙紙帶採樣器流量示意圖



圖三 入口流量校正示意圖