



排放管道中氟化物檢測方法－鑷茜錯合劑比色法

中華民國94年11月30日環署檢字第0940097070號公告

自公告日起實施

NIEA A409.71A



一、方法概要

含無機氟化物之試樣氣體，導入氫氧化鈉吸收液後，將試樣氣體溶液稀釋到一定的體積，並加緩衝液調整其 pH 至弱酸性，再加入茜錯合劑溶液(1, 2-dihydroxyanthraquinonyl-3-methylamine-N, N-diaceticacid)與硝酸鑷溶液，使其生成藍紫色之錯合物，於波長620nm 比色定量，求出氟化物之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於經由化學反應所產生，而經排氣管道排放之廢氣中無機氣態氟化物之測定。其濃度定量範圍為 0.2 ~ 1000 mg F⁻/Nm³，採氣量則如表一所示。

三、干擾

- (一) 本方法主要干擾為金屬離子及酸根離子，其來源則為氣體分子或固體粒狀物溶解所造成。若為固體粒狀物，則可在採樣過程中以過濾方式過濾掉絕大部分之粒狀物。同時為避免粒狀氟化物反應影響測值，應使用小孔徑(0.8μm)之不銹鋼篩網來去除粒狀物。
- (二) 試樣氣體中若含有高於容許上限之干擾物質，可利用水蒸氣蒸餾來完成分離氟離子程序，各干擾物質成分與容許量則如表二所示。

四、設備

- (一) 氣體採樣裝置：如圖一所示。
- (二) 去除干擾之蒸餾裝置：如圖二所示。
- (三) pH計。
- (四) 分光光度計或光電光度計：波長可設定於 620 nm 者。
- (五) 天平：可精稱至 0.1 mg 者。

五、試劑

- (一) 試劑水。
- (二) 0.1M 鹽酸：取 0.8 mL 分析試藥級之濃鹽酸(12M)以試劑水定容至 100 mL。
- (三) 酚酞溶液(0.5%，w/v)：稱取 0.5g 酚酞，溶於 50 mL 乙醇(95%)，以試劑水定容至 100 mL，再逐滴加入 0.02M 氫氧化鈉，直至溶液呈微紅色。
- (四) 酚酞溶液(1%，w/v)：稱取 1.0g 酚酞，溶於 50 mL 乙醇(95%)，以試劑水定容至 100 mL。
- (五) 氫氧化鈉溶液(20%，w/v)：將 40 g 分析試藥級氫氧化鈉加入 200 mL 試劑水中。

- (六) 0.02 M 氫氧化鈉溶液：將 0.08 g 分析試藥級氫氧化鈉以試劑水定容至 100 mL。
- (七) 0.1M 氫氧化鈉溶液：將 4.0g 分析試藥級氫氧化鈉以試劑水定容至 1L。
- (八) 2M 氫氧化鈉溶液：將 80g 分析試藥級氫氧化鈉以試劑水定容至 1L。
- (九) 過氯酸(HClO_4)：分析試藥級，配製時先加熱使其產生白色煙霧，然後冷卻之。
- (十) 二氧化矽(粒子大小：100 ~ 150 μm)或玻璃珠(粒子直徑：2 ~ 3m m)，於過氯酸加熱過程中煮沸用。
- (十一) 茜錯合劑(0.002m ol/L)：秤取 0.192 g 茜錯合劑，將其懸浮於約 100 mL 試劑水中，加入少量 2 M 氫氧化鈉溶液(約 2 mL)使其溶解，然後加入 0.1M 鹽酸，調 PH 至 4.5，溶液顏色即從紫色轉成紅色。最後以試劑水定容至 250 mL。
- (十二) 硝酸鑷溶液(0.01m ol/L)：秤取 4.33g 硝酸鑷($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶於試劑水中，定容至 1L。
- (十三) 丙酮：分析試藥級。
- (十四) 醋酸：分析試藥級。
- (十五) 緩衝溶液(pH5.2)：秤取 200 g 分析試藥級醋酸鈉($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，溶於 200 mL 試劑水中，加入約 25 mL 醋酸，混合攪拌完全，調整 pH 至 5.2，以試劑水定容至 1L。
- (十六) 氟離子儲備溶液(100 $\mu\text{g F}^-/\text{mL}$)：精確秤取於 500 ~ 550 $^\circ\text{C}$ 加熱 40 ~ 50 分鐘，經冷卻後之分析試藥級氟化鈉(NaF ，100%) 0.221g，溶於試劑水中並以試劑水定容至 1L，將此溶液貯存於 PE 瓶。
- (十七) 氟離子標準溶液(10 $\mu\text{g F}^-/\text{mL}$)：精確量取 10.0 mL 氟離子儲備溶液(100 $\mu\text{g F}^-/\text{mL}$)，置於 100 mL 量瓶以試劑水定容至標線，將此溶液貯存於 PE 瓶。
- (十八) 氟離子標準溶液(1 $\mu\text{g F}^-/\text{mL}$)：精確量取 10.0 mL 氟離子儲備溶液(100 $\mu\text{g F}^-/\text{mL}$)，置於 1000 mL 量瓶，以試劑水定容至標線，將此溶液貯存於 PE 瓶。

六、採樣及保存

(一) 採集試樣氣體

1. 連結氣體採樣裝置，如圖一所示。
2. 選擇排放管道中氣體流速變化不顯著之位置作為採樣點，以採集到具代表性氣體。
3. 因排氣中無機氟化物或其他腐蝕性化合物會腐蝕管路，故採樣管應使用不銹鋼管或鐵氟龍管等材質製成。
4. 為防止排氣中粒狀物(包括氟化物)混入試樣氣體，應在採樣管適當位置裝填鐵氟龍或纖維樹脂之過濾材料(孔徑：0.8 μm)，並注意過濾材料不可使用玻璃棉材質，因其會與氟化物反應造成干擾。
5. 為防止試樣氣體中所含無機氟化物及水分凝結，採樣管至吸收瓶間之管路須加熱至 110 ~ 120 $^\circ\text{C}$ 以上，且加熱部分之配管連接，須使用共通球面連接管(即磨砂接頭)，不得使用橡膠管。當試樣氣體溫度太高時，則必須將吸收瓶放入冷卻槽中。
6. 採樣管應垂直插入排氣管內，且須插入煙道橫截面 1/3 至 1/2 位置處(如煙道直徑 2m 以上時，須插入至少 1m)，並應儘量縮短採樣管管口至吸收瓶間之距離。
7. 使用 0.1M 氫氧化鈉溶液作為吸收液，在 2 個吸收瓶內各加入 50 mL 吸收液：在旁路用之 2 個洗淨瓶內各加入 50 mL 氫氧化鈉溶液(20%)。
8. 試樣氣體導入吸收瓶前，先將試樣氣體經由旁路排出，在充分清洗並置換管路中氣體後，開始採樣。

9.抽氣流量在 1 ~ 2L /min 間，採氣量則視排氣中無機氟化物預估濃度而定(參考表一)，採氣量小於10L 時，吸引流量讀至小數第二位。當試樣氣體中酸性氣體之濃度過高時，吸收液溫度會上升，此時氣體流量必須減小或將吸收瓶冰浴。

10.採集試樣氣體時，應同時記錄大氣壓力、氣體之溫度與壓力。

(二) 樣品保存

採氣後之吸收液移置 PE 瓶，以試劑水洗吸收瓶，洗液併入 PE 瓶，冷藏後儘速送回實驗室分析。

七、步驟

(一) 分析用檢液之配製

1.無干擾離子存在時

(1)將 PE 瓶內吸收液移置 250 mL 量瓶，以試劑水清洗 PE 瓶，洗液併入量瓶。

(2)加 1 滴酚酞溶液(1 %)，再逐滴加入 0.1M 鹽酸，直至溶液呈無色，然後以試劑水定容至標線此即為分析用檢液。

2.有干擾離子存在時

(1)將 PE 瓶內吸收液，如七、(一)、 1. 步驟操作後，移入 300 mL 磁製蒸發皿(或 300 mL 燒杯)，加 1 ~ 3 滴酚酞溶液(0.5 %)，再逐滴加入 0.1M 氫氧化鈉溶液，直至溶液呈微鹼性之紅色。

(2)將蒸發皿加熱，溶液濃縮至約 30 mL 。

(3)將上述溶液移入 300 mL 凱氏瓶，以大約 10 mL 試劑水清洗蒸發皿，洗液併入凱氏瓶。

(4)將蒸餾裝置連接組合如圖二，以 250 mL 量瓶作為蒸餾承收器，並加入 20 mL 試劑水，注意逆流阻塞器前端必須保持在液面下，然後迅速在凱氏瓶內加入 1 g 的二氧化矽或 10 個玻璃珠，及 40 mL 過氧酸。〔可使用 30 mL 硫酸(將硫酸放入燒杯後，放在加熱板上加熱，直至有白色煙霧產生時即停止加熱，然後冷卻之)來代替 40 mL 過氧酸〕

(5)直接加熱水蒸氣產生瓶與凱氏瓶，開始蒸餾。加熱方式則可使用油浴、甘油浴、覆蓋加熱爐，或其他替代熱媒等，同時必須隨時注意火焰，使水蒸氣能夠導入凱氏瓶溶液內。

(6)在蒸餾開始時，將磨砂活栓保持打開狀態，讓收集器之凝結水流出去。當水蒸氣進入凱氏瓶時，即將磨砂活栓關起來，其關係位置如圖二所示。

(7)當凱氏瓶液溫達到 135 °C 時，開始通入水蒸氣，調整蒸餾溫度在 145 ± 5 °C ，蒸餾速率約 5 mL/min 。繼續蒸餾直至蒸餾承收器液量約為 220 mL 。

(8)蒸餾停止後，俟冷卻，移去連接頭，用少量試劑水清洗冷凝器內部與逆流阻塞器內外部，將洗液併入承受器，然後以試劑水定容至標線，此即為分析用檢液。

(二) 檢量線之建立

1.使用氟離子標準溶液(10 µg F⁻/mL)與(1 µg F⁻/mL)，精取含 0 ~ 50 µg 氟離子標準溶液若干點(約 4 ~ 5 點，分取量最多 20 mL)，分別置入 50 mL 量瓶，加試劑水至 20 mL 。

2.分別加入 5.0 mL 茜錯合劑溶液， 5.0 mL 緩衝溶液，1.0 mL 硝酸鑷溶液，以丙酮定容至標線，緩慢混合振搖後(振搖時會產生氣體，故應小心振搖)，室溫下靜置 90 分鐘。

3.於波長 620nm 測吸光度，以氟離子含量與吸光度關係，繪製標準檢量線。

(三) 樣品測定

- 1.分取一適當量分析用檢液(5 ~ 50 µg 氟離子，最多 20 mL)，加試劑水至 20 mL。
- 2.依七、(二)、2. 操作，讀取於波長 620nm 之吸光度，並由檢量線求出氟離子含量。
- 3.另取 20 mL 試劑水依上述步驟操作，作為空白試驗。

八、結果處理

依下式計算出試樣氣體中之氟化物濃度(mgF⁻/Nm³)若須以其他濃度型式表示，則可依表四換算之。

$$C = \frac{A \times 250 / V}{X \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \times \frac{273}{273 + t}}$$

- C：氟化物濃度(mgF⁻/Nm³)
 A：從檢量線中求出之氟離子含量(µg)
 V：檢液分取量(mL)
 X：試樣氣體採集量(L)
 P_a：大氣壓(mmHg)
 P_m：氣體流量計所吸引氣體之錶壓(mmHg)
 P_v：氣體溫度 t °C時之飽和蒸氣壓(mmHg)
 t：氣體流量計所吸引氣體之溫度(°C)

九、品質管制

每批樣品或每 10 個樣品必須作查核、重覆、吸收液空白及添加分析(添加量為樣品預估濃度 1 ~ 5倍)，其數據必須落在管制範圍± 15 %內。

十、精密度及準確度

於某一實驗室，對於濃度 76.6 mg/Nm³ 標準氣體之測定值標準偏差為 3.5 mg/Nm³，相關之查核樣品、標準氣體樣品數據如表三所示。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，1992，「排氣中氟化物檢驗法—JIS 鑷茜錯合物法標準操作手冊」，「環境檢驗品保制度及污染物檢驗方法之建立—固定污染源空氣污染物檢驗方法之研究及建議(一)」，EPA-81-E3S 2-09-01，PP7-12 ~ 7-21。
- (二) 日本規格協會，1991，K0105，「排ガス中のふつ素化合物分析方法」，JIS ハンドブック 公害關係，PP340-344。
- (三) 1981，中華民國國家標準 CNS 7810K9069，排氣中之氟化物檢驗法。

表一 氟離子濃度與採氣量之關係

預估氟濃度 (mgF/Nm ³)	0.2	1	10	100	1000
試樣氣體 採集量 (L)	≥350	≥70	10	10	10

表二 干擾物成分與容許量

干擾物成分	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
容許量	600	600	12	125	1.2	12	125	125	1250	125

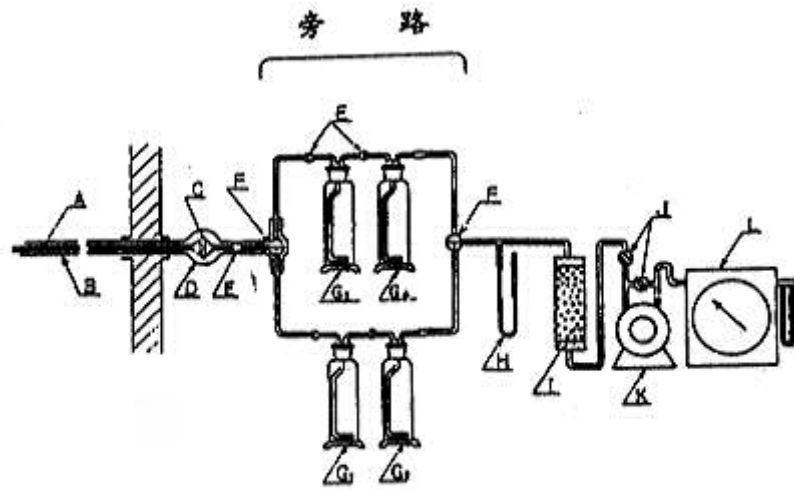
表三 某實驗室相關品管數據

	濃度	回收率±相對標準 偏差 (%)	分析次數
查核樣品	1.0 (μg/mL)	100.4±2.6	7
標準氣體	76.6 (mg/Nm ³)	91.9±4.5	3

表四 其他形式濃度單位換算表

濃度表示	單位	計算公式
氟 (F ⁻)	v/vppm	$C' = C \times \frac{22.41}{20}$
氟化氫 (HF)	mg/Nm ³	$C' = C \times \frac{20}{19}$
	v/vppm	$C' = C \times \frac{22.41}{20}$

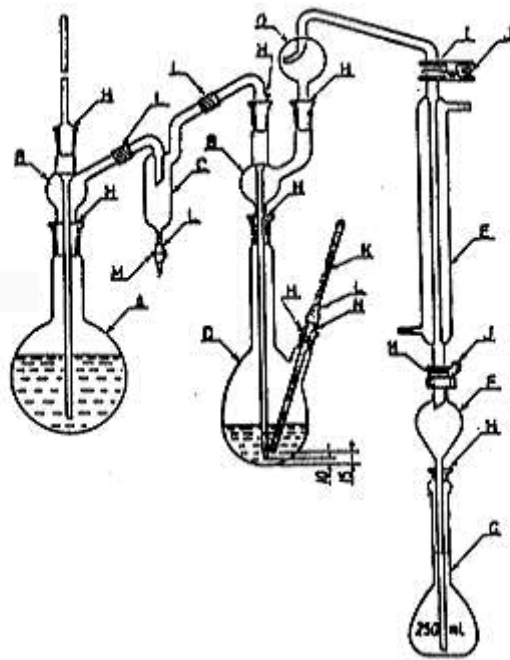
註：C 為氟化物濃度(mgF - /Nm³)



- A: 採樣管 (內部直徑6~15mm)
 B: 加熱保護管
 C: 過濾材質(織弗龍或纖維樹脂)
 D: 電熱帶
 E: 磨砂接頭 (共通球面連結換手管)
 F: 三通活栓
 G₁ G₂: 吸收瓶(250mL)
 G₃ G₄: 洗淨瓶(250mL)
 H: 汞壓力計
 I: 乾燥塔 (裝矽膠顆粒)
 J: 流量調節器
 K: 真空抽氣機
 L: 乾或濕式氣體流量計

圖一 氣體採樣裝置

單位：mm



- | | |
|----------------------|---------------------|
| A. 水蒸氣產生瓶 (1000 mL) | I. 磨砂接頭 (共通球面適合換手管) |
| B. 連接與導入管 | J. 反彈彈簧 |
| C. 收集器 | K. 200 °C 溫度計 |
| D. 凱氏瓶 (300 mL) | L. 橡皮管 |
| E. 李氏冷凝器 (300 mm) | M. 磨砂活栓 |
| F. 逆流阻塞器 | N. 溫度計插入之活栓 |
| G. 蒸餾承受器 (250 mL 量瓶) | O. 球形凝氮罇 |
| H. 磨砂接頭 (共通球面適合換手管) | |

圖二 去除干擾之蒸餾裝置