

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

5019

氟化物

Fluorides aerosol and gas

容許濃度	參考資料：NIOSH 7902 (8/15/94)[1]
勞委會：2.5 mg/m ³ (F-), 3 ppm(HF)	分子式：F-
OSHA：2.5 mg/m ³ (F-), 3 ppm(HF)	分子量：18.998
NIOSH：2.5 mg/m ³ (F-), 3 ppm(HF)	
ACGIH：2.4 mg/m ³ (F-), ceiling 3 ppm(HF)	
(1ppm HF = 0.818 mg/m ³)	
基本物性：	別名：氟化氫，氫氟酸
氟的鹽類在酸性中會放出HF	CAS No.：7664-39-3(HF)
沸點：19.5°C	RTECS No.：MW7875000(HF)

採	樣	分	析
採樣介質：0.8 μm 纖維素酯濾紙串聯處理過的濾紙(0.8 μm 纖維素酯濾紙+以Na ₂ CO ₃ 處理過的纖維素酯濾紙)		方 法：離子濃度測定計	
採樣流率：1~2 L/min		分析元素：氟離子(F ⁻)	
採樣時間：最小：20L @2.5mg/m ³ 最大：800L @2.5mg/m ³		樣品處理： 纖維素酯濾紙(粒狀F ⁻)：以NaOH溶解，溶解於50mL H ₂ O ₂ +TISAB	
採樣運送：例行性		處理過的濾紙(氣態F ⁻)：以H ₂ O、TISAB萃取以50mL H ₂ O萃取+TISAB	
樣品穩定性：穩定		標準溶液：標準氟離子溶於TISAB中	
現場空白樣品：樣品數的10%，至少需二個以上		檢量線範圍：0.4~24 μgF ⁻ /mL	
準 確 度 [1]		可量化最低濃度：0.4 μgF ⁻	
範圍：未測定		分析變異係數(CVa)：0.9%	
偏差：未測定			
總變異係數(CVT)：未測定			
準確度：未測定			

適用範圍：本方法對於250 L的空氣樣品的有效分析濃度範圍為 10.1~5 mg/m³。氣態的氟化物可以H₂O溶出，而不溶的粒子則須以溶解(fusion)的方法處理，若樣品中含有鉛則在測定中將產生誤差，本方法一般適用於冶金、陶瓷玻璃、半導體、氟化學工業及水處理的行業。

干 擾：OH⁻的濃度大於F⁻的1/10將會產生正誤差，一般可加入TISAB並調整pH值至5.5以避免此擾。加入0.1M cyclohexylene diamine tertacetic acid (CDTA)將抑制500 μg/mL Fe³⁺與90 μg/mL Si⁴⁺, Al³⁺會造成負干擾，濃度大於 8 μg/mL仍無法被抑制。

安全衛生注意事項：(以HF為例)

1. 危害性分類為6.1及8二類(腐蝕性物質及毒性物質)。
2. 氫氟酸對於皮膚，眼睛具有腐蝕性，操作時必需在煙櫃中進行。

1. 試藥

1.1 alkaline fixative solution:

溶解25g的碳酸鈉於去離子水中，再加入 20 mL的甘油(glycerol)，然後再以去離子水稀釋至 1L。

1.2 總離子強度活性緩衝溶液(TISAB)

(total ionic strength activity buffer)

將37克的氯化鉀，68g的醋酸鈉和36克的CDTA溶於水中，再以1:1 HCl調整pH值至5.5± 0.2，再以水稀釋至1L。

1.3 檢量儲備溶液 100 $\mu\text{gF/mL}$ 取經烘乾之0.2211 g NaF（在105°C下乾燥 2 小時），以去離子水稀釋至 1L。

1.4 氫氧化鈉，20%（w/v）：

取 200g 的NaOH，以去離子稀釋至 1000 mL。

1.5 去離子水或蒸餾水。

2. 設備

2.1 採集設備：

兩個連接之濾紙採集裝置a.將 37mm纖維素的濾紙墊片，以約0.8mL alkaline fixative溶液，將其置於 105°C 下乾燥 30~45 分鐘，然後置入濾紙匣中，封好。b.採樣組合：將 37mm，0.8 μm 的纖維素酯濾紙置於未處理過的濾紙墊上，並裝於濾紙匣中，後接一個PVC管連接另一組濾匣，含已處理過濾紙墊片。

孔徑 0.8 μm ，直徑為 37 mm的纖維素酯濾紙的濾紙匣，改接經處理過的纖維素濾紙墊片。纖維素濾紙墊片：加0.8mL的 alkaline fixative solution(37mm纖維／濾紙墊片)於纖維素濾紙上以 105 °C烘箱、烘乾 30~45分鐘。

2.2 個人採樣泵：流率為 1~2 mL/min。

2.3 20mL之（inconel）鎳或英高（Inconel）鎳坩鍋。

2.4 pH 電極。

2.5 氟離子電極。

2.6 離子濃度測定計。

2.7 磁攪拌器。

2.8 50 mL，100 mL量瓶。

2.9 100 mL塑膠燒杯。

2.10 吸管。

3. 採樣

3.1 校正個人採樣泵的流率，校正時，採樣泵連接集設備（兩個串聯之濾紙匣，匣內裝濾紙及濾紙墊）一同校正。

3.2 採樣泵流率調於 1~2 L/min 之間，採樣總體積為 20~800 L，每張濾紙上的總粉塵量不得超過2mg，不得超出濾紙的負荷。

3.3 採樣結束後，將兩個濾紙匣分離加蓋封裝，分別運送。

4. 樣品前處理

4.1 纖維素酯濾紙部分（用於粒狀氟化物）

將濾紙移入鎳坩鍋中加入 20% 的NaOH

待鎳坩鍋中溶液蒸發近乾

將鎳坩鍋加熱至熔融溫度 1~2 分後，待靜置冷卻後再加入 5 mL的去離子水。

將樣品移至100 mL的塑膠燒杯。

再以 25 mL的TISAB清洗鎳坩鍋並加入數滴之1:1的HCl。

以1：1的HCl調整pH值約為5.5± 0.2。

再將樣品移至 50 mL 的量瓶中，以去離子水稀釋至刻度。

4.2 纖維素濾紙墊：（用於氣態氟化物）

將纖維濾紙墊片取出，放入100 mL塑膠燒杯中

加入 25 mL 的TISAB與25 mL的去離子水

充分混合後，並攪拌至泥漿狀

5. 檢量線製作與品管

5.1 配製一系列標準溶液，濃度範圍為 0.03~1.2 mgF-／樣品。

添加已知量的標準溶液於 25 mL 的TISAB與 5 mL，20% NaOH溶液中（用於粒狀氟化物）或25 mL TISAB溶液中（用於氣態氟化物）。

以 1:1 的鹽酸調整pH值約為 5.5± 0.2。

將pH值約為 5.5± 0.2 的鹽酸溶液移至 50 mL 的量瓶中，以去離子水稀釋至 50 mL 刻度。注意檢量標準溶液置於PE瓶中，於4°C下貯存至少可保存1個月。

昨根據步驟6.1，6.2同時分析樣品，空白樣品與標準樣品。

準備一張半對數紙，將氟離子濃度劃在對數軸而 mV 劃在直線軸上，即可作出檢量線。

6. 定量

6.1 將溶液冷卻至室溫，並倒入 50 mL 燒杯中。將氟電極及參考電極浸入樣品中並充分攪拌。

6.2 等讀數穩定後，記錄 mV 讀數。

注意： 記錄讀數時注意溫度函數、樣品與標準溶液均應在相同溫度下測定 (± 2°C)。

6.3 脫附效率a：

化 合 物	容許濃度 (ppm)	相當採樣 體 積 (L)	脫附濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	平均脫附 效 率 (%)	分析變異 係數 CVa (%)
-				a	a
F	2	20~80	0.8 ~3.2	93.1	1.1
-				b	b
F	2	20~80	0.76~3.05	102.1	0.7

a. 粒狀氟化物

b. 氣態氟化物

7. 計算

7.1 量測所得氟離子電極的電位 (mV)，再以檢量線計算出相對應樣品的濃度 $\mu\text{g/mL}$ 。

7.2 計算出空氣中氟的濃度：

$$CF = \frac{Cs \times Vs}{V}$$

VF：空氣中氟的濃度 (mg/m^3)

Cs：溶液中的濃度 ($\mu\text{g/mL}$)

Cs：樣品的總體積 (mL)

V：採樣體積(L)

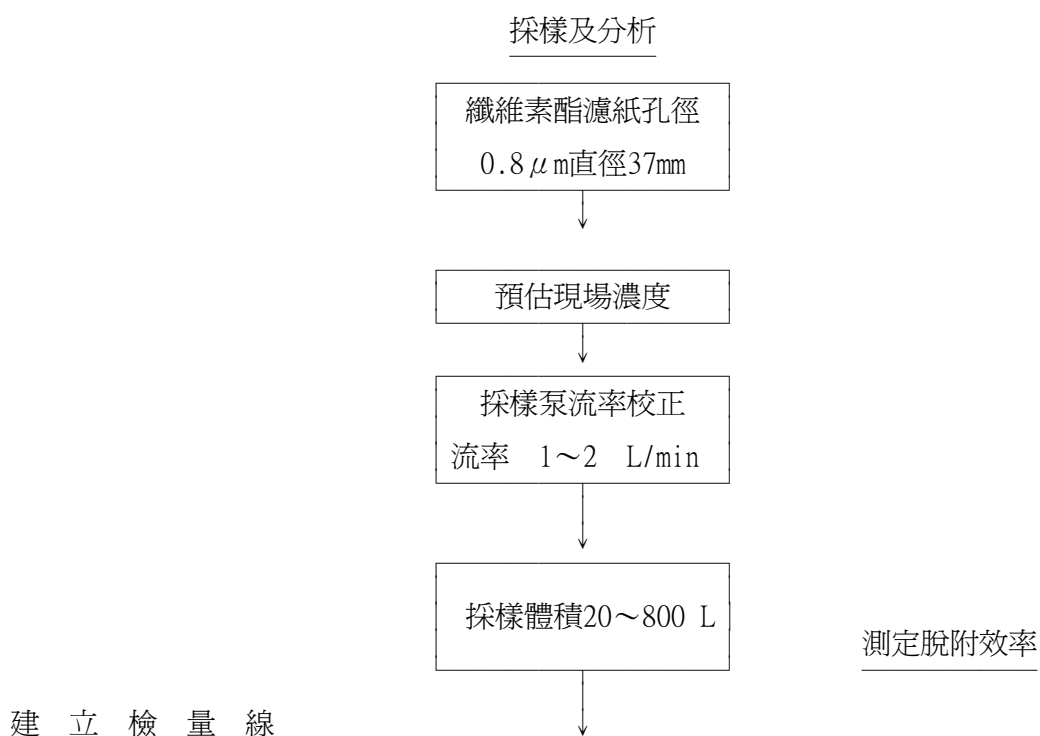
8. 文獻

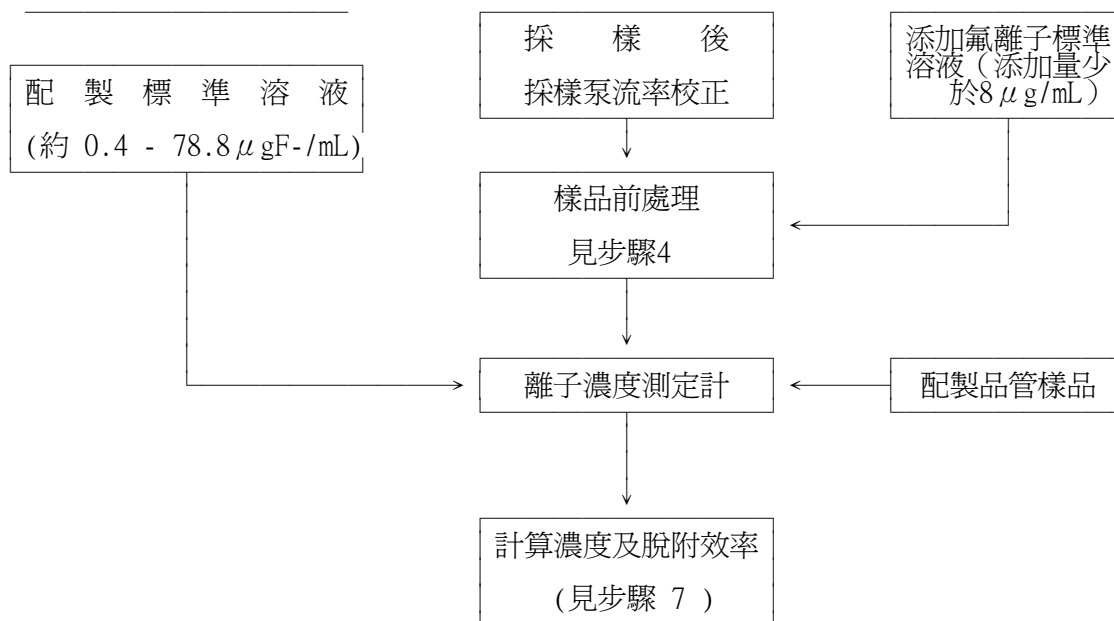
[1] NIOSH Manual of Analytical Method, 4th ed. NIOSH, Cincinnati, Ohio, Method 7902, 1994.

[2] “勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準”，行政院勞工委員會，民國84年6月。

- [3] Criteria for a Recommended Standard...Occupational Exposure to Inorganic Fluorides, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 76-103 (1975).
- [4] Criteria for a Recommended Standard..Occupational Exposure to Hydrogen Fluoride, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 76-143 (1976).
- [5] Documentation of the NIOSH Validation Tests, S176, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185 (1977),
- [6] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., Vol. 1, P&CAM 2, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-C (1977).
- [7] Ibid., P&CAM 117.
- [8] Ibid., V.3, U.S. Department of Health, Education, and Welfare Publ. (NIOSH) 77-157-C (1977).
- [9] Elfers, L. and C.E. Decker. Determination of Fluoride in Air and Stack Gas Samples by use of an Ion Specific Electrode Anal. Chem., 40, 1658 (1968).
- [10] Annual Book of ASTM Standards, Part 26, ASTM D3267-80, Continuous Separation and Collection of Particulate and Water-Soluble Gaseous Fluorides in the Atmosphere (1980).
- [11] Weinstein, L.H. and R.H. Mandle. The Separation and Collection of Gaseous and Particulate Fluorides, VDI Berichte Nr., 164:53-63 (1971).
- [12] Abell, M.T. Evaluation of Methods for Fluorides, Internal Report, NIOSH, DPSE (1975).
- [13] UBTL Reports, NIOSH Sequence #2454, 2703, 3117 and 366 (unpublished).

附註一 採樣分析流程圖





附註二：所參考分析法之主要依據

1. 本分析方法是沿用NIOSH 7902分析方法而得。

2. 儀器分析條件：

方 法：離子濃度測定計

分 析 物：氟離子(F⁻)

最 終 溶 液：50mL

標 準 樣 品：NaF溶於 25 mL TISAB中 (for gaseous F⁻) 或25 mL TISAB
， 50mL 20% NaOH中 (for particulate F⁻)

檢量線範圍：30~1200 μgF⁻/樣品

預估偵測極限：3 μg/F⁻

分析變異係數：1/7%

溶方法評估

在 55~220 μg濃度下之 HF 樣品，其分析變異係數約為 1.7%回
收率為 100.0%[5]。現場樣品分析結果，氣態及粒狀之F⁻，其偵測極限
為3 μg/樣品，而採集濃度範圍，對氣態F⁻樣品而言為 4~61 μg/樣品
，而微粒子F⁻樣品而言為 4~410 μg/樣品。

方法驗證

化 合 物	添 加 量(μg)	平均脫附效率	分析變異係數
_* F	0.8 ~3.2	98.7%	0.8%

*粒狀氟化物