

# 排放管道中總氟化物檢測方法－離子選擇電極法

中華民國 111 年 9 月 28 日環署授檢字第 1117106493 號公告

自即日生效

NIEA A458.70C

## 一、方法概要

以等速吸引方式抽取排放管道中含有氟化物(Fluoride)之氣體與粒狀物，並使用水與濾紙進行收集，再以離子選擇電極法測定總氟化物。

## 二、適用範圍

本方法適用於檢測排放管道中總氟化物之濃度。但未包含氟碳化合物(Fluorocarbons)，例如：氟利昂(Freons)。

## 三、干擾

油脂可能在樣品暴露過程中吸附氟化物造成被低估。

## 四、設備與材料

### (一) 採樣組裝

本方法採用之採樣組裝如圖一所示，也可採用商業化組合式設備，各組件說明如下：

1. 吸氣嘴(Nozzle)：使用不鏽鋼或玻璃材質之吸氣嘴，吸氣嘴前端應為鋒利的錐形，角度應  $\leq 30^\circ$ ，且角度改變應在管之外壁，以保持吸氣嘴內徑不變。吸氣嘴之設計應為鈎鉤型或胳膊型。而吸氣嘴口徑之選用與氣流速度及採樣體積有關，應備妥一系列不同口徑之吸氣嘴，以適合採樣時等速吸引之要求。典型吸氣嘴內徑範圍從 0.32 公分至 1.27 公分。當使用較大抽氣體積之採樣組裝時，可使用較大口徑之吸氣嘴。每個吸氣嘴內徑必須經過校正。
2. 採樣管內管(Probe liner)：採樣管內管需為硼矽玻璃或不鏽鋼材質。當濾紙安裝在採樣管後，採樣管必須有加熱系統以防止因水氣冷凝導致濾紙堵塞，但採樣管溫度應維持在  $120^\circ\text{C} \pm 14^\circ\text{C}$ 。
3. 皮托管(Pitot tube)：S 型皮托管材質應為金屬（如不鏽鋼），建議外徑介於 0.48 公分至 0.95 公分之間，且必須確認其原廠皮托管係數，皮托管應編號碼並刻在管壁上。皮托管構造特

性如「排放管道中鹵化氫及鹵素檢測方法—等速吸引法」(NIEA A450.7) (註1)。

4. 壓差計(Differential pressure gauge)：斜臂式壓力計或同級設備。大多數採樣組裝配備有 10 英吋(in.)水柱傾斜直立式壓差計，在 0 in. 至 1 in.傾斜的範圍最小刻度至 0.01 in.H<sub>2</sub>O，而在 1 in.至 10 in.傾斜的範圍最小刻度至 0.1 in.H<sub>2</sub>O。前述型式之壓差計（或其他相同零敏度的壓差錶）符合量測  $\Delta p$  低至 1.27 公釐 (0.05 in.)H<sub>2</sub>O 之需求。必須有二個壓差計，一個壓差計用於量測皮托管速度壓差 ( $\Delta p$ )，而另一個用於量測小孔壓力計壓差( $\Delta H$ )。
5. 濾紙固定器(Filter holder)：濾紙固定器必須使濾紙任何周邊處均能防止漏氣。若濾紙安裝在採樣管和第一衝擊瓶之間，使用硼矽玻璃之濾紙固定器，並搭配不鏽鋼篩網的濾紙支撐體與矽橡膠密封墊圈，不能使用燒結玻璃(Glass frit)或燒結金屬(Sintered metal)的濾紙支撐體。若濾紙安裝位置在第三與第四衝擊瓶間，可使用硼矽玻璃材質之濾紙固定器，並搭配燒結玻璃之濾紙支撐體及矽橡膠密封墊圈。
6. 濾紙加熱系統 (Filter heating system)：加熱系統在採樣時可維持濾紙固定器周圍的溫度在 120 °C ± 14 °C，應有熱電偶能在採樣時監測濾紙附近之溫度。
7. 衝擊瓶組(Impinger train)：使用磨砂玻璃、真空密封接頭串接四個衝擊瓶（如圖一所示），第一、第三及第四衝擊瓶為 Greenburg - Smith 修正衝擊瓶（其吸收管末端為內徑 1.3 公分距衝擊瓶底部 1.3 公分之玻璃管），第二衝擊瓶為 Greenberg - Smith 標準衝擊瓶。必須在最後一個衝擊瓶的出口端放置熱電偶顯示溫度（0 °C 至 25 °C 間和參考溫度計量測誤差在 ± 1 °C 以內）。
8. 計量系統(Metering system)：包括真空表、無漏泵、在 0 °C 至 90 °C 間和真值量測誤差能在 ± 3 °C 之溫度感應器、體積測量誤差在 ± 2 % 以內之乾式氣體流率計，相關設備如圖一所示。其他計量系統可維持等速採樣誤差在 ± 10 % 以內且採樣體積測量誤差在 ± 2 % 以內者也可使用。當計量系統結合皮托管使用時，系統必須能經由定時檢查或計算圖表，來確認等速吸引率。須使用溫度感應器來監測下列的採樣組裝部位：

#### (1) 管道排氣

- (2) 採樣管內管
  - (3) 濾紙固定器
  - (4) 矽膠衝擊瓶出口
  - (5) 乾式氣體流量計入口
  - (6) 乾式氣體流量計出口
9. 大氣壓力計(Barometer)：可量測大氣壓至 2.5 mmHg(0.1 in.Hg)刻度之氣壓計。
10. 氣體密度測試設備 (Gas density determination equipment)：用來決定排放管道排氣流量、分子量、含水率等裝備，包括用來測定排放管道排氣流速與靜壓、排氣溫度、排氣 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> (由差值得出) 濃度、量測氣體體積及溫度與壓力、衝擊瓶收集之冷凝水重量，排放管道中氣體組成裝置可參考「排放管道中氣體組成檢測方法－奧賽德方法」(NIEA A003.7)之規定。

## (二) 樣品回收

1. 採樣管內管及吸氣嘴清洗毛刷：用於清洗採樣管內管及樣品傳輸管內管之不鏽鋼柄尼龍毛刷，需有不鏽鋼、尼龍、鐵氟龍或類似材質之延長柄，柄之長度應大於採樣管及樣品傳輸管之長度。而刷子之大小，應適於清洗採樣管壁及吸氣嘴。
2. 洗瓶：使用 2 個玻璃洗瓶，也可使用聚乙烯洗瓶。
3. 樣品儲存容器：廣口、高密度聚乙烯瓶，用於收集淋洗液及衝擊瓶內的水樣，1 L。
4. 量筒或天平：量測冷凝水可至 0.5 mL 或 0.5 g。
5. 橡膠刮勺：用來將矽膠移至容器，如在現場直接稱矽膠重時可不需要。
6. 塑膠儲存容器：用於儲存矽膠的密封容器。
7. 漏斗：玻璃或聚乙烯材質，用於樣品回收。

## (三) 樣品製備及分析

1. 蒸餾裝置：如圖二所示之玻璃蒸餾裝置。

2. 加熱裝置：半球型加熱包、本生燈或功能相似者。
3. 高溫爐：能加熱至 600 °C。
4. 坩堝：鎳或相容材質，75 mL 至 100 mL。
5. 燒杯：500 mL、1500 mL。
6. 量瓶：50 mL。
7. 三角燒瓶或圓底燒瓶：500 mL 或適當體積。
8. 恆溫水浴槽：室溫條件下能維持溫度誤差在  $\pm 1$  °C 以內。
9. 天平：可精稱至 0.5 g。
10. 氟化物活性感應電極(Fluoride ion activity sensing electrode)。
11. 參考電極(Reference electrode)：單接合(Single junction)、套筒(Sleeve)式或其他相似功能。
12. 電位計(Electrometer)：解析度  $\pm 0.1$  mv 之 pH 測定儀或特定性離子分析儀（特定性離子電極）。
13. 電磁攪拌器和鐵氟龍披覆之攪拌棒。
14. 燒杯：聚乙烯材質，100 mL。

## 五、試劑（註2）

### （一）採樣及樣品回收用

1. 濾紙：若濾紙安裝在第三支和第四支衝擊瓶間，使用 Whatman No.1 濾紙或相同規格之濾紙，濾紙大小須符合濾紙固定器。若濾紙安裝在採樣管和第一衝擊瓶間，可使用任何合適的濾紙材質（例如：紙、有機薄膜），必須在最高溫度 135 °C 下能長時間耐受，並且對於 0.3  $\mu\text{m}$  之苯二甲酸二辛酯(DOP) 微粒測試(Dioctyl phthalate smoke particles)有至少 95 % 收集效率 (< 5 % 穿透率)，濾紙須有捕集效率測試合格證明或依 ASTM 標準方法 D2986-95a 執行捕集效率測試。濾紙本身必須為低氟化物空白值(< 0.015 mg F<sup>-</sup>/cm<sup>2</sup>)，執行採樣前，須先檢測至少三張濾紙中氟化物的空白平均值。玻璃纖維濾紙的氟化物空白值較高，故不適用。
2. 試劑水：電阻率  $\geq 16$  M $\Omega$ -cm。

3. 矽膠 (Silica gel) : 6 mesh 至 16 mesh 可變色之矽膠，使用過者置於約 175 °C (350 °F) 烘乾 2 小時，新購者可直接使用，其他具有相同效果之乾燥劑亦可。
4. 碎冰塊。
5. 活栓潤滑油 (Stopcock grease) : 不溶於丙酮，熱穩定性之矽油 (Silicone grease)。如衝擊瓶連接處使用鐵氟龍墊圈或類似物質連接，可不需要使用矽油。
6. Viton 碳氟化合物環狀墊圈或相似功能。

## (二) 樣品製備及分析

1. 試劑水：同五、(一) 2.。
2. 氧化鈣(CaO)：需經確認 F<sup>-</sup>含量 ≤ 0.005 %。
3. 酚酞指示劑：取 0.1 克酚酞(Phenolphthalein)溶解於含 50 mL 90 % 乙醇及 50 mL 水之混合溶液。
4. 氫氧化鈉(NaOH)：顆粒(Pellets)。
5. 濃硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。
6. 濾紙：Whatman No. 541 或相同規格。
7. 氫氧化鈉溶液，5 M：稱取 20 克氫氧化鈉溶解於 100 mL 水中。
8. 硫酸，25 % (v/v)：取 1 份濃硫酸與 3 份水混合。
9. 總離子強度調節緩衝劑(Total ion strength adjust buffer，簡稱 TISAB)：取約 500 mL 試劑水，置於 1 L 之燒杯，加入 57 mL 冰醋酸(Glacial acetic acid)，58 g 氯化鈉 (NaCl)及 4.0 g 1,2 - 環己烯二胺四醋酸 (1,2-Cyclohexylenedinitrilotetraacetic acid，簡稱 CDTA)，攪拌至溶解，再將燒杯放置於水浴槽內冷卻至 20 °C，攪拌並緩慢加入 5 M NaOH 至混合液中，同時以校正過的 pH/參考電極，持續量測混合液之 pH 值至 5.3。將混合液倒入 1 L 的量瓶內，以去離子蒸餾水稀釋，並定容至刻度線。亦可使用市售總離子強度調節緩衝劑。
10. 氟化物標準溶液：濃度 0.1 M，稱取約 10 g 氟化鈉(NaF)置於烘箱中乾燥至少 2 小時(110 °C)後，放置於乾燥箱內備用。稱取 4.2 g 氟化鈉(NaF)放入 1 L 量瓶內，以適量試劑水稀釋

溶解，再以試劑水定量至刻度。亦可使用市售經確認之標準溶液。

## 六、採樣與保存

### (一) 採樣步驟

#### 1. 採樣前之準備

- (1) 矽膠：準備數個氣密性容器，於每個容器裝入 200 g 至 300 g 矽膠。對每個含矽膠之容器稱重至 0.5 g，並記錄重量。也可選擇不先將矽膠稱重，在組合採樣裝置前將矽膠裝入衝擊瓶並直接稱重。
- (2) 濾紙：面向光目視檢查濾紙是否有不規則裂紋或有小孔，如有需更換濾紙。

#### 2. 採樣前決定事項

- (1) 選擇測定孔位置：測定離測定孔最近之上游及下游擾流處（如排放管道中轉彎、擴大或收縮或可看見的火焰）之距離，並除以管道直徑或相當直徑，以管道直徑倍數來表示距離。正常測定孔應選在離任何擾流處下游 8 倍管道直徑及上游 2 倍管道直徑以上位置，無法依上述設置時，則至少應在離任何擾流處下游 1.5 倍管道直徑及上游 0.5 倍管道直徑之位置。
- (2) 若污染源排放口無法提供適當之採樣設施（如百葉窗式排放口），可依下列規定設置排放管道，以供採樣。
  - A. 由污染源排放處（如百葉窗壁面）以管線引出部分排氣至設置之排放管道，且引出排氣不得造成排氣稀釋之現象（如維持排氣為正壓並封閉非必要之排放口）。
  - B. 將排氣自污染源排放處引出之管線以及設置之排放管道必須以隔熱材料包覆，以維持排氣溫度或加熱以維持排氣溫度在  $120^{\circ}\text{C} \pm 14^{\circ}\text{C}$ 。
  - C. 設置直徑大於 30 公分之排放管道，以抽風機將排氣抽出（排氣流速  $\geq 7 \text{ m/sec}$ ）經由排放管道排出至大氣中。
  - D. 排放管道應設置測定孔、安全平台、扶梯及電力設施。採樣設施需能符合「檢查鑑定公私場所空氣污染物排放狀況之採樣設施規範」之規定。

E.採樣時應確認現場之溫度、一氧化碳濃度等測定值，確定無安全顧慮時再進行（攜帶一氧化碳測定器，一氧化碳濃度在 50 ppm 以上時應避免進入）。

(3) 決定採樣點數目：

A.符合下游 8 倍及上游 2 倍時，當管道直徑大於 0.61 公尺時，採樣點總數為 12 點；即二個垂直相交直徑線上各 6 點，介於 0.30 至 0.61 公尺時總數為 8 點；即二個垂直相交直徑線上各 4 點（方形管道為 9 點）。

B.未符合下游 8 倍及上游 2 倍時，則依圖三取 A、B 值分別畫垂直線，A、B 值分別代表測定孔距擾流處上、下游距離，以管道內徑倍數表示，如果兩垂直線各與不同橫線相交，則使用較高之採樣點數目。

(4) 決定採樣點位置：

A.圓形管道在 2 垂直直徑上各採樣點的位置依表一規定，圖四為採樣總點數為 12 點的相對位置。

B.當管道直徑大於 0.61 公尺時，採樣點和管道壁距離不得小於 2.5 公分；當管道直徑小於 0.61 公尺時，採樣點和管道壁距離不得小於 1.3 公分。無法符合這些準則時，依據下列程序調整採樣點之位置。

(a)當管道直徑大於 0.61 公尺，任何採樣點和管道壁距離在 2.5 公分以內時，需重新定位離開管道壁至(a)距離為 2.5 公分或(b)距離等於吸氣嘴內徑，以 2 者之較大者為準。這些重新定位之採樣點（在一直徑上的末端）將做為調整後之採樣點。

(b)當 2 個連續採樣點結合形成 1 個調整後之採樣點，在採樣或測定流速時，將調整後之採樣點當作 2 個分離之採樣點，並記錄數據。

(c)當管道直徑等於或小於 0.61 公尺時，任何採樣點和管道壁距離在 1.3 公分以內時，需重新定位離開管道壁至(a)距離為 1.3 公分或(b)距離等於吸氣嘴內徑，以 2 者之較大者為準。這些重新定位之採樣點將做為調整後之採樣點（註 3、註 4）。

C.矩形管道採樣點位置依表二規定，採樣點相對位置範例如圖五。採樣點離管道壁太近之情形不太可能發生在矩形管道。

(5) 小型管道之採樣點數目及採樣點位置

當排放管道小於 0.30 公尺直徑或 0.071 平方公尺橫斷面積，但等於或大於 0.10 公尺直徑或 0.0081 平方公尺橫斷面積時，採樣點數目及採樣點位置如下：

- A. 測定孔應選在離任何擾流處如排放管道中轉彎、擴大或收縮或可看見的火焰下游 8 倍管道直徑及上游 10 倍管道直徑以上位置。然後將流速測定設置在污染物量測位置下游 8 倍管道直徑之位置（如圖六）。無法依上述設置時，污染物量測位置至少應在離任何擾流處下游 1.5 倍管道直徑及上游 0.5 倍管道直徑之位置。接著將流速測定設置在污染物量測位置下游 2 倍管道直徑之位置。
- B. 依流速測定及污染物採樣位置使用圖三決定採樣點數。測定從流速測定及污染物採樣位置分別至最近之上游及下游擾流處之距離，並將每一距離除以管道直徑或相當直徑，以管道直徑倍數來表示此距離。4 個距離的每 1 個依圖三決定採樣點數。選擇 4 個採樣點數之最大值，因此圓形管道採樣點為 4 的倍數；矩形管道採樣點數則參照表二。當符合圖六理想的管道測定孔位置準則時，需要之最小採樣點數在圓形管道為 8 點而矩形管道為 9 點。
- C. 依六、（一）2. (4) 決定管道橫斷面之採樣點位置（註 5、註 6）。

(6) 排氣組成及含水率之測定：

- A. 排放管道中氣體組成測定，可使用自動分析儀或奧賽德分析儀測定排氣組成，若使用奧賽德分析儀依排放管道中氣體組成檢測方法-奧賽德方法(NIEA A003.7) 測定排氣組成，至少應於每個樣品採樣前、中、後各測定排氣組成乙次。
- B. 含水率測定，參考「排放管道中鹵化氫及鹵素檢測方法—等速吸引法」(NIEA A450.7) 之測定含水率方法或其他適當方法。

(7) 計量系統測漏：配合採樣主機校正，每 6 個月依「排放管道中鹵化氫及鹵素檢測方法—等速吸引法」(NIEA A450.7) 執行測漏檢查。

(8) 管道排氣之壓力、溫度及流速範圍之測定，參考「排放管道中鹵化氫及鹵素檢測方法—等速吸引法」(NIEA



A450.7)。

- (9) 選擇吸氣嘴尺寸：根據排氣流速範圍選擇適當尺寸之吸氣嘴，使排氣吸引量在幫浦使用範圍內，可保持採樣時等速吸引，而不需要更換吸氣嘴尺寸。在每 1 個採樣時，不要改變吸氣嘴尺寸。可依八、(十)吸氣嘴內徑選擇參考公式選擇適當吸氣嘴。另選用適當的壓差計確保速度壓差在量測範圍內。
- (10) 選擇適當內管及長度之採樣管以便可採到所有移動點。對大的排放管道，考慮從排放管道對面採樣，以減少需要之採樣管長度。
- (11) 總採樣時間應大於或等於依下列原則之最少採樣時間，a. 每個採樣點採樣時間不得小於 2 分鐘，b. 採氣體積需超過所需之最小採氣體積。
- (12) 每一點採樣時間必須一樣。建議每一點採樣時間之分鐘數為整數或整數加 0.5 分鐘，以避免計時器之誤差。
- (13) 在某些情況（如：批次週期）可能必須縮短移動點之採樣時間，並得到較小之採氣體積。

### 3. 準備組裝採樣裝置

組裝採樣裝置如圖一，濾紙（不須使用加熱系統）安裝在第三和第四衝擊瓶間，不過，若使用不鏽鋼篩網作為濾紙支撐體，則濾紙可以選擇安裝在採樣管和第一衝擊瓶間，防止水氣凝結之濾紙加熱系統必要時須安裝使用，但溫度須維持在  $120^{\circ}\text{C} \pm 14^{\circ}\text{C}$ ，記錄濾紙安裝位置於採樣資料表內。

- (1) 當準備及組裝採樣裝置時，將所有可能污染會進入裝置開口處密封，直至開始組裝或採樣。前兩個衝擊瓶中皆加入 100 mL 水，第三個衝擊瓶為空瓶，將已預先稱重約 200 g 至 300 g 的矽膠充填至最後 1 個衝擊瓶。將放矽膠之容器放置於乾淨地方作為稍後樣品回收時使用。也可先將矽膠裝入衝擊瓶後，稱重含矽膠之衝擊瓶重量至 0.5 g 並記錄。
- (2) 使用鑷子或乾淨可丟棄式手套，將濾紙置於濾紙固定器。確定濾紙正確地位於中心且墊圈在正確的位置以便防止樣品氣流繞過濾紙。組合完成後檢查濾紙是否有破損。
- (3) 當溫度小於  $260^{\circ}\text{C}$  時使用 Viton 環狀墊圈或當溫度較高時使用耐熱墊圈安裝選定之吸氣嘴。其他連結系統使用 316 不鏽

鋼或鐵氟龍套圈者也可使用。以耐熱膠帶於採樣管標示採樣點位置。

(4) 依圖一組裝採樣裝置，當總微粒捕獲量預估超過 100 mg 或發現水滴存在時，可在採樣管和濾紙固定器間使用玻璃材質之旋風收集器，當使用選擇性之旋風收集器時須置於濾紙加熱箱內，位於採樣管及濾紙固定器之間。如果採樣平台太小，以致採樣管無法直接連接至濾紙等採樣裝置時，可使用樣品傳輸管連接採樣管至濾紙或濾紙至衝擊瓶。

(5) 在衝擊瓶四周放置碎冰塊。

#### 4. 採樣組裝測漏步驟

(1) 採樣前測漏：組裝完成後開啟並設定濾紙及採樣管加熱系統之溫度。溫度穩定後，測定採樣組裝滲漏情形，其方法是以塞住吸氣嘴，抽真空至 380 mmHg。洩漏率不得大於平均採樣速率 4 % 或  $0.00057 \text{ m}^3/\text{min}$  之 2 者較低值者（註 7）。

(2) 採樣時測漏：採樣進行中必要更換某組件（例如濾紙或衝擊瓶）時，在更換前應立刻如採樣前測漏步驟執行測漏；惟其真空度設定在等於或高於採樣時之最大值，洩漏率超過規定值除記錄數據外應考慮捨棄本次採樣或依八、（四）計算修正採樣體積，完成組件更換後，如同採樣前進行測漏。

(3) 採樣後測漏：每次採樣結束後，測漏步驟如採樣前。惟其真空度設定在等於或高於採樣時之最大值，洩漏率不大於平均採樣速率的 4 % 或  $0.00057 \text{ m}^3/\text{min}$  之 2 者較低值者時，接受測定結果，不需修正所測量之總乾氣體體積。若洩漏率超過規定值除記錄數據外應考慮捨棄本次採樣或依八、（四）計算修正採樣體積。

(4) 當測漏完成後，先慢慢的移開採樣管之塞子並迅速關掉幫浦，避免衝擊瓶水分倒抽進入濾紙固定器。

#### 5. 操作採樣裝置

在採樣時，維持等速採樣速率（應和真實等速誤差在 10 % 以內），等速採樣之流率必須低於 28 L/min。維持採樣管、濾紙、（旋風收集器，如使用時）、樣品傳輸管（選擇件）之溫度維持  $120 \text{ }^\circ\text{C} \pm 14 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(1) 完成採樣前測漏，應檢查以下事項：

A. 量測系統測試。

- B. 壓差計水平及零點。
  - C. 檢查泵運轉正常。
  - D. 皮托管線測漏檢查。
  - E. 採樣管標示核對。
  - F. 熱電偶讀值正確。
  - G. 確認吸氣嘴內徑及組裝方位。
  - H. 檢查等速吸引之 K 係數確保為正確。
  - I. 測定孔清除乾淨減少收集到沉積物之機會。
  - J. 必須檢查採樣管及濾紙加熱系統溫度。
  - K. 必須檢查冷卻系統溫度。
  - L. 必須確認吸氣嘴位於正確之採樣位置。
- (2) 確認皮托管及採樣管在正確的位置。將吸氣嘴放置於第 1 個採樣點頂端正對排氣氣流。立刻啟動幫浦並調整流率至等速狀態（調整小孔壓力計壓差至依八、（十一）計算之預估值）。可利用計算圖表有助於迅速調整至等速避免計算耗時。依序將採樣管移動至依六、（一）2. 決定之採樣點位置執行採樣。
- (3) 在每次採樣時，記錄採樣管溫度、大氣壓力、大氣溫度、採樣時間、系統真空度、管道排氣溫度、皮托管速度壓差、小孔壓力計壓差、每一個採樣時段開始及結束時乾式氣體流率計之讀值、乾式氣體流率計進出口溫度、濾紙溫度、矽膠衝擊瓶出口溫度。至少在每一個採樣點讀取讀值 1 次，當每次讀值有顯著改變時（速度壓差讀值變動超過 20%）必須額外的調整流速。由於小孔壓力計水平及零點可能因擺動及溫度改變而偏移，在採樣時需定期檢查，調整壓力計並歸零。
- (4) 當管道有明顯負壓時，在採樣管進入管道前小心關掉粗調節閥，避免水分倒抽進入濾紙固定器。必要時打開幫浦並關掉粗調節閥。
- (5) 當採樣管位於管道內正確位置後，塞住採樣管及測定孔間之空隙，避免造成擾流或不具代表性的稀釋氣流。
- (6) 在管道橫斷面移動至依六、（一）2. 決定之採樣點位置時，

當採樣點接近管壁、採樣管進入或移出測定孔時小心避免吸氣嘴碰到管道壁，減少收集到沉積物之機會。

- (7)在採樣時，須定期調整保持濾紙固定器周圍之溫度在適當之範圍；在冰浴槽加入更多冰塊，必要時加入鹽，維持裝砂膠衝擊瓶之出口溫度在 20 °C 以下。同樣的定期檢查壓差計之水平及零點。
- (8)如排氣穿過濾紙後壓降太大，造成無法維持等速採樣，可在採樣中更換濾紙。建議更換整組濾紙組件而不是只更換濾紙。在更換新濾紙組件前，依步驟六、（一）4.(2) 執行測漏。
- (9)整個採樣行程需使用單一採樣組裝，除非需要在 2 個或更多的獨立管道或者 2 個或更多不同位置同時採樣，或設備故障需更換組裝。
- (10)採樣結束後，關閉粗調節閥從排放管道移開採樣管及吸氣嘴，關掉幫浦，記錄乾式流率計最後之讀值，並依六、（一）4.(3) 執行採樣後測漏。參考「排放管道中鹵化氫及鹵素檢測方法—等速吸引法」(NIEA A450.7) 執行皮托管線測漏。必須通過測漏，才能確認速度壓差數據是有效的。
- (11)依八、（十二）計算等速吸引百分率 (I)，以判定本次採樣是有效的或需做其他測試，如在  $90\% \leq I \leq 110\%$  表示可接受採樣結果。

## （二）樣品回收

首先讓採樣管冷卻，當採樣管可以用手安全持握時，擦拭吸氣嘴前端之外部表面，並以蓋子輕套住吸氣嘴尖端，以防止粒狀物落入或掉出尖端。採樣管冷卻過程中，切勿緊塞住吸氣嘴尖端，因為這動作可能造成濾紙固定器產生負壓，而將衝擊瓶中的水分倒吸入濾紙固定器。

在採樣組裝移至乾淨地點前，從採樣組裝移開採樣管，清除任何矽油，小心勿漏失任何冷凝物。清除任何矽油並蓋好濾紙或旋風收集器出入口。從最後衝擊瓶移開連接管並蓋好衝擊瓶，如果在濾紙固定器與第 1 支衝擊瓶間是使用彈性管，則先解開濾紙固定器端並將所有冷凝水流至第 1 支衝擊管。清除任何矽油並蓋好濾紙固定器出口及衝擊瓶入口。可使用磨砂玻璃塞、塑膠蓋、血清蓋、鐵氟龍帶、蠟膜 (Parafilm) 或鋁箔紙覆蓋上述之開口處。

採樣管和濾紙/衝擊瓶移至乾淨場所，此場所必須清潔並可避免風吹以減低樣品之污染和損失。組裝拆卸前和拆卸中需檢查並注意任何異常情形，如濾紙破損或衝擊瓶液體有顏色等。依下列步驟處理樣品：

1. 一號樣品儲存容器（包含從採樣管、濾紙、衝擊瓶所收集）：
  - (1) 使用量筒量測並記錄前三支衝擊瓶的水量體積，包含量測過程中任何的採樣管內凝結物，將量筒內的水樣倒入聚乙烯瓶內，將濾紙放入此容器內。注意採樣管外部的粉塵不能混入樣品內，以不超過 500 mL 的試劑水清洗所有組裝元件的曝露表面（包含吸氣嘴、採樣管、前三支衝擊瓶、玻璃連接管、濾紙固定器等）。將淋洗液也加入此樣品容器內。
  - (2) 小心取下採樣管吸氣嘴，以洗瓶內的試劑水淋洗內側表面，再以尼龍毛輕刷及淋洗，直到沒有發現微粒，最後再淋洗 1 次內側表面。以相似的淋洗程序淋洗接頭套管的內側。
  - (3) 以試劑水淋洗採樣管內管：從採樣管上端（樣品出口端）倒入試劑水，並將採樣管放傾斜與旋轉，使內側表面都被試劑水浸濕，讓試劑水由採樣管低處流出至樣品儲存容器內（必要時，可拿一個玻璃或聚乙烯材質的漏斗，方便洗液流入樣品容器內）。接續以毛刷清洗，將採樣管擺放傾斜位置，將試劑水由頂端倒入，同時拿毛刷以旋轉方式刷洗整支內管，將樣品容器放置於採樣管底部，盛接所有洗刷下的試劑水及微粒，此淋洗步驟至少執行 3 次。若使用不鏽鋼或其他金屬材質採樣管，上述的清潔程序至少須執行 6 次，因為金屬採樣管有許多小縫隙，會使微粒殘留於縫隙內。最後以試劑水淋洗使用過的刷子，定量樣品容器內所收集到的洗滌液。
  - (4) 建議兩個人同時執行採樣管淋洗程序，減少樣品損失。採樣過程須保持毛刷清潔，防止受到污染。
  - (5) 以少量試劑水及尼龍毛刷淋洗前三支衝擊瓶及玻璃連接管之內側表面 3 次，確保微粒完全回收，最後以試劑水淋洗使用過的刷子。
  - (6) 所有接頭的矽油確認已被完全擦拭清除後，使用試劑水及毛刷淋洗濾紙固定器之內側（若濾紙安裝在第三及第四衝擊瓶間，只需清潔淋洗固定器之前半段），淋洗至少 3 次，最後以試劑水淋洗使用過的刷子及濾紙固定器。
  - (7) 收集下來的所有洗滌液及微粒全部都裝於同一個儲存容器

後，需旋緊上蓋，避免運回實驗室的途中發生洗滌液洩漏。標記容器內液體之高度，並於容器外清楚標示編號及內容物。

2. 二號樣品儲存容器（樣品空白）：準備一張未使用的濾紙放置於聚乙烯的儲存容器內作為空白，加入與一號儲存容器內等量體積的試劑水。標記容器內液體之高度，並於容器外清楚標示編號及內容物。
3. 三號樣品儲存容器（矽膠）：注意矽膠的顏色是否改變，以檢查其是否完全失效，並註記其狀況。再將矽膠從衝擊瓶移入儲存容器中並將其蓋子封好。並以天平稱其重量至 0.5 g 或直接稱重含矽膠之衝擊瓶重量以確定吸收增加之水分重量。

(三) 樣品保存：樣品之運送及保存須在 4 °C 以下暗處冷藏，並於 7 天內完成分析。

## 七、步驟

### (一) 樣品製備

1. 一號樣品儲存容器（包含從採樣管、濾紙、衝擊瓶所收集）：使用 Whatman No. 541 或同規格之濾紙，將容器內的內容物（包含採樣濾紙）過濾至一個 1500 mL 燒杯內。
  - (1) 若濾液體積超過 900 mL，則先將濾液以 5 M NaOH 溶液進行鹼化（酚酞指示為紅色），再執行濾液蒸發使體積小於 900 mL。
  - (2) 將濾紙（包含採樣濾紙）放置於一個坩堝內，加入適量（幾毫升）試劑水，使用玻棒將濾紙浸漬。
  - (3) 添加 100 mg 氧化鈣(CaO) 於坩堝內攪拌成泥狀物，添加兩滴酚酞指示劑，再將坩堝放於抽氣櫃內，以紅外線燈照射或放置於加熱板上低溫加熱，使所有水分蒸發，水分蒸發過程中保持泥狀物鹼性（酚酞指示為紅色），以避免氟化物散失。若蒸發過程指示劑顏色轉為無色（酸性），則再添加氧化鈣直到顏色再次變為紅色。
  - (4) 當水蒸發後，將坩堝放置於加熱板上（在抽氣櫃內操作），緩慢增加溫度直到 Whatman No. 541 濾紙和採樣濾紙燒焦(Char)，濾紙完全焦化過程可能需要數小時。
  - (5) 再將坩堝放置於高溫爐內，緩慢增加溫度至 600 °C，維持此溫度直到樣品灰化，從高溫爐中取出坩堝放至冷卻。

(6) 添加約 4 g 經粉碎的氫氧化鈉到坩堝內，攪拌混合後再將坩堝放回高溫爐內熔化，於 600 °C 加熱 10 分鐘。

(7) 從高溫爐內取出坩堝並冷卻至室溫，使用溫的試劑水將坩堝內的物質沖洗轉移至前述含有濾液的燒杯內。為了確保坩堝內物質完全移除，使用 20 mL 的 25 % 硫酸淋洗 2 次，並小心倒入燒杯內，均勻混合，將混合液轉移至 1 L 的量瓶內，以試劑水定容至刻度並完全混合，讓任何無法溶解之固體物沉澱。

2. 二號樣品儲存容器（空白樣品）：操作步驟同七、（一）、1。

## （二）樣品蒸餾

1. 調整後續蒸餾之酸與水的比例：取 400 mL 的試劑水置入蒸餾瓶中，並小心加入 200 mL 的濃硫酸，以電磁攪拌器充分混合均勻後，添加少量的玻璃珠(Soft glass beads)，並將蒸餾瓶連接上蒸餾裝置，如圖二所示。加熱蒸餾瓶直到溫度達到 175 °C。目的是調整酸與水的比例供後續蒸餾使用，將餾出物丟棄（註 8）。
2. 當上述步驟酸混合液溫度下降至 80 °C 以下時，以移液管分取一適量樣品（預估內含氟化物低於 10 mg），直接加入蒸餾瓶內，另加入試劑水至總加入體積為 220 mL，加熱前以電磁攪拌器充分混合均勻。
3. 取一個三角燒瓶或圓底燒瓶放置於冷凝器出口，使用加熱裝置快速加熱蒸餾瓶，收集所有的餾出物直至溫度達 175 °C，若使用本生燈升溫過程中將本生燈火焰於蒸餾瓶側面上下移動防止突沸，蒸餾過程需快速（註 9），因為緩慢蒸餾會降低氟化物回收率，須小心蒸餾溫度不能超過 175 °C，避免硫酸被蒸出(Carryover)。蒸餾後若氟化物濃度在毫克範圍，參照酸的調整步驟再加入 220 mL 試劑水重複蒸餾至更低的毫克範圍，藉以從蒸餾系統中去除殘留的氟化物。
4. 蒸餾瓶中的硫酸溶液可以重複使用直到樣品的污染物累積至會影響或干擾蒸餾液回收率，每執行 10 次蒸餾後須使用空白試劑水及標準溶液來檢查干擾物及回收效率，當氟化物回收率低於 85 % 或空白值超過 0.1 µg/mL 就需更換酸。

## （三）檢量線製備

1. 稀釋 0.1 M 之氟化物標準溶液來製備氟化物檢量線溶液，取 10 mL 0.1 M 之氟化物標準溶液於一個 100 mL 量瓶內，再以試劑水定量至刻度（即為  $10^{-2}$  M 標準溶液），以同樣方法取 10 mL

$10^{-2}$  M 之氟化物標準溶液製備  $10^{-3}$  M 標準溶液，重複稀釋程序來製備  $10^{-4}$  M 及  $10^{-5}$  M 溶液。

2. 從上述 5 個濃度之標準品溶液各取 50 mL 於不同燒杯內，每個燒杯內皆加入 50 mL TISAB，將電極放入最稀的標準溶液中，當電位讀值穩定至毫伏(millivolt, mV)時記錄數值。以氟化物濃度取對數值(log)為橫軸電位值(mV)為縱軸，繪製檢量線（註 10）。
3. 由低濃度至高濃度依序進行標準品溶液量測，最後可得到一條檢量線，檢量線之線性相關係數應大於或等於 0.995，每次檢量線製作完成後，隨即以第二來源標準品（ $10^{-2}$  M 或更低）進行確認，其相對誤差值應在  $\pm 15\%$  以內。
4. 於每次電位量測間，須將氟化物感測電極浸泡於水中 30 秒，再將電極移開水面並擦乾，有些電極於濃度  $10^{-5}$  M 和  $10^{-4}$  M 時，會有點呈現非線性，若發生此狀況，可使用介於這兩個濃度間的另一個標準溶液。
5. 每日需配製氟化物標準溶液，將氟化物標準溶液保存於聚乙烯或聚丙烯容器內（註 11）。

#### （四）樣品分析

##### 1. 一號及二號樣品儲存容器

依七、（一）從一號及二號樣品儲存容器內分取適量樣品經蒸餾後，收集蒸餾物以試劑水稀釋並精確定容至 250 mL，完全混合。再從每一個餾出物樣品中分取一份 25 mL 至不同的燒杯中，添加等體積之 TISAB 後均勻混合，當樣品分析時，樣品應在相同溫度，若實驗室溫度變動超過  $\pm 2^\circ\text{C}$ ，在分析前樣品及標準品須放在水浴槽內保持恆溫。在分析時須使用磁石攪拌以減少電極反應時間，若攪拌器產生足夠熱而改變溶液溫度，在攪拌器和燒杯之間可放置一片絕熱材，分析過程保留稀釋樣品（氟化物濃度低於  $10^{-4}$  M）於 PE 燒杯中。

2. 將氟化物電極及參考電極插入溶液中，當電位讀值達到穩定後記錄數值，此過程可能需要數分鐘，再從檢量線換算濃度，每次使用電極量測前須以試劑水淋洗之。
3. 第三號樣品儲存容器（矽膠）

使用後之矽膠以天平稱重，此步驟可在採樣現場執行。



## 八、結果處理

### (一) 排放管道相當直徑

$$D_e = \frac{2LW}{L+W}$$

$D_e$ ：相當直徑

$L$ ：管道長度

$W$ ：管道寬度

### (二) 小孔壓力計測定壓差之平均值

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n \Delta H_i / n$$

$\Delta H$ ：小孔壓力計測定壓差之平均值，mmH<sub>2</sub>O

### (三) 乾式流率計絕對平均溫度

$$T_m = \sum_{i=1}^n (T_i + T_o) / 2n + 273$$

$T_m$ ：乾式氣體流率計絕對平均溫度，K

$T_i$ ：乾式流率計入口溫度，°C

$T_o$ ：乾式流率計出口溫度，°C

### (四) 標準狀態下乾基氣體體積（註 12）

$$V_{m(std)} = V_m Y \left( \frac{T_{std}}{T_m} \right) \left( \frac{P_m}{P_{std}} \right) = K_1 V_m Y \left( \frac{P_m}{T_m} \right) \quad (1)$$

$V_{m(std)}$ ：修正為標準狀態後之乾式氣體流率計所測量乾氣體體積，dscm

$V_m$ ：乾式氣體流率計所測量乾氣體體積，dcm

$Y$ ：乾式氣體流率計校正因子

$T_{std}$ ：標準絕對溫度，273 K

$P_m$ ：乾式氣體流量計絕對壓力( $P_{bar} + \Delta H / 13.6$ )，mmHg

$P_{std}$ ：標準絕對壓力，760 mmHg

$K_l$  : 0.3594 K/mmHg

若  $L_p$  或任一  $L_i$  超出  $L_a$  值，公式 (1) 必須做如下修正

1. 情況 I：採樣時並無更換組件。此時，公式 (1) 中的  $V_m$  以下列公式取代：

$$V_m' = V_m - (L_p - L_a) \times \theta$$

$L_p$ ：檢測後測漏得到之洩漏率， $m^3/min$

$L_a$ ：測漏可接受之最大洩漏率；等於  $0.00057 m^3/min$  或平均採樣速率的 4% 之 2 者較低值

2. 情況 II：採樣時更換 1 個或以上組件。此時公式(1)中的  $V_m$  以下列公式取代

$$V_m'' = V_m - (L_1 - L_a)\theta_1 - \sum_{i=2}^n (L_i - L_a)\theta_p$$

$L_1$ ：在執行第 1 次更換組件前測漏得到之個別的洩漏率， $m^3/min$

$\theta_1$ ：從每次採樣開始至第 1 次更換組件之採樣間隔時間，min

$L_i$ ：在執行第  $i$  次 ( $i^{th}$ ,  $i = 2, 3, \dots, n$ ) 更換組件前測漏得到之個別的洩漏率， $m^3/min$

$\theta_i$ ：從第 1 次及第 2 次更換組件間隔時間開始，在 2 次成功更換組件之採樣間隔時間，min

$\theta_p$ ：從最後 1 次 ( $n^{th}$ ) 更換組件至結束此次採樣之間隔時間，min

#### (五) 含水率 (註 13)

$$V_{wc(std)} = \frac{(V_{fc} - V_{ic}) \rho_w RT_{std}}{P_{std} M_w} = K_2 (V_{fc} - V_{ic}) \quad or$$

$$V_{wc(std)} = \frac{(W_{fc} - W_{ic}) RT_{std}}{P_{std} M_w} = K_3 (W_{fc} - W_{ic})$$

$V_{wc(std)}$ ：衝擊瓶收集到所有冷凝水修正為標準狀態之體積，scm

$V_{fc}$ ：最終冷凝水體積，mL

$V_{ic}$ ：最初冷凝水體積，mL

$\rho_w$ ：水之密度，0.9982 g/mL

$M_w$ ：水分子量，18.0 g/g-mole

$W_{fc}$ ：最終冷凝水重量，g

$W_{ic}$ ：最初冷凝水重量，g

$K_2$ ：0.001243 m<sup>3</sup>/mL

$K_3$ ：0.001245 m<sup>3</sup>/g

$$V_{wsg(std)} = \frac{(W_f - W_i)RT_{std}}{P_{std}M_wK_4} = K_5(W_f - W_i)$$

$V_{wsg(std)}$ ：矽膠收集到所有水修正為標準狀態之體積，scm

$W_f$ ：最終矽膠加衝擊瓶之重量，g

$W_i$ ：最初矽膠加衝擊瓶之重量，g

$K_4$ ：1.0 g/g

$K_5$ ：0.001245 m<sup>3</sup>/g

$$B_{ws} = \frac{V_{wc(std)} + V_{wsg(std)}}{V_{wc(std)} + V_{wsg(std)} + V_{m(std)}}$$

$B_{ws}$ ：排氣中含水率，體積比

#### (六) 排氣分子量

$$M_d = 0.440(\% CO_2) + 0.320(\% O_2) + 0.280(100 - (\% O_2 + \% CO_2))$$

$$M_s = M_d(1 - B_{ws}) + (B_{ws} \times M_w)$$

$M_d$ ：乾基排氣分子量，g/g-mole

$\%CO_2$ ：乾基 CO<sub>2</sub> 體積百分率

0.440：CO<sub>2</sub> 分子量，除以 100

$\%O_2$ ：乾基 O<sub>2</sub> 體積百分率

0.320：O<sub>2</sub> 分子量，除以 100

$M_s$ ：濕基排氣分子量，g/g-mole

0.280：N<sub>2</sub> 或 CO 分子量，除以 100

(七) 管道靜壓

$$P_{static} = P_t - C_p^2 \times \Delta p$$

$P_{static}$ ：管道排氣靜壓，mmH<sub>2</sub>O

$P_t$ ：管道排氣全壓，mmH<sub>2</sub>O

$C_p$ ：皮托管係數，無因次

$\Delta p$ ：皮托管測定之速度壓差，mmH<sub>2</sub>O

(八) 管道排氣絕對壓力

$$P_s = (P_{bar} + P_{static}/13.6)$$

$P_s$ ：管道排氣絕對壓力，mmHg

$P_{bar}$ ：採樣現場之大氣壓力，mmHg

(九) 管道排氣流速

$$V_s = K_p C_p \sqrt{\Delta p} \sqrt{\frac{T_s}{P_s M_s}}$$

$V_s$ ：管道排氣流速，m/sec

$$K_p：流速公式常數 = 34.97 \frac{m}{sec} \left[ \frac{(g/g-mole)(mmHg)}{K(mmH_2O)} \right]^{1/2}$$

$T_s$ ：管道排氣絕對溫度，K

(十) 吸氣嘴內徑選擇參考公式

$$D_n = \sqrt{\frac{K_6}{C_p} \times \left[ \frac{1}{1 - B_{ws}} \right]} \times \sqrt{\frac{T_s \times M_s}{P_s \times \Delta p}}$$

$D_n$ ：吸氣嘴內徑，mm

$K_6$ ：33.38，公制，以乾式氣體流率計其壓力為 760 mmHg，溫度 20 °C，採氣流量 21.24 L/min 狀況為基準

(十一) 等速方程式

$$\Delta H = [K_7 \times C_p^2 \times \Delta H_{@} \times D_n^4 \times \left[\frac{M_d}{M_s}\right] \times (1 - B_{ws})^2 \times \left[\frac{T_m}{T_s}\right] \times \left[\frac{P_s}{P_m}\right]] \Delta p$$

$\Delta H_{@}$ ：在 20°C 及 760 mmHg，空氣流量為 21.24 L/min 時之小孔壓力計壓差，mmH<sub>2</sub>O，一般由儀器廠商提供或經由校正求得

$K_7$ ：8.038×10<sup>-5</sup>，公制

(十二) 等速吸引百分率

$$I = \frac{T_s V_{m(std)} P_{std} 100}{T_{std} V_s \theta A_n P_s 60 (1 - B_{ws})} = K_8 \frac{T_s V_{m(std)}}{V_s \theta A_n P_s (1 - B_{ws})}$$

$I$ ：等速吸引百分率

$\theta$ ：總採樣時間，min

$A_n$ ：吸氣嘴截面積，m<sup>2</sup>

$K_8$ ：4.637，公制

(十三) 標準狀態下管道排氣流率

$$Q_{sd} = 3600 (1 - B_{ws}) V_s A_s \left[ \frac{T_{std} P_s}{T_s P_{std}} \right]$$

$$Q_{sw} = 3600 V_s A_s \left[ \frac{T_{std} P_s}{T_s P_{std}} \right]$$

$Q_{sd}$ ：修正至標準狀態下管道乾排氣流率，dscm/hr

3600：轉換係數，sec/hr

$Q_{sw}$ ：修正至標準狀態下管道濕乾排氣流率，scm/hr

$A_s$ ：管道截面積，m<sup>2</sup>

(十四) 樣品中氟化物含量

$$F_t = \frac{K V_t V_d M}{A_t}$$

$F_t$ ：樣品中氟化物含量 (mg)

$K$ ：19 [(mg·L)/(mole·mL)] (公制)

= 0.292 [(gr·L)/(mole·mL)] (英制)

$V_t$ ：最後稀釋後氟化物樣品之總體積 (mL)

$V_d$ ：餾出物體積 (mL)

$M$ ：從檢量線量測之氟化物濃度(M)

$A_t$ ：加入蒸餾瓶之分取體積(mL)

(十五) 排放管道中氟化物濃度

$$C_f = \frac{F_t}{V_{m(std)}}$$

$C_f$ ：排放管道中氟化物(mg/dscm)

$F_t$ ：樣品中氟化物含量(mg)

$V_{m(std)}$ ：修正為標準狀態後之乾式氣體流率計所測量乾氣體體積，dscm

## 九、品質管制

(一) 採樣設備校正：執行吸氣嘴、乾式氣體流率計、溫度感應器、天平和壓力計之校正，以確保準確的量測排放管道流速及採樣體積。校正規定彙整如表三採樣設備校正一覽表（註14）。

### 1. 計量系統

(1) 乾式氣體流量計定期校正：以一級標準流量計（如已經國家度量衡標準實驗室校正，誤差在 $\pm 1\%$ 溼式流量計或容量在400 L以上之Spirometer）或選擇二級參考流量計（如已經過一級標準流量計校正之流量計或標準小孔計）校正乾式氣體流量計，求出平均之 $Y$ 和 $\Delta H_{@}$ ，校正 $Y$ 值之單一校正值 $Y_i$ 和平均值 $Y_{avg}$ 之差值在 $\pm 0.02$ 以內， $\Delta H_{@}$ 單一校正值 $\Delta H_{@i}$ 和平均值之差值在 $\pm 5.08 \text{ mmH}_2\text{O}$ 以內。

(2) 乾式氣體流率計採樣後查核：以二級參考流量計查核乾式氣體流量計，採樣後之校正值( $Y_{post}$ )和乾式氣體流量計校正係數( $Y_{full}$ )之差值不得超過 $\pm 5\%$ 。

### 2. 溫度計

(1) 衝擊瓶熱電偶、乾式氣體流量計（出、入口）熱電偶：用參考溫度計校正 $0^\circ\text{C}$ （冰點）、室溫、 $100^\circ\text{C}$ （沸水或恆溫槽）3點，於每一校正點量測值之誤差需在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以內。

- (2) 採樣管及烘箱熱電偶：使用溫度校正器模擬溫度訊號到主機，校正 0 °C、50 °C、100 °C、150 °C、200 °C、250 °C 六點，於每一校正點量測之誤差需在 ± 1.5 %（以絕對溫度計算）以內。
  - (3) 管道熱電偶：使用參考溫度計校正 0 °C（冰點）、100 °C（沸水或恆溫槽）、250 °C 以上（油浴沸點或恆溫槽），於每一校正點量測值之誤差不得超過 ± 1.5 %（以絕對溫度計算）以內，校正曲線可外插涵蓋工作溫度範圍。
  - (4) 樣品傳輸管熱電偶：使用溫度校正器模擬溫度訊號到傳輸管溫度顯示監控器，校正 0 °C、50 °C、100 °C、150 °C、200 °C、250 °C 六點，於每一校正點量測值之誤差不得超過 ± 1.5 %（以絕對溫度計算）以內。
3. 大氣壓力計：與水銀壓力計或參考壓力計比較不得超過 ± 2.5 mmHg。
  4. 吸氣嘴：其內徑應經原廠或已取得 ISO/IEC 17025 (CNS 17025) 認證之國內外校正機構辦理校正量測，並求出內徑平均值視為真正之吸氣嘴內徑，其量測標準可追溯至國家或國際標準。每次採樣前，用可量至 0.025 mm 之游標卡尺測定 3 個不同位置的內徑，最大與最小測值之差值不得大於 0.1 mm，以確認吸氣嘴入口為圓形構造。吸氣嘴損壞後不可再使用，每一吸氣嘴應標示識別號碼。
  5. 天平：移動後以標準砝碼執行檢查，其誤差不得超過 ± 0.5 g。
- (二) 採樣品質管制規定彙整如表四。
  - (三) 檢量線查核：每批次分析結束或每分析 10 個樣品後，執行一次檢量線查核，以  $10^{-2}$  M 或更低濃度之標準溶液進行，其相對誤差值應在 ± 15 % 以內。
  - (四) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一個空白樣品分析，空白分析值應低於待測物法規管制標準值的 5 %。
  - (五) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一個查核樣品分析，回收率應介於 85 % 至 115 %。
  - (六) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一個重複分析，其相對差異百分比應在 15 % 以內。
  - (七) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一個添加已知量

標準溶液之樣品，回收率應介於 85 % 至 115 %。

#### 十、精密度與準確度

(一) 精密度：同一實驗室及不同實驗室間之標準偏差（包含採樣及分析）分別為 0.037 mg 氟化物/m<sup>3</sup>（自由度為 60）及 0.056 mg 氟化物/m<sup>3</sup>（自由度為 5）。

(二) 準確度：略。

#### 十一、參考資料

- (一) U.S. EPA. Determination of Total Fluoride Emissions From Stationary Sources (Specific Ion Electrode Method). 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 13B, 2017.
- (二) U.S. EPA. Determination of Total Fluoride Emissions From Stationary Sources (SPADNS Zirconium Lake Method). 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 13A, 2017.
- (三) U.S. EPA. Sample and Velocity Traverses for Stationary Sources. 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 1, 2020.
- (四) U.S. EPA. Determination of Stack Gas Velocity and Volumetric Flow Rate. 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 2, 2017.
- (五) U.S. EPA. Gas Analysis for the Determination of Dry Molecular Weight. 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 3, 2017.
- (六) U.S. EPA. Determination of Moisture Content in Stack Gases. 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 4, 2020.
- (七) U.S. EPA. Determination of Particulate Emission from Stationary Sources. 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 5, 2020.
- (八) ASTM. Standard test method for calibration of thermocouples by comparison techniques. E220, 1996.
- (九) 行政院環境保護署，排放管道中鹵化氫及鹵素檢測方法—等速吸引法 NIEA A450.74C，中華民國 108 年。
- (十) 行政院環境保護署，排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法 NIEA A807.75C，中華民國 99 年。
- (十一) 行政院環境保護署，水中氟鹽檢測方法—氟選擇性電極法 NIEA W413.52A，中華民國 93 年。



- 註 1：本方法引用的所有公告方法名稱及編碼，以行政院環境保護署最新公告者為準。
- 註 2：除非有其他的說明，所有的試劑必須符合 American Chemical Society (ACS) 分析級試劑之規格。
- 註 3：既設垂直排放管道（直徑大於 2 公尺以上）如因採樣空間不足或結構安全，無法設置四個對稱合法採樣孔，經評估認定其流速分布能穩流對稱時，在測定斷面之採樣點取法，得以 1/4 截斷面選定採樣點執行採樣，惟採樣點數目不變（以原每一直線採樣點數目之 2 倍點數重新計算採樣點位置）。
- 註 4：既設排放管道（直徑大於 30 公分，未滿 56 公分者）如因採樣空間不足或結構安全，無法設置 2 個採樣孔，得以 1 個採樣孔進行採樣（以原每一直線採樣點數目之 2 倍點數重新計算採樣點位置）。
- 註 5：小型管道（直徑 10 公分以上，未滿 30 公分者）如無法設置符合六、（一）2. (4) A. 之測定孔時，得以截面之中心點作為代表點。
- 註 6：排放管道直徑未滿 10 公分者，得以截面中心點作為採樣代表點。
- 註 7：如現場測試時不需 380 mmHg 高真空，則可以高於採樣時最大系統真空度為之。
- 註 8：執行此項程序需使用防護具，將硫酸與水混合時須小心，將硫酸緩慢的加入至蒸餾瓶內（持續攪拌）。
- 註 9：避免樣品緩慢蒸餾恐會造成氟化物回收率低，可參據原文方法蒸餾過程勿超過 15 分鐘。
- 註 10：氟化物濃度是以原數值來繪製（例如：50 mL 的  $10^{-2}$  M 標準溶液以 50 mL 的 TISAB 稀釋，繪圖時氟化物濃度仍以  $10^{-2}$  M 代入繪製）。
- 註 11：有些特定的離子分析儀已被開發用於氟化物電極，並且提供直讀的氟離子濃度數值，這些儀器能被用來做為低濃度範圍之氟化物量測的檢量線替代方案，根據廠商提供的手冊進行校正。
- 註 12：公式(1)可直接代入使用，除非任一個必要測漏執行時所得之滲漏速率超過  $L_a$  值。
- 註 13：排氣若為飽和或含水滴時，排氣含水率必須以 2 種方式計算，

一為依據飽和狀況得出 1 個值，另一以衝擊瓶分析結果依照八、（五）計算，2 個含水率值中較低者應認定為正確值。

註 14：保留所有校正原始數據於實驗紀錄簿。



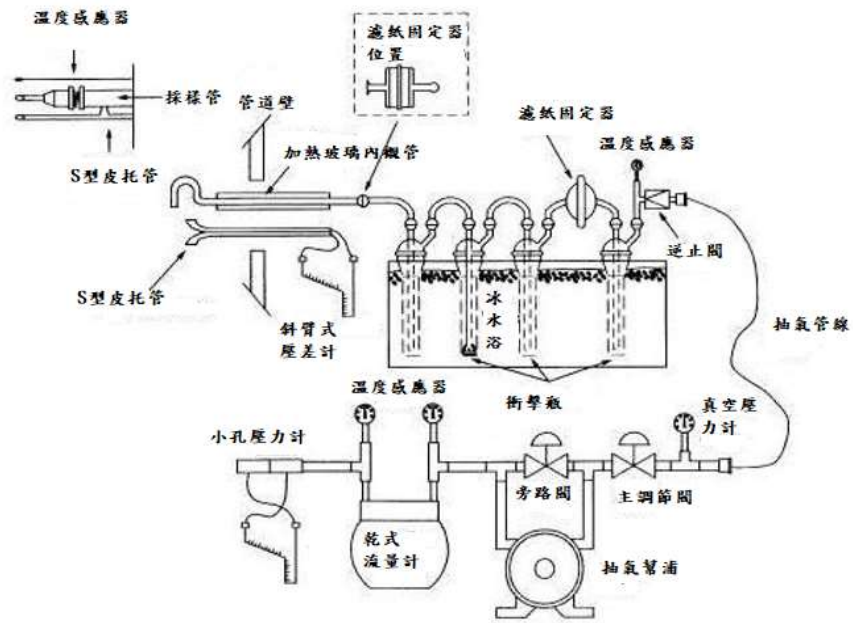


表三 採樣設備校正一覽表

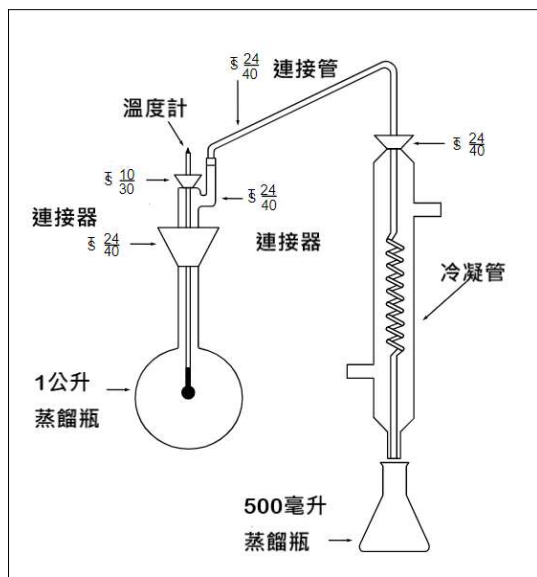
設 備	方 式	頻 率	管 制 值
一級溼式流率計	校正	1 年	誤差在 $\pm 1\%$ 以內
二級標準乾式氣體流率計	校正	1 年或使用 200 小時後	$Y_{ds}$ 在 0.95 至 1.05 之間，最大與最小 $Y_{ds}$ 之差值不得大於 0.03
乾式氣體流率計	校正	6 個月	1. $Y_i$ 和 $Y_{avg}$ 之差值在 $\pm 0.02$ 以內 2. $\Delta H_{@i}$ 和其平均值之差值在 $\pm 5.08 \text{ mm H}_2\text{O}$ 以內
乾式氣體流率計	檢查	採樣後	$Y_{post}$ 和 $Y_{full}$ 之差值 $\leq 5\%$
溫度計、熱電偶	校正	6 個月	如九、(一) 2.
氣壓計	檢查	採樣前	誤差在 $\pm 2.5 \text{ mmHg}$ 以內
吸氣嘴	確認吸氣嘴入口構造為圓形	採樣前	最大值與最小值之差值不得大於 0.1 mm
皮托管	風洞校正或確認構造特性	採樣前	構造特性如四、(一) 3.
天平	檢查	現場	測得重量和標準砝碼重量誤差在 $\pm 0.5 \text{ g}$ 以內

表四 採樣品質管制規定一覽表

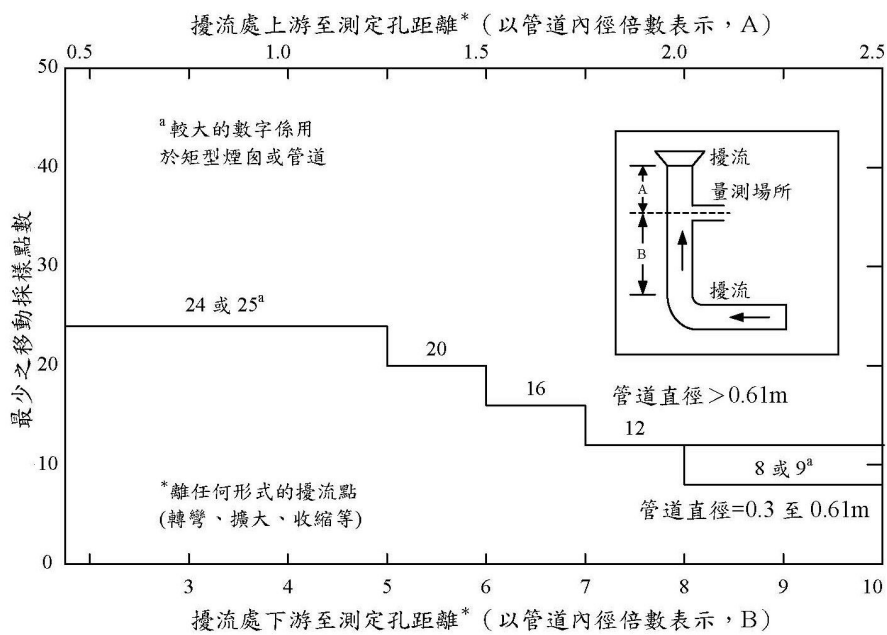
方 式	頻 率	管 制
採樣設備校正	如九、(一)	如九、(一)
計量系統測漏	配合採樣主機校正時執行	吹氣加壓至 13 公分至 18 公分，無洩漏現象
水分採樣組裝測漏	每次採樣前及採樣後	不得大於平均採樣速率的 4 % 或 0.00057 m <sup>3</sup> /min，以 2 者之較低者為準
Δp 計水平	每次採樣前及採樣後	水平
皮托管測漏	每次採樣前及採樣後	吹氣至 7.6 公分水柱，維持穩定 15 秒以上
皮托管方向檢查	每次採樣時	皮托管為水平在氣流垂直方向沒有明顯的旋轉
採樣組裝測漏	採樣前、後或更換組件時	不得大於平均採樣速率的 4 % 或 0.00057 m <sup>3</sup> /min，以 2 者之較低者為準
採樣管、傳輸管、濾紙及矽膠衝擊瓶能維持在特定溫度範圍	每次採樣時	採樣管、傳輸管及濾紙維持在 120 °C ± 14 °C，矽膠衝擊瓶出口氣體溫度能維持小於 20 °C
採樣空白	如六、(二) 6.	如六、(二) 6.



圖一 氟化物採樣設備示意圖

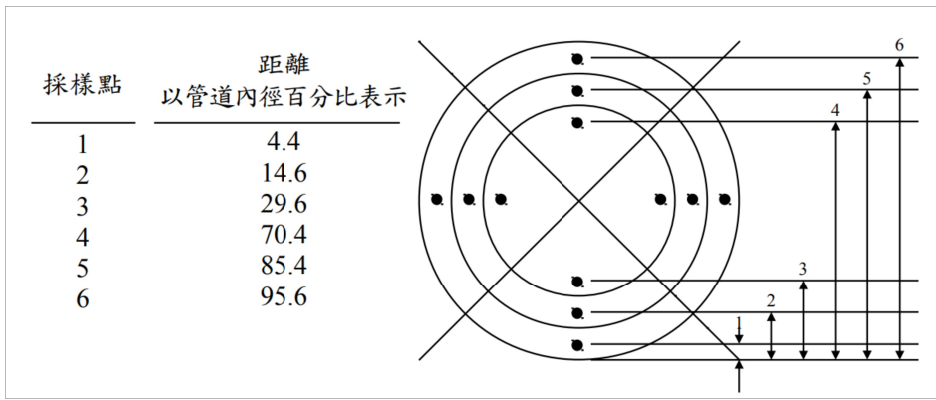


圖二 氟化物蒸餾裝置示意圖

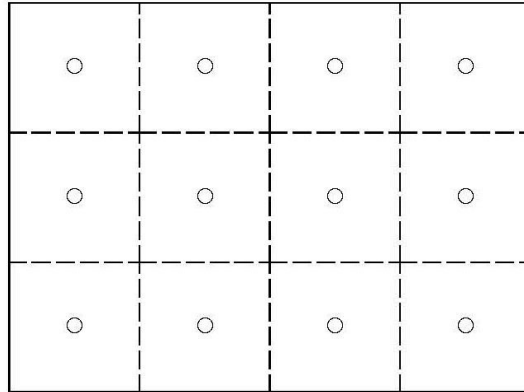


圖三 決定最少採樣點數圖

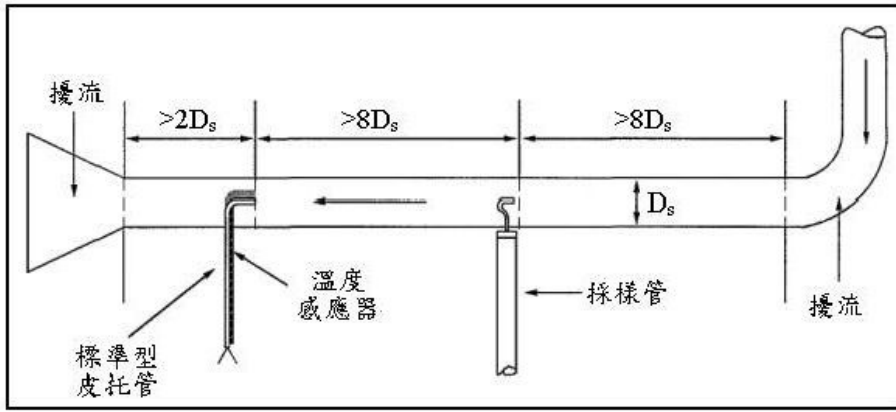




圖四 圓形管道以十字斷面分割成 12 個相等面積，採樣點相對位置範例圖



圖五 矩形管道橫斷面分割成 12 個相等面積範例圖，採樣點位於每個區域中心點



圖六 小型管道建議之採樣配置圖