

空氣中氯氣及溴氣之檢測方法－離子層析電導度法

中華民國85年1月3日（85）環署檢字第 69822 號公告
NIEA A425.70C

一、方法概要

空氣中的氯氣及溴氣以定流量收集於銀膜濾紙上，以硫代硫酸鈉溶液萃取出來，並注入離子層析儀以電導度計(IC/CD)分析之系統，測定樣品中氯氣及溴氣之含量。

二、適用範圍

本方法適用於分析大氣及周界中的氯氣及溴氣成份，於採集90 L空氣樣品中，氯氣及溴氣檢測濃度之適用濃度範圍分別是0.007至0.5 ppm(0.02至1.5 mg/m³)及0.008至0.4 ppm(0.06至2.6 mg/m³)。

三、干擾

硫化氫(H₂S)會引起負干擾；氯化氫(HCl)會引起正干擾，對每個樣品之干擾最多可達15微克；若連續採樣則溴化氫(HBr)會引起正干擾。

四、設備

- (一) 採樣設備：如圖一，銀膜濾紙採樣器組件包括(1)25 mm 直徑，0.45 μ m 孔徑之銀膜濾紙* (Costar/Nuclepore、Poretics、或同等級者)及多孔塑膠支撐墊片(Costar/Nuclepore)；(2)0.5 μ m 孔徑含聚四氟乙烯(PTFE)支撐墊片之聚四氟乙烯前置濾紙(Gelman、Zefluor、SKC、或相同等級者)、或0.4 μ m 孔徑含多孔塑膠支撐墊片(Costar/Nuclepore)之聚酯前置濾紙；(3)含50 mm 長延伸管之直徑25 mm 三件式填碳聚丙烯不透明濾紙匣(Costar/ Nuclepore或Gelman)，組裝說明如下：
 - a.在濾紙匣出口部份放置多孔塑膠支撐墊片及清潔處理後之銀膜濾紙，緊密插入50毫米長之延伸管(罩殼)。
 - b.在延伸管入口端(頂端)放置多孔塑膠支撐墊片及前置濾紙，緊密插入濾紙匣入口部份。
 - c.用收縮繃帶或膠帶將各連接處密封。
- (二) 個人採樣泵：流速為0.3至1 L/min 並含軟性連接管。
- (三) 離子層析儀：配備有Dionex MFC-1預分離管柱、HPIC-AG4A保護管柱、HPIC-AS4A分離管柱、AMMS陰離子微膜抑制管柱、電導度偵測器及積分器或同等級者。
- (四) 寬口、具螺旋蓋且棕色或不透明之30 mL 聚乙烯瓶。
- (五) 微量吸管：含可棄式吸頭。
- (六) 量瓶：10及100 mL。
- (七) 試劑移液器：0至10 mL。
- (八) 注射針筒：10 mL。

(九) 天平：可精確至0.1 mg or 1 mg。

*銀膜濾紙使用前需先經清洗(參見六、採樣及保存)

五、試劑

(一) 硫代硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)，試藥級。

(二) 萃取溶液(6 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)：溶解0.474克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 於500 mL去離子水中。

(三) 流洗液(0.25 mM NaHCO_3 /4 mM Na_2CO_3 /0.78 mM 對-氰酚(p-cyanophenol))：溶解0.041 g NaHCO_3 、0.848 g Na_2CO_3 及0.186 g對-氰酚於2 L過濾去離子水中。

(四) 抑制管再生液(0.025 N H_2SO_4)：用去離子水將2.8 mL濃 H_2SO_4 稀釋成4 L。*

(五) 儲備標準溶液：1 mg/mL之(1) Cl^- ；(2) Br^-

(1)溶解0.21 g KCl 於100 mL 去離子水中。

(2)溶解0.149 g KBr 於100 mL 去離子水中。

*特別注意：硫酸對皮膚、眼睛、及黏膜具嚴重腐蝕性，穿戴適當防護衣物並在排煙櫃中操作。

六、採樣及保存

(一) 銀膜濾紙清洗過程

1.將每張濾紙置入30 mL的寬口瓶中，並加入3 mL的6 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

2.使其放置至少10分鐘並偶而搖動。

3.將溶液丟棄，並以去離子水充分清洗瓶內濾紙直到清潔為止，在將濾紙浸泡在清潔的去離子水中數分鐘。

4.將濾紙自瓶中取出，並夾在兩層吸水性良好的紙巾中乾燥。

5.將清洗後的濾紙夾在兩片紙夾之間並存放在購入時的容器中，如此濾紙可穩定保存至少8個月。

(二) 採樣：

1.利用一個代表性之採樣濾紙匣式組合校正每一具個人採樣泵。

2.用軟管將採樣濾紙匣式組合與個人採樣泵連接。

3.採樣泵的流率調於0.3至1 L/min間，並正確記錄採氣流率，氯氣總採氣體積為2至90 L，溴氣為8至360 L。

4.採樣後濾紙匣兩端加栓密封後運送。

5.每組需有2至10個野外空白樣品。

(三) 樣品保存

採樣完成後，應避免光線照射，氯氣之樣品在25°C下至少可安定儲存30天(103±4%回收率)，在5°C下可達60天(101±3%回收率)；溴氣之樣品在25°C下可安定儲存達60天(99.2±10.1%)。

七、步驟

(一) 樣品前處理：

注意：鹵化銀化合物具感光性，因此運送及脫附過程中應隔絕光線。

- 1.於暗室中或紅外光線下，將採集之樣品濾紙匣打開，以鑷子將銀膜濾紙放入棕色小瓶中，加入3 mL的6 mM Na₂S₂O₃萃取液，加蓋密封。注意：前置濾紙可供分析鹵化物或將其丟棄。
- 2.將濾紙樣品在萃取液中浸漬至少10分鐘並偶而搖動。
注意：鹵化物一旦脫附後，樣品即穩定，不再具有感光性。
- 3.打開樣品瓶蓋，加入7 mL 去離子水，使溶液最終總體積為10 mL。
- 4.將樣品倒入10 mL的塑膠注射器進行手動注射或倒入自動取樣器玻璃瓶中，進行離子層析分析。

(二) 儀器測定

- 1.根據製造商的操作手冊或下述離子層析儀之設定條件。

管柱：Dionex HPIC-AG4A保護管柱、HPIC-AS4A分離管柱、MFC-1預分離管柱、AMMS陰離子抑制管柱同等級者。

注射量：50 μL。

流洗液：0.25 mM NaHCO₃/4 mM Na₂CO₃/0.78 mM 對-氰酚，流率為2 mL/min。

偵測器設定：10 μS全刻度。

注意：建議在流洗液進入層析管柱前，先使其流經5 mm孔徑之濾紙過濾。

- 2.以手動或自動進樣器注射50 μL樣品。
- 3.量測尖峰面積，如果樣品尖峰面積超過線性檢量範圍，則用去離子水稀釋，再分析並於計算時施以適當之稀釋因子。

(三) 檢量線建立

從上述儲備標準溶液，配製濃度範圍：氯每 mL中含0.05至5 μg，溴每 mL中含0.2至15 μg，至少六個標準溶液，注入儀器中分析，製作檢量線(尖峰面積對每份樣品之陰離子微克數)。

* (四) 回收率測定

另外配製標準氣體，經濾紙吸附、溶劑萃取後，經儀器所感應之尖峰面積及由檢量線之等量標準溶液經儀器所感應之尖峰面積相互比較，以求得本方法之回收率。

八、結果處理

- (一) 從檢量線決定各樣品中Cl⁻或Br⁻之質量W(μg)，及平均空白樣品中Cl⁻或Br⁻之質量B(μg)。
- (二) 計算採樣體積V(L)空氣中溴氣或氯氣之濃度C(mg/m³)：

$$C = \frac{W - B}{V}, \text{ mg/m}^3$$

C：氣體中待測成份的濃度(mg/m³)

W：待測成份量(μg)

B：平均空白樣品中待測成份量(μg)

V：標準狀態下樣品採氣體積(L)

九、品質管制

- (一) 每天用濃度範圍涵蓋0.05至5 μg/mL之氯氣及0.2至15 μg/mL之溴氣，至少六個標準校正溶液校正。

- a.將已知量的儲備標準溶液移入10 mL量瓶內，並用去離子水稀釋至基線。
 - b.每兩星期製備新鮮標準溶液。
 - c.將標準溶液與樣品及空白樣品一起分析(如儀器測定步驟1至3)。
 - d.製作檢量線(尖峰面積對標準液之陰離子 μg 數)。
- (二) 每批次做品管查核樣品、添加樣品及介質空白樣品。
- *或每隔10個樣品測試一次標準品，以檢查儀器狀況是否穩定。

十、精密度與準確度

方法之精密度與準確度可由高相對濕度(80%)及低相對濕度(20%)下採集標準氣體檢測得到，測試的標準氣體濃度範圍為：氯氣0.354至6.77 mg/m³間，溴氣0.007至1.42 mg/m³間。

(一) 精密度

對於氯氣之檢測整體精密度為6.7%，溴氣為6.8%。

(二) 準確度

對於氯氣之檢測整體回收率達98.6%，溴氣為98.8%；對於氯氣樣品在25°C下保存30天，回收率仍有103±4%，在5°C下保存60天，仍有101±3%回收率；對於溴氣樣品在25°C下保存60天，回收率仍維持在99.2±10.1%。

十一、參考文獻

- (一) NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed.; Eller, P.M., Ed.; V. 1, Method 6011; U.S. Department of Health and Human Service, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Division of Physical Sciences and Engineering, Cincinnati, OH, August, 1994.
- (二) Cassinelli, M.E. Development of Solid Sorbent Monitoring Method for Chlorine and Bromine with Determination by Ion Chromatography, Appl. Occup. Environ. Hyg., 6:215-226(1991).
- (三) NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed.; Taylor, D.G., Ed.; V. 1, P&CAM 209; U.S. Department of Health Education and Welfare, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health; DHEW(NIOSH) Publication No. 77-157, 1977.
- (四) Occupational Safety and Health Administration Analytical Laboratory: OSHA Analytical Methods Manual, (Method No. ID-101), American Conference of Governmental Industrial Hygienists:Cincinnati, OH, 1985; Publ. No. ISBN:0-936712-66-X.
- (五) Occupational Safety and Health Administration Analytical Laboratory: OSHA Analytical Methods Manual, (Method No. ID-108), American Conference of Governmental Industrial Hygienists:Cincinnati, OH, 1985; Publ. No. ISBN:0-936712-66-X.

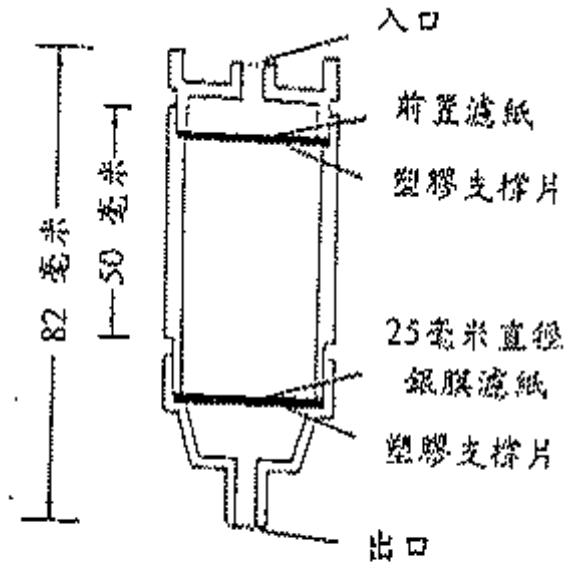


圖1.銀膜濾紙採樣器