

空氣中二氧化氯檢測方法－離子層析電導度法（草案）

NIEA A455.10C

一、方法概要

空氣中二氧化氯(ClO_2)以定流量收集於含有碳酸鈉/碳酸氫鈉($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$)緩衝溶液的 0.02% 碘化鉀(KI)之玻璃衝擊瓶中，根據化學反應（註 1），將二氧化氯和氯捕集並分別在中性或弱鹼性溶液中轉化成亞氯酸根離子(ClO_2^-)和氯離子(Cl^-)，注入離子層析儀以電導度計(IC/CD)分析之系統，測定樣品中二氧化氯之含量（以亞氯酸根離子 ClO_2^- 測定）。

二、適用範圍

本方法適用於分析大氣及周界中二氧化氯。於採集 120 L 空氣樣品中，二氧化氯檢測濃度之適用濃度範圍為 0.058 ppm (v/v) 至 0.202 ppm (v/v) (0.160 mg/m^3 至 0.557 mg/m^3)。

三、干擾

- (一) 在使用所述操作條件下，具有與亞氯酸根離子相同滯留時間的任何化合物可能造成干擾。
- (二) 大量($> 100 \mu\text{g/mL}$)的 Cl^- 可能會干擾 ClO_2 的測定。
- (三) 如果在高濃度酸性氣體(如二氧化硫)存在的情況下進行採樣，則應減少採樣時間，以保持溶液呈微鹼性。採樣後可用 pH 試紙測定溶液的 pH 值，以確定吸收液是否變成酸性。如果是酸性，則樣品無效，並以較短的採樣時間重新採樣。

四、設備與材料

(一) 採樣與前處理設備

1. 玻璃衝擊瓶(Midget fritted glass bubblers, MFGB)：衝擊瓶容量 25 mL，入口/出口端外徑約 7 mm 或同級品。
2. 個人採樣泵：流率可設定至少為 $0.5 \text{ L/min} \pm 5\%$ 並含軟性連接管。
3. 聚乙烯瓶：20 mL，寬口、具螺旋蓋且棕色或不透明。
4. 其他定容式玻璃器皿：微量移液管、滴定管、定量瓶、量筒及燒杯。
5. 天平：可精確至 0.01 mg。

(二) 分析設備

1. 離子層析儀：自動注射器 (Dionex AS-1 或同等級)、配備預分離管柱的陰離子分離管柱 (Dionex HPIC-AS4A 及 AS4G)

或同等級)、陰離子抑制管柱(Dionex AMMS-1 或同等級)、電導度偵測器及積分器的離子層析儀(Dionex 4000i 或 4500i 或同等級)。

2. 拋棄式注射針筒(1 mL)、濾膜(syringe filter)。

五、試劑

- (一) 碳酸氫鈉(NaHCO_3), 試藥級。
- (二) 碳酸鈉(Na_2CO_3), 試藥級。
- (三) 碘化鉀(KI), 試藥級。
- (四) 氯化鈉(NaCl), 試藥級。
- (五) 硫酸(H_2SO_4), 試藥級。
- (六) 亞氯酸鈉(NaClO_2) (試藥級)。
- (七) 流洗液 1: 比導電度小於 $10 \mu\text{S}$ 的去離子水或依據儀器原廠規定。
- (八) 流洗液 2 ($10 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$): 將 2.12 克的 Na_2CO_3 溶解在 2.0 L 去離子水中或依據儀器原廠規定。
- (九) 流洗液 3 (10 mM NaHCO_3): 將 1.68 克 NaHCO_3 溶解在 2.0 L 去離子水中或依據儀器原廠規定。
- (十) 緩衝溶液($1.5 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 / 1.5 \text{ mM NaHCO}_3$): 將 0.636 克 Na_2CO_3 和 0.504 克 NaHCO_3 溶解於 4.0 L 去離子水中。
- (十一) 吸收液: 將 0.2 克 KI 溶解於 1.0 L 緩衝溶液中。
- (十二) 再生溶液($0.02 \text{ N H}_2\text{SO}_4$): 將 1.14 mL 濃 H_2SO_4 放入含有約 500 mL 去離子水的 2 L 定量瓶中。用去離子水定容至標線或依據儀器原廠規定。
- (十三) 氯離子儲備標準溶液($1,000 \mu\text{g/mL}$): 視需要(僅用於篩選 Cl_2 (以 Cl^- 測定)濃度), 在 1 L 定量瓶中, 將 1.6479 克乾燥的氯化鈉用去離子水溶解並定容至標線。
- (十四) 氯離子標準溶液($100 \mu\text{g/mL}$ 、 $10 \mu\text{g/mL}$ 和 $1 \mu\text{g/mL}$): 視需要, 用吸收液連續定容 $1000 \mu\text{g/mL}$ 氯離子儲備溶液, 保存期限 7 天。
- (十五) 亞氯酸根離子儲備標準溶液($1,000 \mu\text{g/mL}$): 取約 1.7 克亞氯酸鈉(NaClO_2)用 500 mL 的去離子水溶解並定容到 1 L 定量瓶, 用鋁箔包覆並儲存在約 4°C 的冰箱中。此溶液必須按照七.(一).1.節的描述每個月進行標定。亦可使用具濃度確認並附保存期限之市售標準儲備溶液。
- (十六) 亞氯酸根離子標準溶液($100 \mu\text{g/mL}$): 用吸收液定容 10 mL $1,000 \mu\text{g/mL}$ 的亞氯酸根離子儲備標準溶液至 100 mL, 保存期限 30 天。

- (十七) 亞氯酸根離子標準溶液(10 µg/mL)：用吸收液定容 10 mL 100 µg/mL 的亞氯酸根離子儲備標準溶液至 100 mL，保存期限 7 天。
- (十八) 亞氯酸根離子標準溶液(1 µg/mL)：用吸收液定容 10 mL 10 µg/mL 的亞氯酸根離子儲備標準溶液至 100 mL，保存期限 7 天。
- (十九) 標定亞氯酸根離子儲備標準溶液的試劑：
1. 硫代硫酸鈉溶液($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)，0.1N，可追溯至一級標準，必須符合溶液使用期限。該溶液亦可依據參考資料(十二)中的步驟進行製備和標定。
 2. 濃硫酸，試藥級。
 3. 稀硫酸：緩慢小心地將 40 mL 濃硫酸加入到含有 150 mL 去離子水的 200 mL 定量瓶中。使其冷卻後用去離子水定容至標線。
 4. 碘化鉀(KI)。
 5. 澱粉指示劑溶液(1% w/v)：稱取 1 g 可溶性澱粉中逐漸加入約 5 mL 的去離子水，同時攪拌直至形成糊狀物。加入 100 mL 沸騰的去離子水至糊狀物中。使其冷卻後加入 5 g KI，攪拌直至 KI 溶解，每次標定須重新製備；亦可使用市售指示劑。
- (二十) 去離子水：不含待測陰離子之去離子水或蒸餾水，且不含大於 0.2 µm (或 0.22 µm) 之粒子，導電度應在 10 µS/cm 以下。

六、採樣與保存

(一) 採樣：

1. 將 15 mL 吸收液放入玻璃衝擊瓶中，然後用 PVC 管串連前、後吸收瓶，再將衝擊瓶組連接到經校正的採樣泵。
2. 採樣流率設定在 $0.5 \text{ L/min} \pm 5\%$ 且採集空氣體積約為 120 L。流率確認時須以採樣時相同設備且衝擊瓶內裝 10 mL 至 15 mL 吸收液進行。現場採樣前、後須確認採樣系統無洩漏。
3. 採樣結束，將前、後衝擊瓶內的吸收液轉置到約 40 mL 玻璃瓶中。用 2 mL 至 3 mL 未使用過的吸收液沖洗衝擊瓶，並將沖洗液轉移到樣品瓶中，用內襯聚四氟乙烯墊片的螺旋蓋旋緊，並用聚乙烯或防水材質之膠帶密封瓶口，以防止在運輸過程中洩漏。

(二) 樣品保存

樣品可以在常溫 (20°C 至 25°C) 條件下儲存至多 96 天 (註 2)，樣品須遮光保存。

七、步驟

(一) 標準溶液製備

1. 亞氯酸根離子儲備溶液的標定（亦可使用具濃度確認並附保存期限之市售標準儲備溶液）

- (1) 將 10 mL 稀硫酸加入到含有 20.0 mL NaClO₂ 儲備溶液(1,000 µg/mL)的 125 mL 燒杯。
- (2) 加入 1 克 KI 和 40 mL 去離子水
- (3) 用標定的 0.1N Na₂S₂O₃ 滴定，直到顏色變成淺稻草色
- (4) 加入 2 mL 1% 的澱粉指示劑，此時應呈現藍色。
- (5) 再用 0.1N Na₂S₂O₃ 滴定至藍色完全消失。
- (6) 另吸收液空白樣品，重複步驟七、（一）1. (2) 至 (5)，但使用 20.0 mL 去離子水代替 20.0 mL NaClO₂ 儲備溶液
- (7) 如下計算 µg/mL 亞氯酸根離子：

$$ClO_2^- = \frac{(A - B)(C)(D)}{E}$$

其中：

A = 滴定樣品所需的校正化 Na₂S₂O₃ 溶液的 mL

B = 滴定空白所需的校正化 Na₂S₂O₃ 溶液的 mL

C = 校正化 Na₂S₂O₃ 溶液的毫當量濃度 (meq /mL)

D = (16.875 mg/meq-ClO₂⁻)(1000 µg/mL) = 16.875 × 10³ µg/meq ClO₂⁻

E = 使用 ClO₂⁻ 的 mL = 20 mL

2. 工作標準溶液製備

- (1) 製備下列指定範圍內的亞氯酸根離子（或氯離子、或亞氯酸根離子和氯離子混合物）工作標準溶液：

工作標準溶液 µg/mL	標準溶液 µg/mL	分取量 (Aliquot) mL
0.5	1	5
1	1	10
2	10	2
5	10	5
10	10	10

20	100	2
----	-----	---

(2) 將適量分取量的標準溶液（五、試劑中製備）移入 10 mL 定量瓶中，並用吸收液定容至標線。

3. 吸取 0.5 mL 至 0.6 mL 的各標準溶液，以約 0.5 mL 濾膜過濾至個別的自動注射器小瓶中，濾膜的大部分外露過濾部分應面朝標準溶液。
4. 從吸收液製備試劑空白。

(二) 樣品前處理

1. 小心地將樣品溶液從 20 mL 玻璃瓶移到 25 mL 的量筒中。測量並記錄樣品溶液體積。
2. 如果樣品溶液含有粒狀物，使用濾膜和注射針筒去除粒狀物。將樣品溶液加入到 0.5 mL 自動注射器小瓶中，並以約 0.5 mL 濾膜過濾至每個小瓶中。
3. 將貼有標籤的樣品、標準溶液和空白樣品裝載到自動注射器上。

(三) 樣品分析：

1. 部份注射針筒、濾膜可能含有陽離子或陰離子，首先須用空白溶液進行測試，以確定被分析物的適用性。
2. 根據儀器製造商的操作手冊或參考 NIEA W415。

八、結果處理

(一) 分析完成後，可以使用各種方法或程序檢索尖峰面積或高度。5 µg/mL ClO₂⁻及 0.5 µg/mL Cl⁻的混合標準溶液的層析圖示於圖一。

(二) 經由繪製標準溶液濃度(µg/mL)與尖峰面積或尖峰高度的關係來繪製檢量線。經由比較面積或高度之檢量線，決定每個樣品的濃度(µg/mL)。所有樣品的空白校正如下所示：

$$C = (S)(SV) - (BL)(BLV)$$

其中：

C = 樣品溶液中的修正量(µg)。

S µg/mL 樣品 (ClO₂⁻或 Cl⁻) = 自檢量線得到的量

SV = 樣品溶液體積，mL (依七.(二).1)。

BL = µg/mL 空白(自檢量線得到的量)

BLV = 空白溶液體積，mL (依七.(二).1)。

(三) ClO₂和 Cl₂在各空氣樣品中的濃度以 ppm (v/v)表示：

$$\text{ClO}_2 = \frac{C \times \text{莫耳體積}}{\text{空氣體積} \times \text{分子量}}$$

$$\text{Cl}_2^* = \frac{C \times \text{莫耳體積}}{\text{空氣體積} \times \text{分子量}}$$

其中：

C (μg) = 自八. (二) 得到

莫耳體積 = 22.4 (0°C 及 760 mmHg)

空氣體積 = 約 120 L (依六. (一) .2 節)

ClO₂ 分子量 = 67.5

Cl₂ 分子量 = 71.0

*注意：Cl₂ 的結果僅用於篩選目的。

九、品質管制

- (一) 檢量線：檢量線之線性相關係數 r 應大於或等於 0.995。
- (二) 試劑空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品或每 12 小時應有一個以上試劑空白樣品，其分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
- (三) 現場空白樣品：同一採樣現場，每批次或每 10 個樣品應有一個以上現場空白樣品，其分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個重複樣品分析，相對差異百分比應小於 15 %
- (五) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品或每 12 小時至少應執行一個查核樣品分析，回收率應介於 85% 至 115%。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個添加樣品分析，回收率應介於 75% 至 125%。
- (七) 後瓶吸收液中待測物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限或不得大於前瓶之十分之一；後瓶吸收液中待測物濃度測值大於 2 倍方法偵測極限，並小於前瓶之十分之一時，需加總前、後瓶吸收液中待測物含量。

十、精密度與準確度：略 (註 3)

十一、參考資料

- (一) Occupational Safety and Health Administration Analytical Laboratory: Chlorine Dioxide (Tentative), Internal Document. Salt Lake City, UT, 1971 (unpublished).
- (二) National Institute for Occupational Safety and Health: Methods

- Development for Sampling and Analysis of Chlorine, Chlorine Dioxide, Bromine, and Iodine - Research Report for Chlorine Dioxide by W.K. Fowler and H.K. Dillon. Birmingham, AL: Southern Research Institute (Contract no. 210-80-0067), 1982.
- (三) Laboratory Services, Worker's Compensation Board of British Columbia: Chlorine Dioxide in Air (Analytical Method No. 0350). Vancouver, B.C., Canada: Worker's Compensation Board of British Columbia, Draft Copy, 1982.
- (四) National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc.: A Laboratory Investigation of an Iodometric Method for Determining Chlorine and Chlorine Dioxide in Pulp and Paper Industry Workplace Atmospheres (Technical Bulletin No. 409). New York: NCASI, September 1983. Also: Development and Laboratory Evaluation of Improved Iodometric Methods for Determining Chlorine and Chlorine Dioxide in Pulp and Paper Industry Workplace Atmospheres (Technical Bulletin No. 521). April, 1987.
- (五) Bjorkholm, E., A. Hultman, and J. Rudling: Determination of chlorine and chlorine dioxide in workplace air by impinger collection and ion-chromatographic analysis. *J Chromatogr.* 457: 409-414, 1988.
- (六) Hawley, G.G.: *The Condensed Chemical Dictionary*. 11th ed. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1987.
- (七) Weast, R.C., ed.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 59th ed. Boca Raton, FL: CRC Press, Inc., 1979.
- (八) "Chlorine Dioxide" *Federal Register* 54:12, 1989. p. 2508.
- (九) Occupational Safety and Health Administration Technical Center: Chlorine Dioxide Backup Data Report (ID-202). Salt Lake City, UT. Revised 1991.
- (十) Dionex Corporation: 4000i and 4500i Ion Chromatograph Operation and Maintenance Manual. Sunnyvale, CA: Dionex Corporation, 1988.
- (十一) Occupational Safety and Health Administration Technical Center: Ion Chromatography Standard Operating Procedure. Salt Lake City, UT. In progress (unpublished).
- (十二) American Society for Testing and Materials: Standard Recommended Practices for Apparatus, Reagents, and Safety Precautions for Chemical Analysis of Metals (Annual Book of ASTM Standards, Part 12, E-50). Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 1978.

註 1：轉化公式 $\text{ClO}_2 + \text{I}^- \rightarrow 1/2 \text{I}_2 + \text{ClO}_2^-$ ； $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$

註 2：在 96 天後樣品分析的結果，仍然在儲存一天後分析樣品平均值的 $\pm 10\%$ 內。

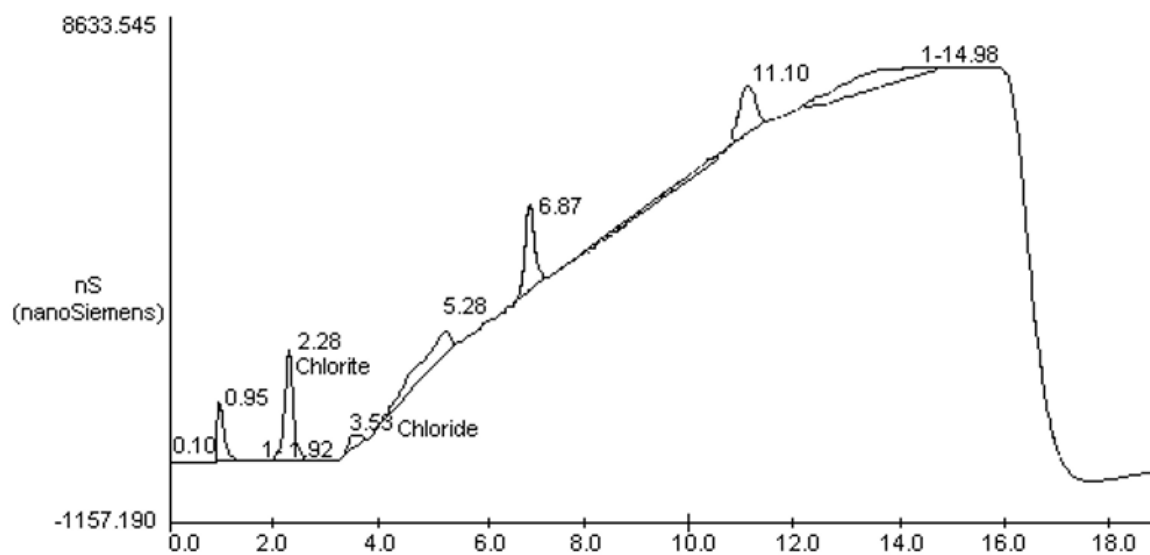
註 3：（1）當使用 15 mL 溶液體積時，定性偵測極限為 0.025 $\mu\text{g/mL}$ 或 0.375 μg （以亞氯酸根離子 ClO_2^- 測定）。這相當於 120 L 空氣體積中的 0.001 ppm ClO_2 。

（2）當使用 15 mL 溶液體積時，定量偵測極限為 0.082 $\mu\text{g/mL}$ 或 1.23 μg （以亞氯酸根離子 ClO_2^- 測定）。這相當於 120 L 空氣體積中的 0.004 ppm ClO_2 。兩種偵測極限測定都是使用 50 μL 樣品注射迴路及 1 導電度 (μS) 偵測器讀值的設定。

註 4：本檢測廢液，依一般廢液處理原則處理

註 5：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。

尖峰編號 [Ⓔ]	滯留時間 [Ⓔ]	尖峰名稱 [Ⓔ]	面積 [Ⓔ]	高度 [Ⓔ]
2 ↓	0.95 ↓	↓	1.028e + 007 ↓	1179972 ↓
3 ↓	1.47 ↓	↓	1.696e + 005 ↓	18079 ↓
4 ↓	1.92 ↓	↓	1.482e + 005 ↓	19795 ↓
5 ↓	2.28 ↓	氯離子 ↓	2.222e + 007 ↓	2174692 ↓
6 ↓	3.53 ↓	氯離子 ↓	4.259e + 006 ↓	343291 ↓
7 ↓	5.28 ↓	↓	2.713e + 007 ↓	428639 ↓
8 ↓	6.87 ↓	Ⓔ	1.569e + 007 ↓	1678083 ↓
9 ↓	11.10 ↓		6.284e + 006 ↓	960400 ↓
10 [Ⓔ]	14.78 [Ⓔ]		3.672e + 007 [Ⓔ]	6410 [Ⓔ]



圖一 5 µg/mL ClO₂⁻ 和 0.5 µg/mL Cl⁻ 混合物的層析圖