

空氣濕沉降物中氯化物、硝酸鹽、硫酸鹽檢測方法－抑制型離子層析法

中華民國86年10月4日（86）環署檢字第58306號公告
NIEA A419.10C

一、方法概要

以50到250 μ L的水樣注入離子層析儀，此層析儀配備有離子交換樹脂的分離管柱和電導度偵測器。每一離子對交換位置的親和力稱為選擇性商（selectivity quotient），此大小由其離子之半徑和價數決定。因為不同離子有不同的選擇性商，每一離子從管柱中流洗出來，再依滯留時間來確認管柱中的離子。離子從分離管柱流洗出來，在抑制管柱中將流洗液的背景電導度降低並將待測物離子轉變成相對應之強酸，分離出的陰離子即以電導計偵測。層析圖顯示在紙帶記錄器或其他數據擷取設備上，即可依其尖峰高度或面積予以定量。離子層析的校正是用已知不同濃度的待測物標準溶液建立檢量線，以便求取未知樣品的濃度。

二、適用範圍

- （一）本方法適用於配備有記錄器和積分儀的抑制型離子層析儀，以測定空氣濕沉降物（雨、雪、冰雹、霰）中氯化物、硝酸鹽和硫酸鹽。
- （二）本方法的濃度適用範圍如下所示。此範圍是經實驗室間共同試驗所確認（參見表一共同試驗的統計概要）。

	偵測極限 (ng/L)	適用範圍 (ng/L)	實驗範圍 (ng/L)
氯化物	0.03	0.09至2.0	0.15至1.36
硝酸鹽	0.03	0.09至5.0	0.15至4.92
硫酸鹽	0.03	0.09至8.0	0.15至6.52

- （三）圖一分析超過 5000 個樣品濕沉降物中氯化物、硝酸鹽和硫酸鹽所得到的累積頻率百分濃度圖，參考此數據有助於選擇適當的檢量線標準溶液。

三、干擾

- （一）當樣品中有一成分的濃度是另一成分的 10 到 20 倍時，會導致層析圖譜中鄰近的尖峰無法分離，可降低流洗液之濃度或流量、增加管柱長度或降低樣品量以解決此問題。
- （二）有相似滯留時間的陰離子會造成干擾。亞硫酸鹽的滯留時間可能與硝酸鹽或硫酸鹽相似。其他可能干擾的離子是溴化物和磷酸鹽。在分析沉降樣品前，須測定這些可能干擾離子的滯留時間。某些型態的濕沉降物樣品常有干擾離子的存在，可降低流洗液濃度或流量、增加管柱長度或降低樣品量以改善尖峰的解析度。
- （三）因去離子水的電導度小於抑制流洗液，因此隨著樣品注射進入管柱的去離子水，在流洗時會在層析圖中造成負尖峰（水浸（water dip））。氯化物在流洗時因為接近水浸，所以必須與水浸分離，以便能夠準確的定量，欲與水浸分離，可藉著改變流洗液濃度或降低流量而達到。欲消除負尖峰的干擾，可在每10.0mL樣品中，添加100 μ L相當量的流洗濃縮液（此溶液濃度為分析用流洗液的100倍）。相同的流洗添加物可使用在校正和品管溶液中。

- (四) 離子交換樹脂受污染而導致管柱效能的惡化會降低滯留時間和解析度。可參考廠商儀器說明書中有關清洗管柱樹脂和管柱過濾床的說明。首先切除被污染的管柱部分和更換過濾器，若無法達到原有的滯留時間，就要更換管柱。
- (五) 閥和樣品管路被污染也會降低滯留時間和解析度，進而降低系統績效，可參考廠商儀器說明書中有關清洗閥和更換管路的說明。(註1)
- (六) 在管柱、管路或電導度偵測電池中存在的空氣氣泡會造成基線波動和尖峰變化。當注入樣品和標準品時，應避免空氣導入系統中，使用已去氣體的去離子水配製流洗液和再生液可減少空氣的導入(參見五(二))。

四、設備

- (一) 離子層析儀：選擇一部配備有注入閥、樣品迴路、分離管柱、抑制管柱、泵和所需偵測器的儀器。周邊設備包括壓縮氣體、數據擷取設備如紙帶記錄器、積分儀或電腦，也可包括自動注射器。
 - 1. 管路：連接樣品與標準品的管路必須是非活性材料所製成的，例如聚乙烯塑膠或鐵氟龍。
 - 2. 陰離子保護管柱：也稱作預分離管柱 (precolumn)，位於分離管柱之前。保護管柱含有與分離管柱相同的樹脂，用來保護分離管柱避免受粒或有機物質的污染。使用陰離子保護管柱可延長分離管柱的壽命。(參見表二)
 - 3. 陰離子分離管柱：被覆四銨活性基之聚苯乙烯-二乙烯苯的薄層低容量陰離子交換樹脂管柱。(參見表二)
 - 4. 陰離子抑制管柱：置於分離管柱之後。可能是填充管柱、纖維或陰離子微薄膜抑制器的型態。第一種型態的管柱成為低或可忽略的背景電導度，和轉變陰離子樣品成為相對應的強酸。第二種型態是利用含有陰離子交換位置的半透膜來抑制流洗液的電導度。(參見表二)
 - 5. 壓縮氣體 (氮氣或空氣)：使用超高純度 99.999 % (v/v) 壓縮氣體，在開啟閥時，和需要加壓於流量系統時，不會產生油、微粒和水。
 - 6. 偵測器：選擇可流通、溫度補償的電導電池，含有大約 6 μ L 體積，並配有儀表能在類比或數字型的刻度上讀出 0 到 1000 μ s/cm 者。
 - 7. 泵：可設定流量大約在 1 到 5 mL/min 和承受壓力 200到 1000 psi。泵保持定壓和定流量的目的是為了穩定基線。泵內部表面會接觸樣品和標準品，因此必須使用非活性及非金屬的材料。
 - 8. 數據擷取系統：
 - (1) 記錄器：能在 0.5 秒或更少的反應時間內輸出全信號，並能配合偵測器最大電導度輸出。可採用可變電壓的二筆記錄器。
 - (2) 積分儀：若使用積分系統，數據擷取裝置必須能配合偵測器最大輸出，以便定量尖峰的高度或面積。使用積分儀時，測定的尖峰高度或面積，必須在積分儀的線性範圍內。
 - 9. 樣品迴路：可容納體積為 50 到 250 μ L 的樣品迴路。
 - 10. 樣品導入系統：選擇以下之一。
 - (1) 注射針筒：最小體積為 2 mL。
 - (2) 自動注射器：配備有能精密傳送，且有防塵蓋以減少大氣污染的自動注射系統。
- (二) 流洗液和再生貯存槽：4 到 20 L 體積，用於貯存沖提液和再生液，其設計應能減少空氣進入流量系統。

- (三) 玻璃器皿：玻璃器皿包括吸量管和量瓶，必須專用在空氣濕沉降樣品。吸量管用來定量儲備溶液。吸量管可分為固定可改變體積者，其材質為玻璃或塑膠。定量玻璃器皿必須為A級品。為了降低污染，吸量管最好具有可丟棄的。吸量管須具有1%或更好的精密度及偏差。精密度和偏差是稱量吸量管至少十次所得的統計數據。
- (四) 實驗室的設備：分析濕沉降樣品的實驗室必須是無污染源。在樣品處理和準備時，須使用空氣淨化抽氣裝置，以避免導入大氣污染物。樣品必須一直蓋著直到開始分析。為減少外來污染的氣體和微粒的導入，實驗室須為正壓的環境。室溫的變動必須控制在 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以內，以避免基線的漂移和改變偵測器的感應。實驗室窗戶必須隨時保持關閉，假如有明顯的空氣洩漏時，必須密封住。在入口到實驗室間，使用可丟棄黏式地板墊可減少微粒附著在房間。

五、試劑

所有試劑須使用試藥級或更高等級的化學藥品。

- (一) 去離子水：須經 $0.2\ \mu\text{m}$ 孔徑濾紙過濾，以避免細菌及離子交換樹脂滲入試劑、標準溶液和品質管制查核溶液中。若必須去除氣體（見三、（六）節），在使用前，把欲去除氣體的水放在聚烯類或玻璃容器中，激烈攪拌，以便排出氣體。
- (二) 流洗液：（此流洗液適用於 AS3 或 AS4 分離管柱。其他管柱和流洗液濃度參見表二）碳酸氫鈉 $0.0028\ \text{M}$ 、碳酸鈉 $0.0022\ \text{M}$ （適合濕沉降物分析的流洗強度）。溶解 $0.941\ \text{g}$ 碳酸氫鈉和 $0.933\ \text{g}$ 碳酸鈉於去離子水中，並用去離子水稀釋到 $4\ \text{L}$ 並混合均勻，必要時在使用前先去離子水。
- (三) 再生液：適用於纖維或微薄膜抑制器，可稀釋濃硫酸（ H_2SO_4 ，比重 1.84 ）到以下使用的濃度。
1. 硫酸（ $0.0125\ \text{M}$ ）：（適用於纖維抑制器之再生）加 $2.8\ \text{mL}$ 濃硫酸到 $2\ \text{L}$ 的去離子水中，混合後稀釋到 $4\ \text{L}$ 。
 2. 硫酸（ $0.009\ \text{M}$ ）：（適用於陰離子微薄膜抑制器之再生）加 $2.02\ \text{mL}$ 濃硫酸到 $2\ \text{L}$ 的去離子水中，混合後稀釋到 $4\ \text{L}$ 。
- (四) 儲備標準溶液：可購買經確認的標準品或使用試藥級藥品，此試藥於 105°C 下乾燥到恆重，再以下列步驟製備儲備標準溶液，室溫下儲藏此溶液於高密度聚乙烯或聚丙烯容器中。
1. 儲備氯化物標準溶液（ $1.000\ \text{mL} = 1.000\ \text{mg Cl}^-$ ）：溶解 $1.648\ \text{g NaCl}$ 於去離子水中，並稀釋到 $1\ \text{L}$ 。
 2. 儲備硝酸鹽標準溶液（ $1.000\ \text{mL} = 1.000\ \text{mg NO}_3^-$ ）：溶解 $1.371\ \text{g NaNO}_3$ 於去離子水中，並稀釋到 $1\ \text{L}$ 。
 3. 儲備硫酸鹽標準溶液（ $1.000\ \text{mL} = 1.000\ \text{mg SO}_4^{2-}$ ）：溶解 $1.479\ \text{g}$ 無水 Na_2SO_4 於去離子水中，並稀釋到 $1\ \text{L}$ 。
- (五) 樣品容器：使用聚烯類或玻璃材質，於使用前須徹底地用去離子水清洗過。

六、採樣與保存

採樣時須選擇適當的採樣容器並清洗之，以降低可能的污染，且因空氣溼沉降物中某些成分不穩定，在分析前必須妥善保存於適當環境中。

七、步驟

- (一) 檢量線製作

1. 滯留時間之測定

- (1)每一陰離子滯留時間的測定方式為注入含待測陰離子標準溶液，並記錄在圖譜上尖峰中心點所需要時間。滯留時間隨著操作狀況而變，及受離子濃度所影響。使用吸量管吸取適量儲備標準溶液放入1L量瓶中，並以去離子水稀釋，每一陰離子至少製備二個濃度標準溶液。分析每個待測物標準品。記錄在層析圖譜上每一尖峰的時間至0.01分。
- (2)使用定性混合液測定溶液中每一標準品離子和其他離子的滯留時間。以吸量管吸取每一種儲備標準溶液適量放入1L量瓶中，並用去離子水。每一標準溶液濃度必須與樣品預期的濃度成比例。藉注入定性混合液決定滯留時間，及記錄在層析圖譜每一尖峰的中心點所需要的時間。(參見圖二)

2.檢量線標準溶液

- (1)需要用五個濃度均勻分佈的檢量線標準溶液和一個零質標準溶液以製作檢量線。最低濃度必須小於待測物濃度或等於MDL。最高濃度必須稍微超過待測物濃度。假如有更多的偵測器靈敏刻度可設定時，就可增加儀器濃度範圍，使用五個檢量線標準溶液和一個零質標準溶液檢量每一靈敏度範圍水準。建議的待測物檢量線標準溶液的濃度列在表三中。
- (2)稀釋儲備標準溶液以配製檢量線標準溶液。所使用的定容器皿必須為 A 級品，以便得到所需的準確度。已校正過的吸量管可使用丟棄式的尖頭。(註2)
- (3)使用兩種不同的方法配製標準溶液。玻璃吸量管可用於連續的稀釋。可丟棄尖頭的吸量管可用來直接稀釋儲備溶液。
 1. 當使用可丟棄尖頭之吸量管，可選用固定或可改變體積之吸量管。在使用前用去離子水沖洗新尖頭最少三次。吸上一點儲備標準溶液並排出三次。將方程式(1)計算出的儲備溶液之體積，加到已裝有少量去離子水的量瓶中。稀釋到定體積並混合之。
 儲備溶液體積(mL)=

$$\frac{(\text{最後體積(mL)}) \cdot (\text{預期濃度(mg/L)})}{(1) \cdot (\text{儲備溶液濃度(mg/L)})}$$
 2. 當連續稀釋標準品，在一系列中稀釋次數不可超過三次。玻璃吸量管必須專用於一種待測物及該待測物的某一濃度。在製備標準品前，以待測物溶液預先沖洗玻璃吸量管。
- (4)陰離子濃度大於0.10mg/L之標準品，於室溫下須貯存在高密度聚乙烯或聚丙烯容器中，此溶液可穩定保存一週。陰離子濃度為0.10mg/L或更小者，須於使用當天配製，並於室溫下貯存於高密度聚乙烯或聚丙烯容器中。
- (5)氯化物、硝酸鹽和硫酸鹽可混合成單一溶液，並配製成五個濃度標準溶液。
- (6)於製作每一檢量線標準溶液前，須以至少十倍標準溶液體積沖洗樣品迴路。注入檢量線標準溶液，並記錄尖峰高度或面積。比較定性混合物的尖峰滯留時間。假如尖峰滯留時間不相同，重新分析定性混合物和標準品。依第八節的最小平方迴歸法計算每一待測物的檢量線方程式。
- (7)建立檢量線後，立即分析品質管制查核溶液(QCS)標準偏差內。假如查核檢量線的結果超出範圍時，須分析另外部分的標準品。若問題還存在，須重新校正儀器並重新分析系統失去控制後所分析的所有樣品。

(二) 樣品分析

1. 分析前將標準品、樣品、流洗液和再生液的溫度回復到室溫。分析時實驗室溫度變化必須維持在± 3°C 之內。
2. 分析濕沉降物時，使用五(三)節所述的流洗液濃度。假如尖峰的解析度不好，就必須降低流洗液濃度。
3. 調整儀器的流速以獲得最佳的尖峰解析度。降低流速可以改進尖峰的解析度，但會加長滯留時間。增加流速會降低尖峰的解析度和縮短滯留時間。可參考儀器製造商所提供最佳流速的說明。

- 4.用泵抽取流洗液使所有管柱和偵測器的系統平衡，直到基線穩定為止。
- 5.當流洗液或再生液重新配製時，需重新建立檢量線。
- 6.樣品注入：
 - (1) 標準品和樣品，都使用相同大小的樣品迴路。樣品可以用注射針筒手動注入或用自動注射器注入。
 - (2) 分析每一新樣品，須用至少十倍迴路體積的樣品，沖洗樣品迴路。注入樣品時避免將氣泡導入系統。比較定性混合物和標準品的尖峰滯留時間，假如尖峰滯留時間不相同，重新分析定性混合物、標準品和樣品。
 - (3) 記錄尖峰高度或面積。
- 7.假如尖峰的感度超過工作範圍，用零質標準品稀釋樣品並重新分析。假如樣品濃度超過測定方法的範圍，用零質標準品稀釋樣品，重新分析。

八、結果處理

(一) 對每一待測物，計算標準品濃度對尖峰高度和面積的最小平方回歸。從方程式算出分析待測物之濃度。(註3)

1.假如尖峰高度或面積對濃度的關係是線性的，使用線性最小平方方程式導出一條曲線。線性最小平方方程式的表示如下：

$$Y = B_0 + B_1 X \quad (2)$$

其中 Y = 標準品濃度 (mg/L)

X = 測定之尖峰高度或面積

B₀ = Y 軸截距

B₁ = 斜率

2.假如尖峰高度或面積對濃度是非線性的，使用二次多項最小平方方程式導出曲線。此二次多項方程式的表示如下：

$$Y = B_2 X^2 + B_1 X + B_0 \quad (3)$$

其中 Y = 標準品濃度 (mg/L)

X = 測定之尖峰高度或面積

B₀ = Y 軸截距

B₁ 和 B₂ = 一次和二次方變數之係數

(二) 配有層析套裝軟體的積分系統或個人電腦也可用來直接讀出待測物之濃度。

(三) Cl⁻、NO₃⁻ 或 SO₄²⁻ 的數據單位以mg/L表示，低於MDL的數據必須標示出來。

九、品質管制

略

十、精密度與準確度

(一) 此方法的共同試驗已完成，利用合成4個不同濃度所製備的樣品，此濃度約為空氣濕沉降物的第 10、第 50、第75 和第95 百分比的濃度值。有九個實驗室參加，每一實驗室對每一濃度重複測試三次，得到三個陰離子36 次的測定結果。

(二) 氯化物、硝酸鹽和硫酸鹽的精密度與偏差概述於表一。

(三) 這些數據不能應用在其他基質的水，只適用於空氣濕沉降物。

十一、參考資料

- (一) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, "Standard Test Method for Determination of Chloride, Nitrate, and Sulfate in Atmospheric Wet Deposition by Chemically Suppressed Ion Chromatography", Vol. 11.3, D 5085-90, 1994。
- (二) Small, H., Stevens, T. S., and Bauman, W. C., "Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductometric Detection", Analytical Chemistry, Vol 47, 1975, pp.1801-1804。
- (三) James, K. O. W., "1987 Quality Assurance Report NADP/NTN Deposition Monitoring", Laboratory Operations, Central Analytical Laboratory, National Atmospheric Deposition Program, Illinois State Water Survey, Champaign, IL., 1987。
- (四) Glaser, J. A., Foerst, D. L., McKee, G. D., Quave, S. A., and Budde, W. L., "Trace Analysis for Wastewaters, Environmental Sciences and Technology," Vol 15, Dec. 1981, pp. 1426-1435.
- (五) Peden, M. E., Bachman, S. R., Brennan, C. J., Demir, B., James, K.O., Kaiser, B.W., Lockard, J. M., Rothert, J. E., Sauer, J., Skowron, L. M., and Slater, M.J., "Development of Standard Methods for the Collection and Analysis of Precipitation", Illinois State Water Survey, Champaign, Illinois, ISWS Report 381, 1986. Available through NTIS No. PB86-201 365/AS.
- (六) "Safety in Academic Chemistry Laboratories", American Chemical Society Publication, Committee on Chemical Safety, Third Edition, 1979.
- (七) Schwartz, L. M., "Calibration of Pipets: A Statistical View", Analytical Chemistry, Vol. 61, 1989, pp. 1080-1083.
- (八) Topol, L. E., Lev-On, M., Flanagan, J., Schwall, R.J., and Jackson, A. E., "Quality Assurance Manual for Precipitation Measurement Systems", United States Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Research Triangle Park, North Carolina, 27711, 1985.

註1：在清洗或更換所有的閥、管柱、過濾器、樣品管路之前，溫習操作細節和參考操作手冊中故障排除的指引，以決定降低滯留時間和解析度的原因。

註2：可丟棄吸量管之尖頭，應事先確認其準確度和偏差。

註3：對任一已知待測物和對所有層析之狀況，儀器感度也許不是線性的。但對每一待測物為了計算出正確的最小平方法，可計算其線性最小平方法或二次多項式最小方法兩者方式。對每一待測物的方程式，求出其相關係數和標準誤差。對一特定待測物，若其方程式具有最大的相關係數和最低標準誤差，則對該待測物而言是正確的方程式。藉由分析每一種濃度重覆製備的標準品，更多次的測試以配適其最佳者，或假如重覆標準品不實用，則利用標準品的尖峰高度或面積以便產生曲線。使用正確最小平方法也將得到最好的標準濃度值。一旦最佳配適方程式建立後，假如層析狀況不改變時，即可用在其後的測定上。

安全：本方法中的校正標準品、樣品型態和大部分試劑的使用，必須提供分析者危險性的限制，提供例行實驗室的安全預防措施。當處理濃硫酸時，需使用排霧抽氣櫃、防護衣和安全玻璃。當使用泵和管柱時，隨時保持管柱間的門緊閉，以避免泵壓力或管柱逆壓增加時，因管柱破裂而傷害到操作者。

表一 實驗室間比較研究中，測定合成空氣濕沉降樣品中氯化物、硝酸鹽和硫酸鹽的精密度和偏差。

待測物	添加量mg/L	平均回收量mg/L	N ^A	精密度mg/L		偏差mg/L	有偏差 ^D
				St ^B	So ^C		
氯化物	0.15	0.157	36	0.0535	0.0116	0.007	無
	0.30	0.293	35	0.0554	0.0291	-0.007	無
	0.68	0.652	36	0.0549	0.0237	-0.028	低偏差
	1.36	1.368	36	0.1	0.0431	0.008	無
硝酸鹽	0.15	0.138	24	0.0362	0.0289	-0.012	無
	1.08	1.077	24	0.0495	0.0421	-0.003	無
	2.44	2.486	22	0.0197	0.0183	0.046	高偏差
	4.92	4.999	24	0.126	0.075	0.079	高偏差
硫酸鹽	0.15	0.172	36	0.055	0.0304	0.022	無
	1.43	1.442	35	0.0683	0.0369	0.012	無
	3.23	3.358	36	0.13	0.046	0.128	高偏差
	6.52	6.775	36	0.37	0.109	0.255	高偏差

A：去除應刪數據後，最後統計分析的樣品數

B：實驗室間的精密度

C：在實驗室內的精密度（全數平均獨自操作者之精密度）

D：95% 的可信度

表二 具有再生液和流洗液的相容分離管柱和抑制管柱分析濕沉降物

陰離子分離管柱	流洗液		陰離子抑制器		
			填充床 ^A	纖維	微薄膜
Dionex AS3	0.0028M	NaHCO ₃	合適的	合適的	不採納 ^B
	0.0022M	Na ₂ CO ₃			
Dionex AS4	0.0028M	NaHCO ₃	合適的	合適的	合適的
	0.0022M	Na ₂ CO ₃			
Dionex AS4A ^C	0.00075M	NaHCO ₃	合適的	合適的	合適的
	0.0022M	Na ₂ CO ₃			

註：再生液：纖維 = 0.0125 M H₂SO₄，和微薄膜 = 從 0.0031 M 到 0.025 M H₂SO₄ 範圍（在共同試驗中使用）

A：實驗室間共同試驗時不使用填充抑制管柱，在此只列為參考資料。

B：使用此型的分離管柱時，微薄膜抑制管增加逆壓，可能降低管柱效率。此系統正確使用時，必須參考製造商提供較細節的指引。

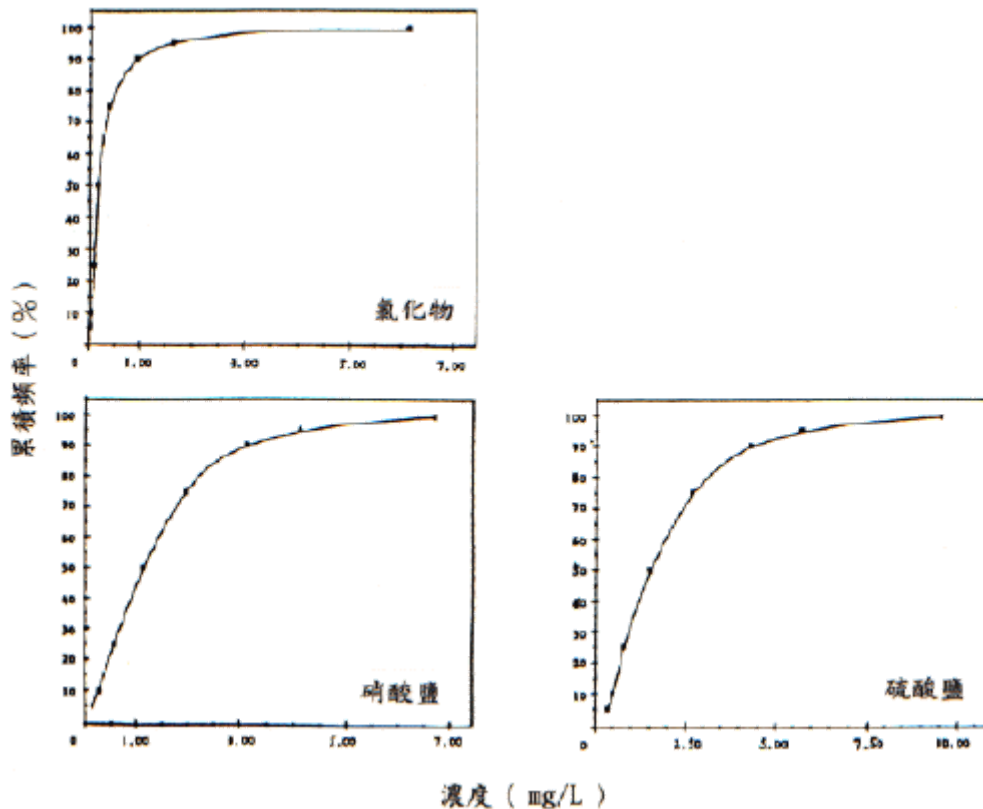
C：對 AS4A 管柱，此流洗液濃度非僅有的可能濃度。對其他管柱可能有其他的流洗液濃度，但此非在共同試驗中所研究的方法。

表三 檢量線標準溶液之建議濃度和在濕沉降樣品中對陰離子測定的滯留時間

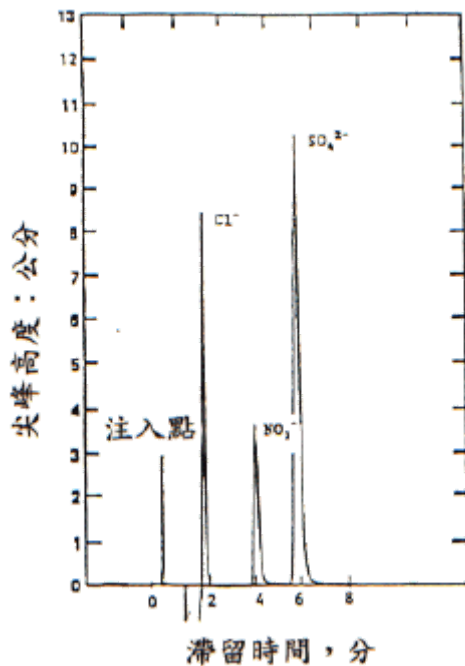
待測物	檢量線標準 溶液 ^A (mg/L)	大約滯留時間 範圍 ^B (分)
氯化物	0	1.70至3.30
	0.09	
	0.40	
	0.75	
	1.10	
	2.00	
硝酸鹽	0	3.67至4.00
	0.09	
	1.00	
	2.00	
	3.00	
	5.00	
硫酸鹽	0	5.83至9.10
	0.09	
	1.25	
	2.50	
	3.75	
	8.00	

A：建議的檢量線標準溶液濃度是基於實驗室間共同試驗中使用測試樣品的範圍。

B：從注入時間開始測量的滯留時間。



圖一從溼沉降樣品中測得的氯化物、硝酸鹽和硫酸鹽的百分濃度值



分離管柱：AS4A

保護管柱：AG4A

流洗液：0.0020 M NaCO₃ / 0.00075 M NaHCO₃

流洗液流量：1.7 mL/min

抑制管柱：AMMS

再生液：0.0031 M H₂SO₄

再生液流速：2.6 mL/min

樣品迴路體積：200 μ L

濃度：Cl⁻：0.387 mg/L

NO₃⁻：0.619 mg/L

SO₄²⁻：1.63 mg/L

圖二 大氣濕沉降樣品中含有氯化物、硝酸鹽和硫酸鹽的層析圖