



空氣中氯含量連續測定方法－鄰聯甲苯銨氯化氫溶液吸收法

中華民國86年4月1日（86）環署檢字第15302號公告
NIEA A434.70C



一、方法概要

本方法係利用吸收呈色液(鄰聯甲苯銨氯化氫，ortho-tolidine hydrochloride solution)吸收大氣中氯氣，使溶液變色並可以連續測定大氣中氯含量的方法。將大氣樣品與吸收呈色液以一定的比例充分接觸後，使其中的氯溶液吸收，且使溶液變色，再分別測定吸收呈色液前後的吸光度，便可連續測定大氣中的氯含量及連續記錄當時的數值。

二、適用範圍

氯的含量在 0 至 0.5 ppm 或 0 至 1 ppm 之間均可適用。

三、干擾

本方法會受氧化性及還原性氣體的影響；故在使用時必須考慮這些因素，這些干擾成份的影響範圍為，例如 NO₂，O₃，SO₂ 及 H₂S 各為 0.1ppm 時，換算為 Cl₂ 的濃度則為 -0.1 ppm，+0.03 ppm，+0.02 ppm 及 0.4 ppm。

四、設備

(一) 分析儀

分析儀的一般構造，必須包括過濾器、流速計、氣體吸收部、大氣樣品吸引泵、吸收呈色溶液桶、吸收呈色液輸送泵、參考槽、測定槽、放大器、指示記錄器等，如圖一所示。各部組件如下所述：

- 1.過濾器：過濾器（孔徑為 2 至 20 μ m）用於除去大氣樣品中的塵粒。以防通路被阻塞，塵粒會造成吸收測定槽上有光斑點。且塵粒可能溶解在吸收呈色液中或其它類似情形而產生測定誤差，故必須採用吸附氯氣最少的材質。例如，聚四氟乙烯樹脂或同級品或更好的材質。
- 2.流速計：流速計的功能在調整確認流量。所採用之流速計的最大刻度值，必須為設定的 1.2 至 2 倍。
- 3.氣體吸收部：氣體吸收部是將大氣中的氯吸入至吸收呈色液中，使他們兩者之間按一定流量比接觸；即吸收呈色液流量：大氣樣品流量之比約為 1：1000。
- 4.大氣樣品吸引泵：大氣樣品應以一定流速吸引至氣體吸收部。即使氣流中有塵粒附著在濾網上增加阻力亦應如此。其材質必須不受吸收呈色液腐蝕。
- 5.吸收呈色液桶：吸收呈色液桶的材質，不受吸收呈色液所腐蝕，也不因使用呈色吸收液而改變其品質。
- 6.吸收呈色液輸送泵：可將儲存於吸收呈色液中的溶液，以固定流速輸送至參考槽及氣體吸收部中。輸送泵之材質不應被吸收呈色液所腐蝕，亦不會改變吸收呈色液之品

質。

- 7.參考槽：一個測定大氣樣品抽氣前測定吸收呈色液吸光度的小槽。
- 8.測定槽：吸收呈色液吸收大氣樣品中的氯氣後，測定其吸光度的小槽。它必須具備有光源燈泡的光學系統、參考槽、波長濾光器、光電管等。
- 9.波長濾光鏡：用於設定測量波長用的光學濾光鏡。具備一約為 435 nm 可使用的波長。
- 10.放大器：放大參考槽與測定槽吸光度的相對值。同時將其訊號放大至指示記錄器的需求。
- 11.指示記錄器：以線性刻度表示氯濃度之記錄器。

(二) 其他

- 1.耐電壓：使用一般家用電源的分析儀，在常溫（20±15℃）及普通濕度（65±20%）下，加 AC 1000V 於電源端子與外箱間一分鐘，都不致於造成異常現象。
- 2.絕緣電阻：使用一般家用電源的分析儀，在常溫（20±15℃）及普通濕度（65±20%）下，電源端子與外箱之間的絕緣電阻，以 500 V 絕緣電阻測試，必須不少於 2 MΩ。
- 3.大氣樣品導入管口：大氣樣品導入管口是與大氣樣品導入管相連結。能與內徑為 6 至 8 mm 之導管互相連結者。

五、試劑

鄰聯甲苯鉍氯化氫、鹽酸、次氯酸鈉、碘化鉀、硫代硫酸鈉等試藥需使用試藥級以上之等級，及用高純度之氯氣及氫氣氣體。標準之氯氣必須為 NIST 或其他相當於國家標準層次者。

(一) 次氯酸鈉溶液

取次氯酸鈉（含有效氯 3% 至 10%）10 至 3 mL，加純水至 100 mL。

標定：取 10 mL 此溶液，加 0.5 g 碘化鉀及 2 mL 鹽酸，以 0.1 N 硫代硫酸鈉溶液滴定之。假設此滴定值為 a 毫升，另在使用時間內完成空白試驗，且使其值為 b 毫升。

(二) 校正用次氯酸鈉當量溶液

在 10 至 20℃ 下，依下式計算取一定量的次氯酸鈉溶液，加至吸收呈色液中，使其體積為 100 mL，將它當作校正用之當量溶液。此當量溶液必須在製備完成後 10±2 分鐘內使用。

$$V = \frac{89.3 \times \frac{273}{273+T}}{(a-b)F} \times \frac{C \times f}{v} \times \frac{1}{100} = 0.832 \times \frac{C \times f}{(a-b)F \times v}$$

其中 V：取用之次氯酸鈉溶液量(mL)

F：0.1N 硫代硫酸鈉溶液係數

C：氯濃度 (ppm)

f：大氣樣品流量 (L/min)

v：吸收呈色液流量 (mL/min)

T：溫度 °C，20℃ 當作校正參考溫度

(三) 吸收呈色液

將 1 g 的鄰聯甲苯鉍氯化氫溶於約 500 mL 純水中，次加 15 mL 鹽酸後，最後加純水至體積為 10 L。

(四) 零點調整溶液

把吸收呈色液當作零點調整的當量溶液。

(五) 全幅調整溶液

全幅調整溶液之濃度是接近測量範圍最大刻度值的當量溶液。

六、採樣與保存

本方法係連續吸收、連續測定及連續記錄結果之現場檢測。

七、步驟

(一) 儀器校正(以全幅調整的濾光鏡作全幅調整)

- 1.準備一片作全幅調整用的濾光鏡，其吸收波長為 435 nm 附近，如有色玻璃濾光鏡或干涉濾光鏡。
- 2.以零點調整溶液置入測定槽內，再將全幅調整的濾光鏡插入測定槽之光學路徑中，讀取分析儀之讀數及此濾光鏡之氯氣濃度相當值。
- 3.為了校正，將此濾光鏡插入測定槽之光徑中，完成全幅調整。其分析儀之讀數就是此濾光鏡讀取之氯氣濃度相當值。
- 4.以上的操作步驟，是對每一分析儀必須完成的。換言之，即使使用同一分析儀，而使用的濾光鏡波長改變時，也必須依 2 之操作方法再完成一次。

(二) 以當量溶液校正方法

- 1.將零點調整溶液依規定量注入測定槽及參考槽作零點調整。俟儀器指示穩定後，即完成零點調整，顯示為 0 ppm。
- 2.將全幅調整溶液依規定量注入測定槽作全幅調整。經 10 ± 2 分鐘後，完成全幅調整。氯氣濃度即全幅調整溶液者。
- 3.若有需要，重複執行 1 及 2 之步驟，直至零點偏移和全幅偏移達到需求。

(三) 製作檢量線

- 1.以校正用次氯酸鈉當量溶液，使其濃度在測量範圍附近約 1/4 處之後，立刻將它傾入測定槽內，在製備溶液 10 ± 2 分鐘內讀取吸光度。
- 2.依與 1 相同的方法，在測量範圍附近約 1/2 及 3/4 處之濃度讀取吸光度。
- 3.從相當於每一當量溶液指示值及氯之濃度間的關係，製作檢量線。

(四) 測定

在分析儀的每一部份作檢查，以確保無漏氣現象；然後調整大氣樣品流量及其他需要之調整後，再以一定的流量連續抽取大氣，以測定其濃度。

八、結果處理

先求出檢量線的迴歸係數，然後依其係數及從七(四)之測定結果，換算其大氣中之濃度。

九、品質管制

(一) 分析儀之校正

使用期間必須每日做一次零點及全幅調整。至於全幅調整，則可以全幅調整的濾光鏡代替全幅調整的當量溶液。

(二) 組裝分析儀時必須注意下列各點：

- 1.應在振動較小的場所。

2.沒有腐蝕性氣體與灰塵存在的場所。

3.溫度與濕度皆不可太高，溫度變化小的場所。

4.不受陽光直接照射的場所。

5.電源的電壓及頻率變化要小的場所。

6.使用短的大氣樣品導管（其材質須採用吸附能力低者，例如聚四氟乙烯樹脂）。

（三）每次測定前後應檢核採樣設備有無漏氣。

十、精密度與準確度

（一）再現性

將零點調整及全幅調整溶液，分別傾入測定槽中三次，取得各次讀值之平均值的偏差，其偏差必須在最大刻度值 $\pm 5\%$ 範圍內。

（二）零點偏移

其偏移必須在最大刻度值的 $\pm 2\%$ 以內。當分析儀使用零點調整溶液，在開始測定時及連續測定二十四小時後應作零點調整。

（三）全幅偏移

其偏移必須在最大刻度值 $\pm 5\%$ 以內，當分析儀使用全幅調整溶液，在開始測定時及連續測定二十四小時後應作全幅調整。

（四）讀數之偏移

穩定的讀數偏移必須在檢視零點偏移及全幅偏移時核定。其偏移之幅度不能大於最大刻度值的 2% 。

（五）線性關係(指示誤差)

完成零點調整及全幅調整之後，再以檢量校正時之中間值附近的當量溶液測定，其指示誤差必須在最大刻度值的 $\pm 8\%$ 範圍內。

（六）感應時間

完成零點調整及全幅調整之後，導入一定流速之高純度氯氣，再導入高濃度（在最大刻度附近）的氯氣。從導入之時刻起，其分析儀器顯示 90% 氯濃度之感應時間不得超過十分鐘。

（七）吸收效率

在最大刻度值附近時，其一定濃度的氯氣吸收效率應不可少於 98% 。

（八）暖機時間

自電源關掉後四小時，分析儀必須穩定，此後其零點偏移及全幅偏移必須符合(二)及(三)之規定。

（九）大氣溫度變化之穩定性

大氣溫度變化之穩定性，必須符合(二)及(三)之規定。即使大氣溫度在工作進行中的變化，是在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 範圍以內，亦需遵守此規定。

（十）大氣樣品流量的穩定性

對設定的流量而言，流量隨時間之變化範圍，必須在每十日內為 $\pm 10\%$ 。且流量計浮片之瞬間往偏移必須在 $\pm 5\%$ 以內。

（十一）吸收呈色液流量的穩定性

對設定的流量而言，流量隨時間之變化範圍，必須在每小時為 $\pm 2\%$ 及每月為 $\pm 5\%$ 以內。

(十二) 電源變化的穩定性

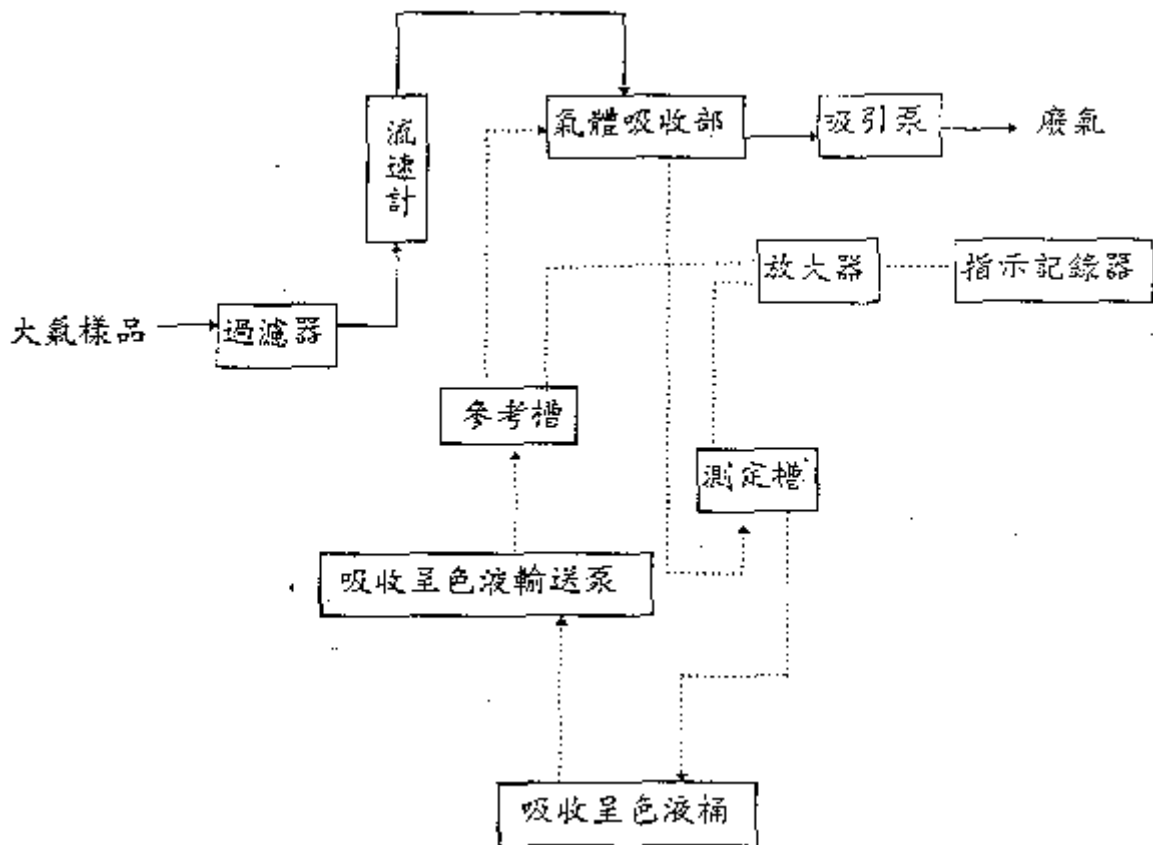
當電源電壓的變動在電壓率 $\pm 10\%$ 以內時，其電壓變動必須在最大刻度值的 $\pm 1\%$ 範圍內。

(十三) 輸出功力

若輸出功力需要與氯氣濃度成線性時，其輸出功力必須是 DC 為 0 至 1V，或 DC 為 1 至 5 V（內電阻為 500Ω ，或兩者均少於此），或 DC 為 4 至 20 mA。

十一、參考文獻

- (一) JIS K 7955，continuous Analyzers for Chlorine in Ambient Air 燻A1995。
- (二) JIS K 0106，ethods for Determination of Chlorine in Exhaust Gas 燻A1982。
- (三) JIS Z 8103，lossary of Terms Used in Instrumentation 燻A1979。
- (四) JIS K 0115，eneral Rules for Absorptiometric Analysis 燻A1982。
- (五) JIS C 1301，nsulation Resistance Testers (Magneto Generator Operated) 燻C
- (六) JIS C 1302，nsulation Resistance Testers (Battery Operated) 燻C
- (七) JIS Z 8761，ethod of Flow Measurement by Float Type Area Flowmeters 燻C



圖一 連續式測氯分析儀構造圖例