空氣中氯氣及溴氣之檢測方法－銀膜濾紙捕集／離子層析儀電導度偵測器法(NIEA A425.71C)總說明

因應檢測實務需求，參考美國國家職業安全衛生研究所(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)檢測方法，爰依空氣污染防制法第四十九條第三項，整併現行檢測相關規定，訂定「空氣中氯氣及溴氣之檢測方法－銀膜濾紙捕集／離子層析儀電導度偵測器法(NIEA A425.71C)」，其要點如下：

一、明訂標準溶液的配製說明。

二、規範試藥等級、採樣方式及樣品保存條件。

三、明訂檢量線配製方法及品質管制事項，包括檢量線查核、現場空白樣品、添加樣品分析、查核樣品分析及重複樣品分析等。

四、度量衡單位區間依「法定度量衡單位」表示。

空氣中氯氣及溴氣之檢測方法－銀膜濾紙捕集／離子層析儀電導度偵測器法(NIEA A425.71C)

公　告	說　明
主旨：公告「空氣中氯氣及溴氣之檢測方法－銀膜濾紙捕集／離子層析儀電導度偵測器法(NIEA A425.71C)」，並自中華民國一百十一年二月十五日生效。	方法名稱及生效日期。
依據：空氣污染防制法第四十九條第三項。	法源依據。
公告事項：方法內容詳如附件。	方法內容。

空氣中氯氣及溴氣之檢測方法－銀膜濾紙捕集／離子層析儀電導度偵測器法

中華民國 110 年 11 月 12 日環署授檢字第 1101006132 號

自中華民國111年2月15日生效

NIEA A425.71C

一、方法概要

空氣中的氯氣及溴氣以定流率收集於銀膜濾紙上，經硫代硫酸鈉溶液進行萃取後，注入離子層析儀電導度偵測器(Ion chromatography / Conductivity detector, IC/CD)以測定樣品中氯氣及溴氣之含量。

二、適用範圍

本方法可測定空氣中氯氣及溴氣之個別濃度，空氣樣品於採氣體積為 90 L 時，其氯氣及溴氣檢測濃度分別可達 0.007 ppm (0.02 mg/m^3)及 0.008 ppm (0.06 mg/m^3)或更低，其適用範圍依採氣體積而定。

三、干擾

硫化氫(H_2S)會引起負偏差;氯化氫(HCl)及溴化氫(HBr)會引起干擾。

四、設備與材料

（一）採樣與前處理設備

1. 銀膜濾紙採樣裝置：採樣組裝圖例，如圖，採樣組件及規格建議如下：

   (1) 銀膜濾紙：直徑為 25 mm，孔徑為 0.45 μm，含多孔塑膠支撐墊片且不可有不規則裂紋或小孔之銀膜濾紙。

   (2) 前置濾紙：孔徑為 0.5 μm 含聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethene, PTFE)支撐墊片之石英或聚四氟乙烯前置濾紙，或孔徑為 0.4 μm 含多孔塑膠支撐墊片之石英或聚酯前置濾紙。

   (3) 直徑 25 mm 長 50 mm 延伸管之三件式填碳聚丙烯不透明濾紙匣，組裝說明如下：

      A. 在濾紙匣出口部分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 mm 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分。

C. 用收縮繃帶或膠帶將各連接處密封。

2. 採樣泵：須為無洩漏型內襯鐵氟龍材質之抽氣泵、隔膜型泵或具相同功能者，經過校正後，流率範圍至少涵蓋 0.3 L/min 至 1.0 L/min，最小刻度可達 0.01 L/min。
3. 流率校正器：流率範圍涵蓋實際採樣流率，且經校正合格之流率校正器，確認其流率誤差小於 ±2 %，最小刻度可達 0.001 L/min。
4. 濾膜：不含待測物之 0.45 μm 以下孔徑。
5. 定量瓶： 10 mL 及 100 mL 或其他適當體積之定量瓶。
6. 寬口瓶：具螺旋蓋且棕色或不透明之聚乙烯瓶 30 mL 或適當體積。
7. 溫度計：最小刻度可達 0.5 ℃。
8. 氣壓計：最小刻度可達 2.5 mmHg (0.1 inHg)。
9. 天平：可精稱至 0.1 mg 。
10. 注射針筒： 10 mL 聚乙烯材質粗頭(Luer-tip)。
11. 鑷子。

（二）分析設備

離子層析儀主要單元：包括注入器、樣品迴路、預分離管柱、分離管柱、保護管柱、抑制管柱、幫浦、偵測器及記錄器或積分儀，或適用於各廠牌儀器之特殊規定。

1. 注入器：注入體積為 50 μL 或適當體積。
2. 偵測器：具溫度補償之電導度偵測器。
3. 預分離管柱（選用）：Dionex MFC-1（Removal of transition metals from high-pH eluents，內徑 3 mm，長度 27 mm）或同級品。
4. 分離管柱： HPIC-AS4A（Polystyrene/divinylbenzene, 內徑 4 mm, 長度 250 mm）或同級品，對待測陰離子有良好分離效果者。
5. 保護管柱：HPIC-AG4A 或同級品，用以保護分離管柱，避免污染或損壞。
6. 抑制管柱：AMMS-ICE 陰離子微薄膜抑制器或同級品。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則必須至少為試藥級，使用之溶液，可依試藥配製比例製備所需使用體積。

（一）試劑水：不含待測物之去離子水。

（二）萃取溶液（6 mM 硫代硫酸鈉溶液）：稱取 0.474 g 硫代硫酸鈉溶於試劑水中，定容至 500 mL 。

（三）移動相溶液：碳酸氫鈉/碳酸鈉/對-氰酚緩衝溶液(0.25 mM $NaHCO_3$ / 4 mM Na_2CO_3 / 0.78 mM C_7H_4NO)，稱取 0.041 g 碳酸氫鈉、 0.848 g 碳酸鈉及 0.186 g 對-氰酚溶於試劑水中，定容至 2 L 或依各廠牌儀器分離管柱之規定配製。

（四）再生液（0.025 N 硫酸溶液）：量取濃硫酸溶液 2.8 mL ，溶於試劑水，並稀釋至 4 L 或依各廠牌儀器分離管柱之特殊規定配製（註 1）。

（五）標準溶液配製：

1. 儲備標準溶液：可購置經濃度確認並附保存期限說明之市售標準品；或使用試藥級之氯化鉀或氯化鈉及溴化鉀或溴化鈉配製儲備溶液，每種化合物均須在 105 ℃ 乾燥隔夜後，放置於乾燥器冷卻後再稱重。

(1) Cl^- ：精稱 2.1 g 至 2.2 g 乾燥之氯化鉀或精稱 1.6 g 至 1.7 g 乾燥之氯化鈉，溶解於試劑水中，定容至 1 L 。

Cl^- 濃度(mg/L) = KCl g × 10^3 × 35.453 / 74.55 或 Cl^- 濃度(mg/L) = NaCl g × 10^3 × 35.453 / 58.44。

(2) Br^- ：精稱 1.5 g 至 1.6 g 乾燥之溴化鉀或精稱 1.2 g 至 1.3 g 乾燥之溴化鈉，溶解於試劑水中，定容至 1 L 。

Br^- 濃度 (mg/L) = KBr g × 10^3 × 79.904 / 118.99 或 Br^- 濃度 (mg/L) = NaBr g × 10^3 × 79.904 / 102.89。

(3) 儲備標準溶液於 4 ℃ ± 2 ℃ 保存可穩定 6 個月。

2. 工作標準溶液：取儲備標準溶液以試劑水配製成適當濃度，且放置於 4 ℃ ± 2 ℃ 冷藏，可保存 1 個月。

六、採樣與保存

（一）採樣前準備

1. 銀膜濾紙之清洗：

(1) 將每張濾紙放置於 30 mL 的寬口瓶內，並加入 3 mL 的萃取溶液，放置至少 10 分鐘並偶而搖動。

(2) 將萃取溶液丟棄，更換乾淨的試劑水，充分清洗瓶內濾紙直到潔淨為止，並將濾紙浸泡在試劑水中數分鐘。

(3) 將濾紙自瓶中取出，夾在兩層吸水性良好的紙巾中乾燥或於暗處以氮氣吹乾。

2. 清洗後的濾紙將其固定在兩片紙夾間並存放於購入時的容器內，或可放在乾淨的密封盒內避光保存，清潔後的濾紙可保存 8 個月。

3. 空白濾紙平均氯離子及溴離子之濃度檢測：對大批之濾紙（500 張以上），可任意選擇 20 張至 30 張濾紙，而小批者，可選擇較少之數量(5 %)依步驟七、進行分析。

（二）氯氣及溴氣採樣

1. 採樣時依據圖將採樣裝置裝入銀膜濾紙及多孔塑膠支撐墊片後攜至採樣點，打開兩端封口後進行空氣採樣，每批次採樣須同時進行現場空白（只將採樣裝置兩端封口打開後隨即蓋上，不抽入氣體）。

2. 採樣前須於採樣裝置前端（進氣口端）連接流率校正器確認採樣流率（約 0.3 L/min 至 1.0 L/min）並記錄。

3. 開始進行採樣，建議氯氣採氣體積為 2 L 至 90 L ，溴氣則為 8 L 至 360 L ，採集量可視空氣中濃度適當增減，記錄採樣時間、採樣流率及採樣體積。樣品收集結束後，再次連接流率校正器進行第二次確認，若採樣前後流率誤差超過 5 % ，則該次採樣無效。確認完成後移開採樣裝置，並將兩端密封後避光保存。

（三）樣品保存

氯氣樣品在 25 ℃ 以下可保存 30 天 ，在 5 ℃ 以下則可保存 60 天；至於溴氣樣品在 25 ℃ 以下則可保存 60 天。

七、 步驟

（一）儀器準備:依下列步驟或各別儀器製造商的操作手冊執行。

1. 打開離子層析儀電源，並調整流洗液流率（依各別儀器建議值），使之具有較佳的分離效果。

2. 依樣品來源或濃度之不同，調整電導度偵測器之範圍 (Full-scale)，通常設定在 3 μS 至 30 μS 之間或選擇其他適當的範圍，或依各別儀器之設定。使儀器溫機約 15 分鐘至 20 分鐘，觀察

偵測器之圖譜基線，俟其達到平穩後，將偵測器之偏位歸零。

3. 調整抑制裝置再生液流率約 2.5 mL/min 至 3 mL/min（或依各儀器建議值）。

（二）檢量線製備

1. 精取適當之單一或混合工作標準溶液，配製一個空白和至少 5 種不同濃度的檢量線標準溶液，其濃度範圍如 Cl^- 為 0.05 mg/L 至 5 mg/L； Br^- 為 0.2 mg/L 至 15 mg/L 或其他適當範圍，依檢測結果之波峰面積、高度或感應強度與注入濃度的關係，製作各別待測陰離子之檢量線。檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。

2. 檢量線製備完成應即以第二來源標準品配製檢量線中點濃度之標準品進行確認，其相對誤差值應在 ± 15 % 以內。

（三）樣品前處理

1. 於暗室內或紅色光線下，將採集後之氣體採樣裝置打開，以鑷子將銀膜濾紙放入寬口瓶內，並加入 3 mL 的萃取溶液，加蓋密封（註 2）。

2. 將濾紙樣品在萃取液中浸泡至少 10 分鐘並偶而搖動（註 3）。

3. 打開樣品瓶蓋，加入 7 mL 試劑水，使溶液最終總體積為 10 mL，此即分析用檢液。

4. 將樣品通過濾膜過濾後，選擇適當之樣品迴路用乾淨之注射針筒或自動取樣器將其樣品注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣品，打開注入樣品迴路開關，使樣品隨流洗液流入離子層析儀中。

（四）樣品分析

1. 分析樣品前，應確認偵測器之圖譜基線達到穩定。

2. 注入樣品，量測波峰面積、高度或感應強度，依據檢量線，獲得相對應之離子濃度。

3. 如果樣品濃度超過標準檢量線之最高值，則可用等體積試劑水稀釋真實樣品和空白，而後再以離子層析儀重新分析並於計算時乘以適當之稀釋因子。

八、結果處理

（一）採氣量

總採氣量可由下式(1)求得：

$$V_m = \frac{t \times Q}{1000} \qquad (1)$$

其中：

V_m = 總採氣量(m^3)

t = 採樣時間(min)

Q = 平均採樣流率(L/min)，採樣前後流率平均值

標準狀態（0 ℃ 和 760 mmHg）之總採氣量可由下式(2)求得：

$$V_N = V_m \times \frac{P_A}{760} \times \frac{273}{273 + T_A} \qquad (2)$$

其中：

V_N = 標準狀態（℃ 和 760 mmHg）下之總採氣量(Nm^3)

P_A = 大氣壓力(mmHg)

T_A= 大氣溫度(℃)

（二）樣品分析

氯氣或溴氣在空氣中之濃度可由下式(3)求得：

$$C = \frac{\left[\left(W \times V_1 \times F\right)\right] - \left[B \times V_2\right]}{V_m} \times 10^{-3} \qquad (3)$$

其中：

C = 空氣中氯氣或溴氣之濃度(mg /m^3)

W= 分析測得樣品中氯離子或溴離子之濃度(mg/L)

V_1= 濾紙樣品溶液定量容積(mL)

F= 濾紙樣品溶液的稀釋倍數

B = 由六、採樣與保存(一) 3.所得之空白濾紙平均氯離子或溴離子之濃度(mg/L)

V_2=空白濾紙樣品溶液定量容積(mL)

並可由下式(4)將氯氣或溴氣之空氣濃度作轉換：

$$C' = \frac{C \times V_m \times 22.4}{M \times V_N} \qquad (4)$$

其中：

C' = 空氣中氯氣或溴氣之濃度(ppm)

M = 氯氣或溴氣之分子量

九、 品質管制

（一）檢量線查核：移動相溶液重新配製、每批次或每 12 小時為週期之樣品分析前及完成樣品分析後，至少執行 1 次以檢量線中點濃度附近的標準溶液進行檢量線查核，其相對誤差值應在 15 % 以內。

（二）現場空白樣品：每批次或每 10 個樣品應有 1 個以上現場空白樣品，至少須 2 個以上，其分析值應小於 2 倍方法偵測極限。

（三）重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品中應執行 1 個重複分析，其差異百分比應在 20 % 以內。

（四）查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個查核樣品分析，並求其回收率。回收率介於 80 % 至 120 % 範圍內。

（五）添加樣品分析：每批次及每 10 個樣品至少應執行 1 個添加樣品分析，並求其回收率。回收率介於 80 % 至 120 % 範圍內。

十、 精密度與準確度

單一實驗室（參考資料（一））對本方法之精密度與準確度檢測，在高相對濕度(80 %)及低相對濕度(20 %)下採集標準氣體，測試其濃度範圍（氯氣在 0.354 mg/m^3 至 6.77 mg/m^3 之間；溴氣則在 0.007 mg/m^3 至 1.42 mg/m^3 間），所得結果如下:

（一）精密度:氯氣之檢測精密度為 6.7 %；溴氣則為 6.8 %。

（二）準確度:氯氣之檢測回收率為 98.6 %；溴氣則為 98.8 %。

十一、 參考資料

（一）U.S. NIOSH. Manual of Analytical Methods. Method 6011, 1994.

（二）Cassinelli, M.E. Development of solid sorbent monitoring method for chlorine and bromine with determination by ion chromatography. Appl. Occup. Environ. Hyg. 1991, 6, 215-226.

（三）U.S. NIOSH. Manual of Analytical Methods. P&CAM 209, 1977.

（四）U.S. OSHA. Analytical Methods Manual. Method No. ID-101, 1991.

（五）U.S. OSHA. Analytical Methods Manual. Method No. ID-108, 1985.

註 1：硫酸對皮膚、眼睛及黏膜具嚴重腐蝕性，配製時須穿戴適當防護衣物並在排煙櫃中操作。

註 2：前置濾紙可供粒狀物中鹵化物分析或將其丟棄。然而鹵化銀化合物因具感光性，故運送及脫附過程中須避光。

註 3：鹵化物一旦脫附後，樣品即不再具有感光性。

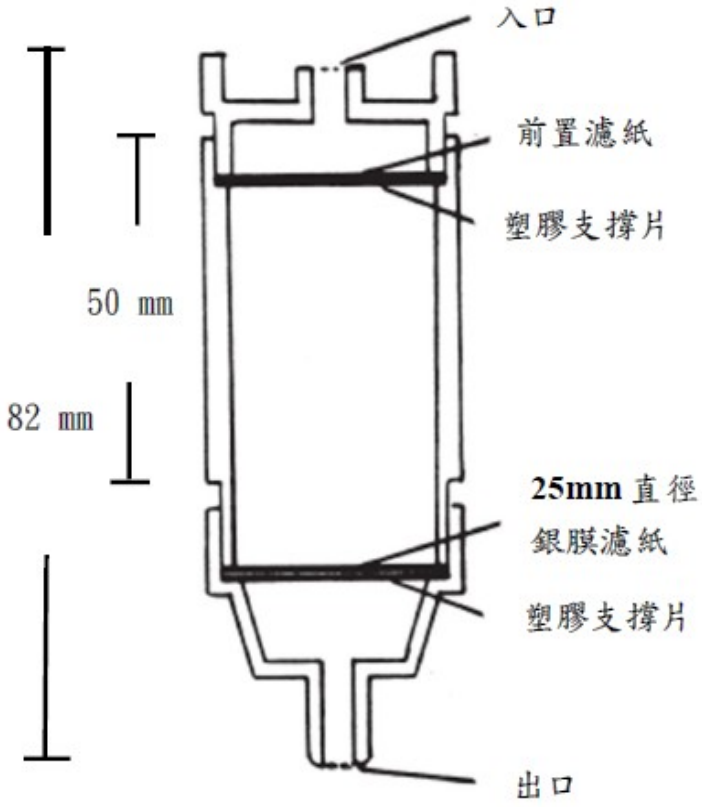

圖 銀膜濾紙採樣裝置圖例