

空氣粒狀污染物中硫酸鹽、氯鹽、硝酸鹽檢測方法—離子層析法

中華民國 92 年 12 月 10 日環署檢字第 0920089757 號公告

自公告日起實施

NIEA A451.10C

一、方法概要

空氣中粒狀污染物由高量空氣採樣器 (High-volume air sampler) 收集於 20 cm × 25 cm (8 in × 10 in) 之採集用濾紙，使用試劑水加熱回流萃取陰離子後，成為水溶液樣品，水樣中之待測陰離子，隨碳酸鈉—碳酸氫鈉移動相溶液經一系列之低容薄層離子交換層析管時，因與樹脂間親和力不同而分離。分離後之待測陰離子再流經一高容量之陽離子交換樹脂之抑制裝置，被轉換成具高導電度酸之形態，而移動相溶液則轉換成低導電度之碳酸。經轉換後之待測陰離子再流經電導度偵測器，即可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度予以定性及定量。

二、適用範圍

本方法適用於水溶性佳之鹽類，如： Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 之檢測。本方法偵測極限與樣品之注入體積及導電度偵測器之設定有關，對於使用 100 μL 樣品迴路及 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 全比例 (Full - scale) 導電度偵測器，偵測極限可達 0.05 ~ 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

三、干擾

- (一) 任何能產生與待測離子有相同滯留時間之波峰的物質，均會對該待測離子產生干擾。一般可利用適當稀釋水樣及梯度沖提予以排除。
- (二) 對於圖譜中未知之波峰，應利用標準品添加法，予以確認之。
- (三) 試劑水、玻璃器皿及採樣儀器等如遭污染，亦將對檢測結果造成干擾，尤其本方法檢測時所需水樣量相當少，操作時更應特別注意。
- (四) 單一離子之濃度如太高會對其他離子造成干擾，可利用稀釋或梯度沖提來改善。
- (五) 樣品前濃縮、梯度沖提及將沖提出之樣品再注射等技術，固然可減少干擾之發生，但仍應對個別成份的精密度與準確度作確認。

四、設備與材料

- (一) 回流裝置：使用 125 mL 燒瓶，裝上回流冷凝器，置於加熱包或電熱板上加熱回流。
- (二) 離子層析儀：包括注入閥、樣品迴路、保護管、抑制裝置、離子層析管、具溫度補償之電導度偵測器及記錄器或積分儀，且可提供 1 至 5 mL/min 移動相溶液流量及 1400 至 6900 kpa 的壓力或適用於各廠牌儀器之特殊規定。

- (三) 陰離子層析管柱：具苯乙烯－二乙烯基苯(Styrene divinylbenzene-based)之低容薄層層析管柱或類似材質之層析管柱對 Cl^- ， SO_4^{2-} 及 NO_3^- 有良好之分離效果者，參考圖一。
- (四) 保護管柱：與層析管具有相同材質者；用以保護層析管避免污染或損壞。(就特定使用期間後應更換)
- (五) 抑制裝置：具陽離子交換樹脂薄膜或纖維，能連續將待測物及移動相溶液轉換成酸的型態，或其它類似有效的背景抑制裝置(註1)。
- (六) 採集用濾紙須符合下列基本規格
 - 1. 濾紙尺寸：20 × 25 cm (或 8 in × 10 in)。
 - 2. 濾紙之有效採集面積：18 cm × 23 cm (或 7 in × 9 in)。
 - 3. 濾紙材質：玻璃纖維、石英或鐵弗龍，以鐵弗龍材質為佳。
- (七) 濾膜：不含待測物之 0.45 μm 孔徑。
- (八) 天平：可精秤至 0.1 mg 者。
- (九) 過濾用濾紙：不含待測物之濾紙。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之去離子水或蒸餾水，並經 0.45 μm 孔徑濾膜過濾，以避免堵塞管柱，導電度應在 0.1 μS/cm 以下者。
- (二) 移動相溶液
 - 1. 碳酸氫鈉-碳酸鈉溶液 I：溶解 0.336 g (4 mM) 之碳酸氫鈉和 0.424 g (4 mM) 之無水碳酸鈉於水中，並以試劑水定容至 1 L。
 - 2. 碳酸氫鈉-碳酸鈉溶液 II：溶解 0.143 g (1.7 mM) 之碳酸氫鈉和 0.191 g (1.8 mM) 之無水碳酸鈉於水中，並以試劑水定容至 1 L。
 - 3. 或依各廠牌儀器分離管柱之特殊規定配製。
- (三) 再生溶液，0.025 N：稀釋 2.8 mL 濃硫酸至 4 L 或依各廠牌儀器之特殊規定配製。
- (四) 標準儲備溶液，1000 mg/L：取表一中所列之標準品(試藥級以上之等級)，於 105 °C 乾燥 8 小時後，參考表中所列之試藥取用量，將試藥溶解於試劑水中，並稀釋至 1 L，此溶液可保存 1 個月，或購買市售具濃度及保存期限說明之標準儲備溶液。
- (五) 標準中間溶液：配製適當之單一或混合標準中間溶液，分別各取標準儲備溶液 10 mL，至 100 mL 量瓶內，配製成單一或混合標準中間溶液 (100 mg/L)。
- (六) 檢量線標準工作溶液：依據待測陰離子濃度，將標準中間溶液配製成適當濃度範圍的標準工作溶液。

六、採樣及保存

經高量空氣採樣器抽引 24 小時 (約 2000 m³ 空氣量) 後之採樣濾紙，取其採集面積 10 %，即 2.3 cm × 18 cm 之條狀物，剪成小片置於 125 mL 燒瓶，加入試劑水 80 mL，裝上回流冷凝器，加熱 90 分鐘，冷卻後過濾，清洗濾紙，並將試樣濾紙之殘存液壓乾，全濾液量稀釋至 250 mL，混合均勻後即為檢液，於 4 °C 冷藏保存。

七、步驟

(一) 儀器準備

1. 打開離子層析儀電源，並調整移動相溶液流量（約 1~2 mL/min 或依各儀器建議值），使之具有較佳之分離效果。
2. 調整導電度偵測器，通常設定在 10 至 30 μs 之間。使儀器溫機 15 至 20 min，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. 調整抑制管試劑流量約 2.5 至 3 mL/min（或依各儀器建議值）。

(二) 檢量線製備

1. 注入含有單一或混合化合物之標準溶液，在特定實驗條件下，各離子的滯留時間為一定值，則可依其滯留時間，予以定性。
2. 依據待測陰離子濃度，配製成適當濃度範圍的標準工作溶液，需要用五個濃度均勻分佈的檢量線標準溶液和一個零值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方法偵測極限 (MDL)，最高濃度必須稍微超過待測物濃度，並依結果之波峰高度、面積或感應強度與注入濃度之關係，繪製各個待測陰離子之檢量線。

(三) 真實水樣檢測

取適量之檢液，必要時稀釋（如有需要，先使通過濾膜），選擇適當之樣品迴路 (Sample Loop) 將樣品注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣品，啟動注入樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液流入離子層析儀中，並依波峰高度、面積或感應強度，由檢量線求得待測液中陰離子之含量。

(四) 空白試驗

另取採樣用，同樣尺寸、材質之空白濾紙，依步驟六分析空白樣品。

八、結果處理

樣品中所含陰離子之濃度可以下式計算之：

$$\text{大氣中陰離子濃度} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{a}{V \times F} \times 250$$

a：扣除空白採樣濾紙試驗後之陰離子濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

V：吸引空氣量 (m^3)

F：試樣濾液之分率

F = 濾紙所佔百分率 \div 必要時之稀釋倍數

九、品質管制

(一) 檢量線：製備檢量線時，至少應包括五種不同濃度之標準溶液（不包

括空白零點)，檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。

- (二) 空白分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個空白樣品分析。
- (三) 查核樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個查核樣品分析。
- (四) 重複分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個重複分析。
- (五) 添加標準品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個添加已知量標準溶液之樣品。

十、精密度和準確度

單一實驗室對 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 三種陰離子進行精密度與準確度檢測，分別以試劑水配製之查核樣品 (5 mg/L) 及真實樣品添加的結果如表二、表三。

十一、參考資料

1. NIEA A401.10A 空氣粒狀污染物中硝酸鹽檢驗法 — 2, 4 二甲苯酚法。
2. NIEA A402.10A 空氣中粒狀污染物中硫酸鹽檢驗法—濁度法。
3. NIEA A403.10A 空氣中粒狀污染物中氯鹽檢驗法—硝酸汞滴定法。
4. NIEA W415.50T 水中陰離子檢測方法—離子層析法。
5. NIEA A419.10C 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。

註 1：抑制裝置若有需要應依廠商之說明進行再生步驟。

註 2、廢液分類處理原則—本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

表一、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 標準溶液配製法

陰離子	標準品	取用量 (g)
Cl^-	NaCl	1.6485
NO_3^-	NaNO_3	1.3707
SO_4^{2-}	K_2SO_4	1.8141

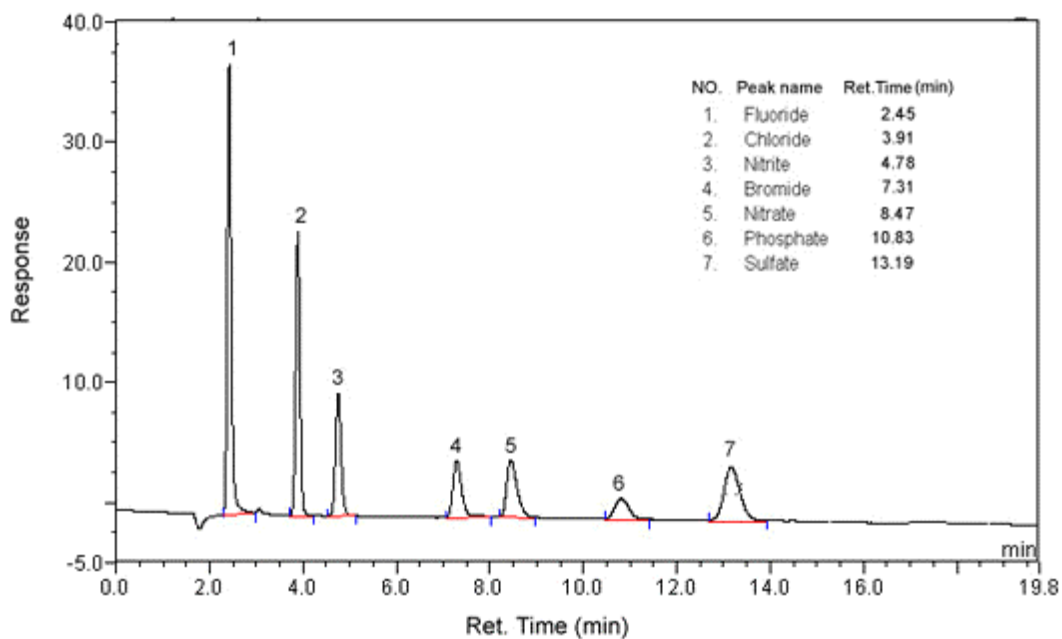
表二、查核樣品 5 mg/L 之三種陰離子準確度與精密度

陰離子	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
準確度	100.4±6.5%	95.4±6.0%	96.7±4.2%
精密度	3.2%	3.2%	2.2%

表三、真實樣品添加之三種陰離子準確度與精密度

陰離子	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
標準品添加	2 mg/L	2 mg/L	4 mg/L
準確度	108.1±5.6%	94.9±10.4%	101.3±10.0%

精密度	2.6%	5.5%	4.9%
-----	------	------	------



圖一、七種陰離子標準品層析圖譜（移動相溶液：0.0003 M NaHCO₃ — 0.0027 M Na₂CO₃，流量 1.5 mL / min 等速沖提，層析管 Dionex AG12A plus AS12A.，各離子之濃度 5 mg / L，注入體積 20 μL）