

排放管道中氯化氫檢測方法－離子層析法

中華民國 92 年 12 月 8 日環署檢字第 0920089039 號公告

自公告日起實施
NIEA A453.70C

一、方法概要

排放管道中氯化氫氣體以試劑水吸收後，使用離子層析法，隨碳酸鈉及碳酸氫鈉移動相，經過一系列之離子交換層析管時，即因其與低容量之強鹼性陰離子交換樹脂間親和力之不同而被分離，分離後之待測陰離子，可再流經一個高容量的陽離子交換樹脂（Strong cation exchange resin）之抑制器，而被轉換成具有高導電酸之型態，最後以電導度偵測器檢測其導電度。依據氯化氫之波峰滯留時間，記錄其面積或高度或感應強度，根據檢量線與採樣體積，計算排氣中氯化氫之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於經由化學反應或燃燒，通過煙道、煙囪、管道之廢氣中氯化氫濃度之測定，採氣量為 20 L 時，可定量的濃度範圍為 0.6 至 130 mg/Nm³；但增加採氣量或稀釋試樣溶液時，均可增大定量範圍。

三、干擾

此方法容易受到樣本氣體中高濃度之還原性共存物的影響，例如亞硫化物等，因此當這些因素可忽略或排除時，可使用此方法。

四、設備及材料

- （一）離子層析儀：包括注入閥、樣品迴路、保護管柱、抑制器、離子層析管柱、幫浦、具溫度補償之電導度偵測儀及記錄器或積分儀，且可提供 1 至 5 mL/分鐘移動相溶液流量及承受 1400 至 6900 kpa 的壓力或適用於各廠牌儀器之特殊規定。
- （二）氣體採樣裝置：如圖 1 顯示。

五、試劑

所有試藥須使用試藥級或更高等級之化學藥品

- （一）試劑水：去離子水或蒸餾水，並經由 0.2 μm 或 0.45 μm 薄膜過濾，導電度在 0.1 μS/cm 以下者。
- （二）無水硫酸
- （三）硼酸：99.5 % 以上
- （四）硫酸鈉（Sodium sulfate）
- （四）硫酸鉀（Potassium sulfate）

- (五) 葡萄糖酸鉀 (Potassium gluconate)
- (六) 對苯酚酸 (P-hydroxybenzoic acid)
- (七) Bis(2-hydroxyethyl) iminotris (hydroxymethyl) methane
- (八) 二甲酸 (Phthalic acid)
- (九) 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol[tris(hydroxymethyl)minomethane]
- (十) 丙烯晴 (Acetonitrile): 80.0% 以上
- (十一) 甘油 (Glycerol)
- (十二) 氯化鈉 (Sodium chloride)
- (十三) 移動相:

依據儀器種類和分離管柱，可以選擇使用抑制型離子層析儀。

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。(註 1)

- (十四) 再生液: 當使用抑制器時，依據儀器種類與抑制器，可選擇下列敘述之再生液，
 1. 硫酸溶液 (15 mM) 稀釋 15 mL 之 1 M 硫酸溶液 (60 mL 硫酸徐徐注入 500 ml 水中，待其冷卻後，加水至 1 L)，並以試劑水定容至 1 L。
 2. 硫酸溶液 (12.5 mM) 稀釋 12.5 mL 之 1 M 硫酸溶液至 1 L。
 3. 或依各廠牌儀器之特殊規定配製
- (十五) 氯離子儲備標準溶液 (1 mg Cl⁻/mL): 加熱氯化鈉至 600°C，維持一小時，並在乾燥器中充分冷卻。精秤 1.648g 氯化鈉溶於少量水中，並以試劑水定容至 1 L；或購買經濃度確認並附保存期限之市售標準儲備溶液。
- (十六) 氯離子工作標準溶液 (0.1 mg Cl⁻/mL): 精確取出 10 mL 上述之氯離子儲備標準溶液 (1 mg Cl⁻/mL)，並以試劑水定容至 0.1 L。使用前，方配製之。
- (十七) 氯離子工作標準溶液 (0.01 mgCl⁻/mL): 精確取出 10 mL 之氯離子標準溶液 (0.1 mgCl⁻/mL)，，並以試劑水定容至 0.1 L。使用前，方配製之。

六、採樣及保存

- (一) 採樣裝置及方法:

1. 選擇排放管道中氣體流速變化不顯著之位置作為採樣點，採樣管須插入煙道橫截面 1/3 至 1/2 位置，以採集具代表性氣體。
2. 使用兩個裝有 50 mL 試劑水之吸收瓶（圖 2 所示），採集排氣中之氯化氫。
3. 氣體採樣裝置（如圖 1 所示）
 - （1）採樣管必須是抗腐蝕性氣體之材質，例如玻璃管、石英管或聚四氟乙烯管。
 - （2）在採樣管前端或其他適當的位置可使用適當之過濾裝置，以避免粉塵混入採樣氣體。
 - （3）為防止水分於採樣管中冷凝，自採樣管至三向閥 P_1 部分須以加熱器保溫。為連接相關器具，可使用磨砂連接管、矽膠管或是聚四氟乙烯管。
 - （4）裝設儀器時，應注意連結部分之漏氣現象。
4. 採樣方式：
 - （1）採樣前應執行採樣前測漏，採樣完成後亦執行採樣後測漏。
 - （2）轉動三向閥（ P_1, P_2 ）至旁通管路，開啟抽氣幫浦（L），以樣品氣體置換由採樣管（B）至三向閥（ P_1 ）之管內氣體。（註 2）
 - （3）停止抽氣幫浦（L）後，轉動三向閥（ P_1, P_2 ）至吸收瓶（ F_1, F_2 ），在氣體流量計（M）上讀取體積值（ V_1 ）至 0.01 L。
 - （4）以抽氣幫浦（L）使樣品氣體通過吸收瓶（ F_1, F_2 ），以流量調整閥（ K_1, K_2 ）調整流量至 1 L/分鐘，如確定氯化氫可完全被試劑水吸收時，流量可增至 2 L/分鐘。採集約 20 L 樣品氣體後，切換旁通迴路停止抽氣幫浦（L），關閉三向閥（ P_1, P_2 ），在氣體流量計（M）上讀取體積值（ V_2 ）至 0.01 L，同時記錄氣體流量計（M）上之溫度計（N）與壓 0.01 力計（O）之溫度與壓力測值。同時量測大氣壓力。

（二）樣品保存

採氣後之吸收液移至樣品瓶，冷藏後儘速送回檢驗室分析。

七、步驟

（一）儀器測定

1. 將採樣之樣品瓶編號分別倒入 100 mL 量瓶定量，添加至刻線，使用此溶液作為樣品分析。

2. 依據儀器的操作手冊或下述操作條件，以固定流量（例如 1 至 2 mL/分鐘）通過層析管柱。
3. 使用樣品注入系統時，注入特定體積（10 至 250 μl ）之樣品進入離子層析儀，並記錄其層析圖譜。
4. 在層析圖譜上，比對標準品之滯留時間，作為定性之判定（如圖 3）。
5. 依據檢量線，以波峰面積、高度或感應強度，獲得相對應之氯離子濃度（ mgCl^-/mL ）。

(二) 檢量線建立：依序自氯離子標準溶液（0.1 至 0.01 mgCl^-/mL ）取出 1 至 25 mL，配置到數個 100 mL 的定量瓶，加水至刻線，並計算其相對之氯離子濃度（ mgCl^-/mL ）。而後依據七、(一) 步驟，找出相對氯離子濃度之波峰面積、高度或感應強度。檢量線則由各種不同氯離子濃度（ mgCl^-/mL ）與其相對之波峰面積、高度或感應強度，繪製相關曲線。測量樣本時須同時製作氯離子濃度檢量線。

(三) 空白測試：空白試驗是以試劑水作基礎，取出 50 mL 之空白吸收液置入 100 mL 量瓶，執行七、(一) 步驟，量測氯離子之空白值。

八、結果處理

(一) 樣品體積採集量：依據下列計算公式，標準狀態（ 0°C ，760 mmHg）之樣品氣體採集量須轉換為乾式氣體量（VSD）與濕式氣體量（VSW）。

1. 乾式氣體體積時，

(1) 使用濕式氣體流量計時，

$$V_{SD} = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} + 22.4 (a+b)$$

(2) 使用乾式氣體流量計時，

$$V_{SD} = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m}{760} + 22.4 (a+b)$$

2. 需要濕氣體體積時，

(1) 使用濕式氣體流量計時，

$$V_{SW} = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} + 22.4 (a+b+c)$$

(2) 使用乾式氣體流量計時，

$$V_{SW} = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m}{760} + 22.4 (a+b+c)$$

其中

V_{SD} ：乾氣體體積 (L)

V_{SW} ：濕氣體體積 (L)

V：氣體測量計顯示的體積 (L) 步驟六、(一)、4 (3) 之 V_1 - V_2

t ：氣體測量計顯示之溫度 ($^{\circ}\text{C}$)
 P_a ：大氣壓力 (mmHg)
 P_m ：氣體測量計顯示之壓力 (mmHg)
 P_v ：於 $t^{\circ}\text{C}$ 下之飽和水蒸氣壓 (mmHg)
 a ：吸收液中目標氣體之分析量 (mol)
 b ：吸收液中除目標氣體外之氣體分析量 (mol)
 c ：水分含量 (mol)
 273 ： 0°C 時之絕對溫度(K)
 760 ：相當於 1 大氣壓之壓力(mmHg)
 22.4 ：標準狀態下 1 mol 氣體的量(L)

(二) 樣品氣體中之氯離子濃度

$$C_v = \frac{0.632 \times (a - b) \times 100}{V_s} \times 1000$$

$$C_w = \frac{1.03 \times (a - b) \times 100}{V_s} \times 1000$$

$$C_w = C_v \times 1.63$$

其中，

C_v ：樣品氣體中氯化氫之體積濃度(ppm V)

C_w ：樣品氣體中氯化氫之質量濃度(mg/N m³)

a ：氣體樣品求得之氯離子含量(mg Cl⁻)

b ：空白試驗中求得之氯離子含量(mg Cl⁻)

V_s ：標準狀態下樣本氣體體積 (L) (V_{SD} 為乾氣體體積， V_{SW} 為濕氣體體積)

0.632：相等於 1 mg 氯離子的氯化氫體積 (mL Cl⁻)(標準狀態)

1.03：相等於 1 mg 氯離子的氯化氫質量 (mg Cl⁻)

1.63：1 ppm V 氯化氫之相對質量濃度(mg /N m³)，1.03/0.632 之計算結果。

九、品質管制

- (一) 排氣中若含有水分，氯化氫很容易被管徑中之水分吸收，影響濃度測定，因而必須在氣體樣品進入吸收瓶前，保溫在 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上。
- (二) 每個樣品均須進行重覆分析，取平均值作為該樣本之測值。
- (三) 前後吸收瓶均須個別進行氯化氫之離子層析儀檢測，計算氯化氫採樣之破出率。
- (四) 每批次樣品或每 10 個樣品必須作查核、吸收液空白及添加分析 (添

加量為樣品預估濃度 1~5 倍)，其數據必須落在品質管制範圍內。

十、精密度及準確度

單一實驗室對 Cl⁻ 離子進行精密度與準確度檢測，以試劑水配置查核樣品 (5 mg/L)，準確度為 $102.4 \pm 3.3\%$ ，精密度為 1.6%。

十一、參考資料

日本規格協會，JIS K 0107-1995，“排ガス中鹽化水素分析方法”，JIS ハンドブック 公害關係，pp 454 - 466。

註 1：各廠牌儀器所配備的分離管柱，其材質稍有不同，故移動相流液之配製，宜依原廠建議或說明（參考圖 3 之離子層析圖）；另可依比例配製較濃之移動相溶液，於上機前在稀釋後使用。

註 2：當吸收液因為高溫氣體樣品而有溫度上升情形時，可將吸收瓶放置於冷卻箱中。當此種情形發生時，建議使用圖 2 (a) 之吸收瓶。完成 4.3 步驟之操作程序後，將吸收瓶 (F₁ 與 F₂) 之吸收液分別轉移至樣品瓶，以試劑水淋洗吸收瓶，洗液併入樣品瓶，體積不超過 100 mL。

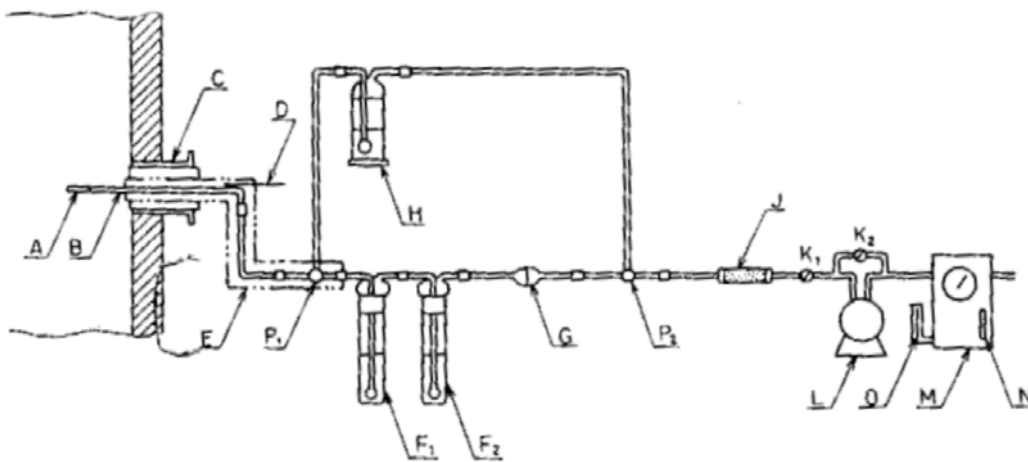


圖 1 採樣裝置示意圖

- | | |
|---------------------------------|-------------------|
| A：過濾器 | J：乾燥管 |
| B：採樣管 | K_1, K_2 ：流量調整閥 |
| C：隔熱器 | L：抽氣幫浦 |
| D：溫度計 | M：氣體流量計 |
| E：加熱器 | N：溫度計 |
| F_1, F_2 ：250 mL 或 100 mL 吸收瓶 | O：壓差計 |
| G：玻璃濾器 | P_1, P_2 ：三向閥 |
| H：內裝 50 mL 40 g/L 氫氧化鈉清洗瓶 | |

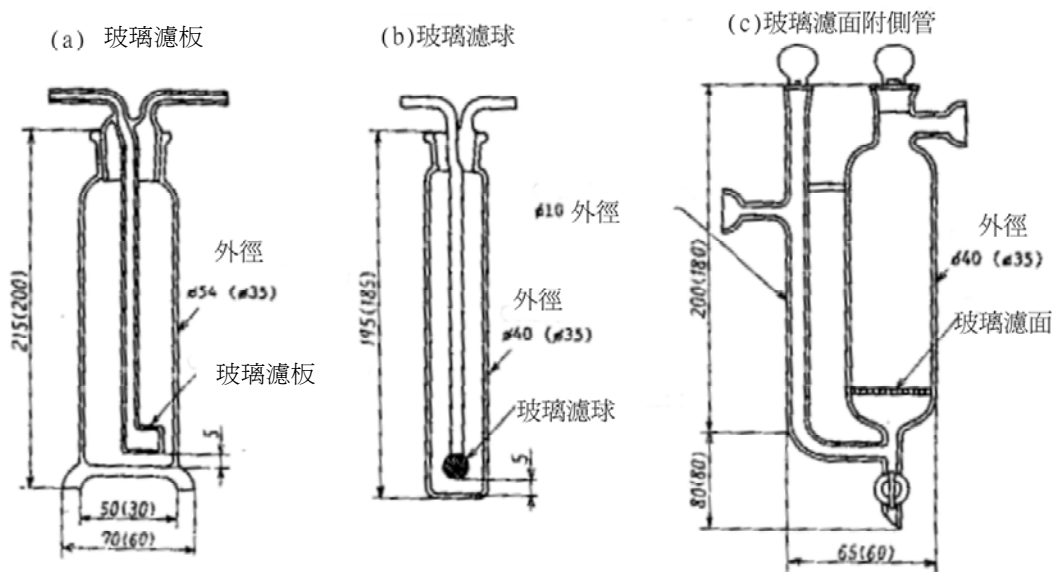


圖 2 100 mL 與 250 mL 吸收瓶範例

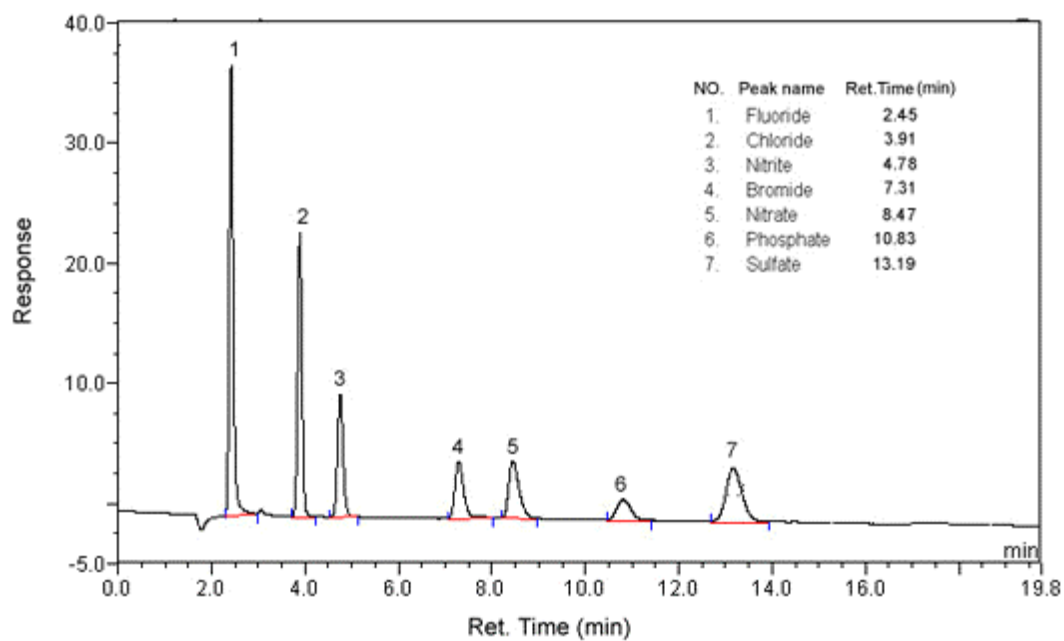


圖 3 七種陰離子標準品層析圖譜（移動相溶液：0.0003 M NaHCO₃ — 0.0027 M Na₂CO₃，流量 1.5 mL/min 等速沖提，層析管 Dionex AG12A plus AS12A，各離子之濃度 5 mg/L，注入體積 20 μL）