

# 空氣中硫酸鹽之檢測方法

中華民國86年10月4日（86）環署檢字第58307號公告  
NIEA A418.10C

## 一、方法概要

本方法是測定大氣中硫酸鹽的濃度。在某些特殊環境，如硫酸製造工廠界，本方法亦可用於測定大氣中氣膠（aerosol）狀之硫酸。硫酸/硫酸鹽經濾紙過濾被收集後，以去離子水萃取，再以附錄一至附錄六之硫酸鹽的分析方法測定之。

## 二、適用範圍

- （一）大氣中之硫酸/硫酸鹽待測物一般的濃度範圍為小於 $1\text{mg}/\text{m}^3$  到  $100\text{mg}/\text{m}^3$ 。而硫酸液滴（mist）在硫酸工廠周界的濃度範圍是  $100\text{mg}/\text{m}^3$  到  $3\text{mg}/\text{m}^3$ 。
- （二）在低大氣濃度時，需要  $1\text{m}^3$  到  $1000\text{m}^3$  的空氣樣品，其採樣量視所選定的分析方法、濾紙空白及試劑空白而定。在硫酸工廠周界的分析物濃度下， $1\text{m}^3$  的空氣樣品應已足夠適用列於附錄一至附錄六的分析方法。

## 三、干擾

- （一）任何能吸附  $\text{SO}_2$  並氧化成硫酸鹽的濾紙都會造成正干擾，此類濾紙包括玻璃纖維濾紙、鹼強化的石英纖維濾紙及尼龍濾紙。合適的濾紙介質包括聚四氟乙烯（PTFE Teflon）薄膜、充填鐵氟龍之玻璃濾紙或中性 pH 的石英纖維，最後所列的濾紙會產生小量的硫酸鹽；然而酸處理過的石英纖維濾紙就不會有人為硫酸鹽的干擾。聚碳酸酯也可被使用。
- （二）鹼性的微粒物質收集在濾紙上，使  $\text{SO}_2$  被吸附並氧化而造成正干擾，通常其影響不大。假如有需要可用鍍有氧化鎂或碳酸鈉的剝除管（denuder tube）以去除在濾紙上的  $\text{SO}_2$ ，就可以抑制此干擾。
- （三）低氧化態的氣膠硫會造成正干擾。S(IV) 化合物的微粒，在水溶液中很容易氧化成硫酸鹽。氣膠 S(IV) 已被證實存在於大氣中，但其量是遠低於同時存在的硫酸鹽濃度。
- （四）一些陽離子會形成不可溶的硫酸鹽，較明顯的是鋇或鉛陽離子，會造成負干擾。陽離子交換樹脂可在萃取時去除干擾物，但這可能會因樹脂分解形成硫酸鹽，而產生正誤差。
- （五）為防止去離子水在萃取硫酸鹽過程中，使疏水性的有機微粒物質引起負干擾，此情況下建議改用（1:1 v/v）2-丙醇水溶液來萃取。
- （六）雖然沒有濾紙能收集到所有大小的微粒，但是大氣的採樣可使用石英濾紙或平均孔徑小於  $2\text{m m}$  的薄膜濾紙，此類濾紙對硫酸/硫酸鹽氣膠的收集具有高效率。
- （七）請參見附錄一至附錄六所列水溶液中硫酸鹽的各種測定方法之干擾章節。

## 四、設備

- （一）採樣：通常此裝置是用於大氣微粒物質的採樣。

1. 高量採樣器 (Hi-Vol)：已校正的標準高量採樣器，最好具有冷卻系統的內部馬達、流量控制器和馬達電壓表 (0 至 120 V A.C)。可重新設定 A.C 的計時器，on/off 開關。滾筒式圖紙流量記錄器 (直接連線到 A.C 線路取代連線到高量採樣器 on/off 開關)。可換式濾紙固定器採樣頭 (有多種合適的設計)。濾紙 20 × 25cm (濾紙大小的選擇依硫酸鹽以外所欲分析的物質而定)。採樣前後運送濾紙的匣子。備用的流量記錄器圖紙，最好每一個樣品或至少每 24 小時才轉一圈。記錄器墨水。備用的馬達刷子。旋風預分離器或高量採樣衝擊器可以架在入口，以便限制入口顆粒的大小。高量採樣器校正工具。
  2. 配有正位移泵 (positive displacement pump) 的過濾器：從入口到出口的次序為：顆粒大小選擇入口 (有使用時)、濾紙固定器、配有真空計或在上流區的絕對壓力計之真空調節器 (有使用時)、配有 on/off 開關和可重新設定的計時器 (連線到開關) 的風箱型正位移泵 (例如：Metal Bellows Corp.) 及已校正過的乾式氣體流量計 (最好有溫度補償)。從濾紙到泵的管路必須足以抵抗產生的真空 (通常是大於 0.5 大氣壓，51 kPa)。備用濾紙。換濾紙時可使用已裝好之備用固定器，在採樣地點僅替換固定器即可。在過濾器入口和出口處具有可容易安裝及拆開的連接器 (例如快速接頭，Crawford Fitting Co.) 等。
  3. 實質衝擊器 (virtual impactor) (dichotomous sampler (分開型的採樣器))：從入口到出口的次序為：顆粒大小選擇入口 (10 或 15 mm)、匣子內具有事先已標示的濾紙、具有自動式或手動式 on/off 開關的實質衝擊器、計時器、可讀粗略和總流量的流量計及可調整粗略和總流量的閥。亦須具備第二個匣子以備不斷的採樣、運送匣子來回於採樣器之裝置和備用的濾紙。
- (二) 萃取：分析方法需要萃取時，依步驟而使用不同的器材，一般包括超音波水浴和/或旋轉攪拌器、電熱板或微波爐、吸量管、量瓶、燒杯和 0 至 100℃ 的溫度計。寬口螺旋蓋內附有聚丙烯或聚甲基戊烯的瓶子 (100 mL 體積) 可適合當作萃取容器，也可以使用鐵氟龍消化瓶 (例如 Savillex Corp.) 或內襯 PTFE 不銹鋼消化瓶 (例如 Parr Instrument Co.)。(註 1)
- (三) 分析：請參見附錄一至附錄六所列水溶液中硫酸鹽的各種測定方法之設備章節

## 五、試劑

### (一) 萃取 (需要萃取的分析方法)

1. 去離子水：經 0.2mm 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，在使用前把欲去除氣體的去離子水放在多烯類或玻璃容器中，激烈攪拌，以便排出氣體。
2. 2-丙醇：在去離子水中為 50% v/v。
3. 離子交換樹脂：任一強酸氫離子型態陽離子交換樹脂，在使用之前需徹底地用試劑水沖洗。

### (二) 分析：請參見附錄一至附錄六所列水溶液中硫酸鹽的各種測定方法之試劑章節。

## 六、採樣及保存

### (一) 採樣器校正

1. 高量採樣器：安裝流量圖紙或其它可讀流量裝置，必須在採樣時使用的流速下，以商業化高量採樣器校正工具作校正。當高量採樣器被移動過時，至少要進行此校正步驟。
2. 正位移泵：乾式氣體流量計必須以採樣時使用的流速，以鐘形氣體流量計 (spirometer) 或量度驗證計作校正。假如差異值超過一些百分比，這氣體流量計應調整到近於正確的位置。在進行校正時，應該要注意不可將氣體流量計於很明顯地高於或低於大氣壓力的狀況下進行校正。一旦氣體流量計校正後，即需非常小心地使用。

3.實質衝擊器（分開採樣器）：流量計通常須要校正。檢查總流量讀數是將實質衝擊器入口連接到鐘形氣體流量計。對粗微粒和細微粒之部分依照製造商的說明手冊進行個別的校正。若考慮大氣壓力的校正則需依據流量計之讀值來進行校正。

(二)採樣：通常採樣方法是藉由過濾裝置採集大氣中微粒物質，以下為大氣微粒濾紙採樣的步驟。

- 1.高量採樣器：樣品採集的期間流量需被設定在小到足以使流量控制器能控制住流量，（一旦流量控制器增強馬達電壓成線電壓時，就無法控制）。在開始採樣之後應檢查馬達電壓、計時器和流量圖紙，並且須每隔一段時間檢查。小心的裝好流量圖紙以確定正確的時間是在尖筆開始劃的時候。在處理濾紙時須用鉗子或戴手套，避免雙手直接接觸，並選擇乾淨不通風的地方來裝卸濾紙。
- 2.過濾器 and 正位移泵：當濾紙裝上去時，假如使用真空調節器，應該設定在低到足以完成全程的操作。在開始採樣前，應進行測漏，其步驟是塞住濾紙固定器的入口處，以確定在泵出口的上流沒有漏氣（流量計顯示為零）。在採樣開始前，應確定此裝置運轉到其流速已達所希望的值。若因泵的操作而產生的熱，而使氣體位移計的溫度過度地上升時，這裝置就不應該再操作。
- 3.實質衝擊器（分開的採樣器）：當樣品微粒之粒徑是介於粗微粒和細微粒的切點2.5 mm 大小之間時，為使裝置能依一般設計操作，必須維持總流量和粗略流量在一般的數值（例如，在某些裝置分別是16.7和1.67L/min）。粗微粒過濾器意謂著收集 10% 的總流量和在 100% 的粗微粒中有10%的細微粒；因此必須要準確地知道流量比率，所以從粗微粒硫酸鹽的計算中，可正確的修正在含粗微粒之濾紙中的細微粒硫酸鹽。通常，大部分的硫酸鹽應該是存在細微粒的濾紙上；含粗微粒之濾紙須很小心地處理，因為大的微粒容易脫落。

## 七、步驟

(一)樣品萃取

- 1.萃取步驟：置放濾紙樣品（或已知的部份；例如，四分之一的濾紙）於10至 100 mL 去離子水（足以蓋上樣品）中。在旋轉攪拌器或在超音波水浴中攪動樣品 30 分鐘。在 65°C 消化 3 小時。重覆在超音波或旋轉攪拌器中再攪拌 30 分鐘。拿開濾紙並用去離子水淋洗，將此洗液加到樣品中。假如濾紙是使用石英纖維濾紙時，會在此步驟分解；纖維可藉由過濾裝置而去除之，此過濾裝置在使用前需用去離子水清洗；樣品過濾後，需用較多去離子水淋洗此過濾裝置，並將此淋洗液加到樣品中（濾液）。空白樣品也需經此步驟處理。稀釋萃液到已知體積的量瓶中（若用四分之一的 20 x 25 cm 濾紙樣品，一般用100 mL 的量瓶）。
- 2.因為鐵氟龍薄膜濾紙的疏水性和在水面漂浮的傾向，此類濾紙較難萃取。用濾紙定量萃液中硫酸鹽的最適當的方法是將未切開的濾紙（最大直徑為 47 mm）展開，樣品面朝上置放在 100 mL 容量的塑膠廣口瓶中。用內徑 3 mm 彎成 V 字型之玻璃棒的短段，接觸濾紙兩點而壓下濾紙。加 10到 20 mL 去離子水，將濾紙完全蓋住。此時玻璃棒的頂端應伸到液面上。蓋上瓶子。在室溫下萃取濾紙 30 分鐘，在超音波水浴中可均勻分佈地置放 8 組樣品。調整在水浴中的液面直到與樣品相等的水平。萃取後依七(一)1的步驟用預先洗過的過濾裝置來過濾。
- 3.當預期會有陽離子干擾時，在開始萃取時加 3 至 5 mL 以去離子水搗成泥漿的陽離子交換樹脂到樣品中。這樹脂在過濾步驟中（參見七(一)1）會被去除。
- 4.當預期有機物質會干擾萃取時，用2-丙醇（1:1 v/v）水溶液取代去離子水來萃取。在此情況下不可使用沒有預先用 2-丙醇沖洗過的離子交換樹脂。
- 5.當利用抑制型離子層析儀來分析樣品時，萃取溶液若用陰離子層析流洗液，例如使用  $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$  時，可得更佳的層析圖。假如用非抑制型離子層析儀來測定，可用對-羥基苯甲酸鹽（p-hydroxybenzoate）或鄰苯二甲酸鹽（phthalate）流洗液作為萃取溶液。假如某些其它物種存在這萃液中，特別是  $\text{H}^+$  被測定時，就不能使用這些萃取液。

6. 不管使用何種萃取步驟，相同型態的空白濾紙（最好是相同批次）必須要如樣品一樣經過萃取和分析的步驟。

(二) 樣品分析：請參見附錄一至附錄六所列水溶液中硫酸鹽的各種測定方法之步驟章節。

## 八、結果處理

- (一) 高量採樣器：通常很少用整個濾紙作硫酸鹽的分析。假定沉積物在濾紙上是均勻的，在整個濾紙上硫酸鹽的量（毫莫耳，mg，等）可從部分被分析的濾紙計算得到。可扣除整個空白濾紙含硫酸鹽的量，硫酸鹽的淨量是除以校正過的空氣樣品體積而得，空氣樣品體積為已修正的平均流量乘以計時器讀出的採樣時間。
- (二) 正位移泵：在濾紙上的硫酸鹽可用空白值作修正，並且除以已修正的總採樣體積，即乾式氣體流量計最初和最後讀數的差值，而求得總採樣體積。
- (三) 實質衝擊器（分開採樣器）：從粗濾紙硫酸鹽的測量值減去硫酸鹽空白值。以經空白修正的粗濾紙硫酸鹽值減去 1/9 的空白修正細濾紙硫酸鹽值；這差值是粗微粒硫酸鹽重量中有 10% 細微粒硫酸鹽，被收集在粗微粒濾紙中所修正過來的。空白修正細濾紙硫酸鹽值乘以 10/9 的乘積，是細微粒硫酸鹽重量加上被收集在粗微粒濾紙上的量。用粗和細微粒硫酸鹽重量除以總空氣體積即可得大氣中粗和細微粒硫酸鹽的濃度 ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )。總空氣體積是在採樣位置經大氣壓修正的已校正流量計讀數（例如， $\text{m}^3/\text{h}$ ）乘以採樣時間。粗和細微粒硫酸鹽的濃度計算，是預先假定有 1/10 的總流量通過粗濾紙。

## 九、品質管制

略

## 十、精密度與準確度

採樣、萃取和分析步驟均會影響檢測大氣濃度的精密度和準確度。

- (一) 標準高量採樣器：在一採樣期間（流量 1 至  $2\text{m}^3/\text{min}$ ）能提供最大的採樣量。  
利用小孔板或流量型（venturi-type）校正裝置作高量採樣器的校正，假如其校正包括採樣的流速，就可得到 5% 或更佳的準確度。高量採樣器是採用流量圖記錄器，此類記錄器不能得到準確的流量讀數，除非所有的裝配是經校正過，連續使用高量採樣器會使高量採樣器/記錄器的準確度降低。高量採樣器除非配有流量控制器以補償線性電壓的波動及過濾器的負載效應否則它是既不精密也不穩定。一般使用的流量控制器於 1 至  $2\text{m}^3/\text{min}$  的流量範圍內，能保持流量在數個百分比之常數值。標準高量採樣器的主要限制就是入口粒子大小的分離及此入口粒子粒徑分離是依風速和風向而決定。然而，商業上的入口旋風預分離器和多階衝撞式高量採樣器均可當作計算器的測量。
- (二) 風箱型的正位移泵不會使空氣洩漏到外面，而可獲得最好的採樣準確度。此泵用在周界採樣上，流量可高達  $0.16\text{m}^3/\text{min}$ 。然而，因為經過採樣濾紙的壓力降，特別是使用薄膜濾紙時，流量即有限制。使用此泵時，可於排氣口處連接已校正的濕式或乾式流量計來連續測定所有經過濾紙的空氣。商業上使用的乾式流量計可用準確度優於 1% 的鐘形氣體流量計或量度驗證計（鐘式驗證計）作校正。具有溫度補償之乾式流量計可用在溫度易變的環境中，但要標準化到 STP（標準溫度及壓力）的狀況，還需考慮到大氣壓力和量度計載明的參考溫度。為獲得一平均時間內的樣品，空氣流量在採樣時應維持穩定。當裝上濾紙時，泵入口的流量可藉真空調節器控制其變化在數個百分比以內，而維持在一定壓力和一定流速。裝在泵出口的流量調節器也具有此相同的功能；然而，在獲得最大的流速時，出口流量調節器比入口的真空調節器會有更大的損失。
- (三) 現今設計的是分開型的採樣器或實質衝擊瓶，具有正位移泵和流量計指示其流量，其流量準確度是介於十(一)及(二)節所述，其流量既非被記錄亦非計算總數的，所以準確度和精密度是依賴操作者的能力去設定和讀流量，通常在  $\pm 5\%$ 。其穩定度是依賴定期的查核

和調整流量計的讀數；不注意的話，儀器在24小時內流量的穩定性會大於±10%。此儀器的入口可分離顆粒大小。

- (四) 通常因不完全的萃取會產生萃取之不準確度。好的內標準品回收率並不保證萃取步驟是適當的。假如在萃取中陽離子交換樹脂是用來去除陽離子的干擾，從部分樹脂分解的硫酸鹽在空白分析上會有明顯和可變的分析值；因此樹脂使用前必須徹底地用去離子水清洗。即使沒有樹脂，某些型態濾紙本來就含有可萃取出來的硫酸鹽，因此對每一批濾紙，須評估空白值。儘管是使用樹脂，某些不溶性硫酸鹽是不會被萃取出來，在此情形下，因為周界環境中硫酸鹽類主要是以氣膠硫存在，所以用 X光螢光法或燃燒法定量氣膠中總硫，而不用萃取的方法，是對氣膠中硫酸鹽較好的測定法。

## 十一、參考資料

- (一) Methods for Determination of Airborne Sulfates, Methods of Air Sampling and Analysis, APHA 824, 3rd Edition, pp. 639-644, 1989.
- (二) Lee, R.E., Jr. and J. Wagman, A Sampling Anomaly in the Determination of Atmospheric Sulfate Concentration, J. Amer. Ind. Hyg. Assoc. 27: 266-271, 1966.
- (三) Pierson, W. R., R. H. Hammerle and W. W. Brachaczek, Sulfate Formed by Interaction of Sulfur Dioxide with Filters and Aerosol Deposits, Anal. Chem. 48: 1808-1811, 1976.
- (四) Pierson, W. R., Spurious Sulfate in Aerosol Sampling :A Review, Paper # 59, Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society 173rd National Meeting, New Orleans, LA, March 20-25, 1977.
- (五) Pierson, W. R., W. W. Brachaczek, T. J. Korniski, T. J. Truex and J. W. Butler, Artifact Formation of Sulfate, Nitrate, and Hydrogen Ion on Backup Filters: Allegheny Mountain Experiment, J. Air Pollut. Control Assoc. 30: 30-34, 1980.
- (六) Appel, B. R., Y. Tokiwa, M. Haik and E. L. Kothny, Artifact Particulate Sulfate and Nitrate Formation on Filter Media, Atmos. Environ. 18: 409-416, 1984.
- (七) Japar, S. M. and W. W. Brachaczek, Artifact Sulfate Formation from SO<sub>2</sub> on Nylon Filters, Atmos. Environ. 18: 2479-2482, 1985.
- (八) Tanner, R. L., R. Cederwall, R. Garber, D. Leahy, W. Marlow, R. Meyers, M. Phillips and L. Newman, Separation and Analysis of Aerosol Sulfate Species at Ambient Concentrations. Atmos. Environ. 11: 955-966, 1977.
- (九) Frohlinger, J. F., Private communication, Graduate School of Public Health, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15213.
- (十) Eatough, D. J., T. Major, J. Ryder, M. Hill, N. F. Mangelson, N. L. Eatough, L. D. Hansen, R. G. Meisenheimer, and J. W. Fischer, The Formation and Stability of Sulfite Species in Aerosols, Atmos. Environ. 12: 263-271, 1978.
- (十一) Eatough, D. J., B. E. Richter, N. L. Eatough and L. D. Hansen, Sulfur Chemistry in Smelter and Power Plant Plumes in the Western U. S., Atmos. Environ. 15: 2241-2253, 1981.
- (十二) Eatough, D. J., J. J. Christensen, N. L. Eatough, M. W. Hill, T. D. Major, N. R. Mangelson, M. E. Post, J. R. Ryder, L. D. Hansen, R. G. Meisenheimer and J. W. Fischer, Sulfur Chemistry in a Copper Smelter Plume, Atmos. Environ. 16: 1001-1015, 1982.
- (十三) Eatough, D. J. and L. D. Hansen, Organic and Inorganic S(IV) Compounds in Airborne Particulate Matter, in "Advances in Environmental Science and Technology", Vol. 12, S. E. Schwartz, ed., p. 268. John Wiley & Sons, New York, 1983.
- (十四) Samuelson, O., Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry, pp. 247-249. John Wiley & Sons, New York, 1963.
- (十五) Truex, T. J., W. R. Pierson, D. E. Mckee, M. Shelef and R. E. Baker, Effects of Barium Fuel Additive and Fuel Sulfur Level on Diesel Particulate Emissions, Environ. Sci. Technol. 14: 1121-

1124, 1980.

- (十六) Schuetzel, D., L. M. Skewes, G. E. Fisher, S. P. Levine and R.A. Gorse, J. Determination of Sulfates in Diesel Particulates, Anal. Chem. 53: 837-840, 1981.
- (十七) Porter, R. W. and D. M. Considine. in "Process Control, Chemical Engineer's Handbook", Perry, J. H., ed.; 3rd ed., p.1283, McGraw-Hill, New York, 1950.
- (十八) Pierson, W. R., Research staff, Ford Motor Company, Dearborn, MI 48121, 1985.
- (十九) Appel, B. R., E. M. Hoffer, W. Wehrmeister, M. Haik and J. J. Wesolowski, Improvement and Evaluation of Methods for Sulfate Analysis. Part, EPA Report 600/4-80-024, 1980.
- (二十) Stevens, R. K., T. G. Dzubay, G. Russwurm and D. Rickel, Sampling and Analysis of Atmospheric Sulfates and Related Species, Atmos. Environ. 12: 55-68, 1978.

註1：任何器具不可用鉻酸（ $H_2SO_4.XCrO_3$ ）清洗液清洗，因器具受到硫酸鹽污染就很難以清除。

## 附錄一 有抑制器的陰離子層析法

### 一、方法概要

- (一) 圖一是一個離子層析儀（有抑制器離子層析儀是 Dionex 公司的專利品，其商品名為“離子氣相層析儀”）的基本要件構造圖，其中高壓泵P是用來抽取流洗液 E，而流洗液主要成分是包含一鹼金屬的弱酸鹽類，典型的流洗液成分是碳酸鈉與碳酸氫鈉之混合物，此流洗液將經過一個迴路及注射閥V與含有陰離子交換樹脂之分離管柱SE。然後流洗液從分離管柱流經能將所有陽離子交換成為含 $H^+$ 形式的抑制器SU，而此抑制器SU是一種填充大容量陽離子交換樹脂之含 $H^+$ 的形式之填充管柱，它需要定期再生(一般是每6至8小時再生一次)，以將它轉換成原來的含 $H^+$ 形式，而較好的抑制器是屬於薄膜型的抑制器。當以稀酸再生陽離子交換薄膜時，流洗液會由分離管柱流至陽離子交換薄膜的一端，而稀酸會流經陽離子交換薄膜的另一端，此時流洗液中的陽離子會穿過薄膜至薄膜上的離子交換位置進行再生反應，因此薄膜上的離子交換位置便能藉由酸再生液之連續再生方式將陽離子轉換成含 $H^+$ 的形式。目前有一些已商業化的薄膜抑制器，不僅可以連續再生使用，且其帶狀擴散情形也比填充管柱少，因此，更能夠增加層析結果之解析度及靈敏度。洗液先經抑制器後，接著流至導電度偵測器 CD，然後輸出訊號是由紙帶（strip-chart）記錄器R或數據截取系統處理之。
- (二) 假如使用碳酸鈉流洗液時，SE 是以碳酸根的形式存在，當一個含各種陰離子，例如： $Cl^-$ ， $NO_3^-$ ， $SO_4^{2-}$  等的樣品，被注入分離管柱時，陰離子會被分離管柱以不同程度方式吸附住，因此當陰離子由分離管柱流洗出來時，其滯留時間便不同。以碳酸鈉當流洗液時，流洗液中的碳酸鈉會被抑制器轉換成非常弱的游離酸  $H_2CO_3$ ，因此由偵測器可測得到低導電度之背景，此殘餘導電度（residual conductivity）可藉由偵測器的零點控制器將之抵銷，且將記錄器上的基線歸零。當  $Cl^-$ ， $NO_3^-$ ， $SO_4^{2-}$  等陰離子由抑制器流洗出來再進入偵測器時，他們已經完全被離子化成強酸的形式，因此提高了流洗出來的尖峰到達偵測器時之導電度，圖二為一低濃度混合陰離子的層析圖。
- (三) 由於每一個陰離子的滯留時間（由偵測器測得之注射時間至尖峰出現時間的差）不同，因此可鑑定出每一個陰離子，如使用一支新的分離管柱，配有纖維製的抑制器，當操作條件為七(二)節時，每一陰離子的滯留時間（ $\pm 15\%$ ）為 $Cl^-$ 是 1.4分鐘， $NO_2^-$  是 1.7 分鐘， $NO_3^-$  是 5.1 分鐘， $SO_4^{2-}$  是 6.6 分鐘，而 水浸（water dip）出現的時間是 0.65 分鐘。滯留時間會隨著分離管柱的老化而改變，但流洗出來的尖峰順序若流洗液成分不變時是不會改變的，因此假如有任何不確定的尖峰出現時，則以注射標準溶液方式來比對各離子之滯留時間，以判斷出該尖峰是屬於那一種離子。



## 二、適用範圍

樣品注射量是 50 mL，訊號/雜訊比為 3 時，圖二所示陰離子的偵測極限值為：F<sup>-</sup>是 5 mg/L，Cl<sup>-</sup>是 5 mg/L，NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 是 10 mg/L，PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>是 25 mg/L，Br<sup>-</sup>是 30 mg/L，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>是 50 mg/L 及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>是 30 mg/L。以尖峰高度（以 mS 為單位）對濃度作圖之檢量線斜率依每個陰離子不同而有所不同，其中硫酸根在 22°C (50 mL 樣品注射量) 時之斜率為 0.25 mS/ppm。以濃度對尖峰面積所得的線性關係會比以濃度對尖峰高度之線性關係為佳，特別是不對稱的尖峰例如硝酸根離子。上述所有陰離子濃度範圍由偵測極限至 25 mg/L 之間，其尖峰面積對注射濃度仍呈線性關係，但在較高濃度時會呈現不同斜率的線性關係式。當注射之樣品所含之總陰離子含量是超過 0.2 毫當量時，則會出現分離管柱“超過負荷”的情形，此時尖峰形狀及滯留時間都已經受影響，因此假如是例行性地分析高濃度樣品，則可使用較小之樣品注射量或稀釋樣品之方式進行分析。

## 三、干擾

- (一) 使用本方法所建議的分離管柱及流洗條件與薄膜抑制器時，除 F<sup>-</sup> 以外，對於如圖二所述之一般陰離子，在真實樣品中並沒有因為共同流洗而有發現干擾情形。
- (二) 氟離子的滯留時間很短，因此其他沒有被吸附住的物種或滯留時間非常短的物種（例如醋酸根）可能同時被流洗出來。氟離子的部份尖峰與水浸重疊（參見圖二所示之水與樣品基質之層析圖），因此氟離子在非常低的濃度下是很困難去定量的。
- (三) 當樣品基質與 IC 流洗液基質相同時，則水浸便不存在。如使用過濾器來收集粒狀物質，則可用 IC 洗液取代水當作萃取液。因此當樣品的基質是 IC 流洗液時，要定量低濃度的 F<sup>-</sup> 與 Cl<sup>-</sup> 是很容易的，因為水浸情形已經被消除了。
- (四) 當使用填充管柱之抑制器時，水浸將會是嚴重問題，因為水浸出現的位置會隨抑制器所消耗的情況而變，因此對於定量低濃度的 F<sup>-</sup> 與 Cl<sup>-</sup> 而言是很困難的。此外在測定硝酸根時在抑制器管柱處會產生不預期的反應。
- (五) 本方法沒有陽離子干擾問題，因為一些重金屬陽離子是被吸附在薄膜抑制器上並慢慢地在毒化薄膜，所以在某一些情況下，它可能重新再生已經被毒化的薄膜，因此，應依製造廠商之建議作薄膜再生工作。

## 四、設備

- (一) 離子層析儀：任何型式的離子層析儀，只要附有導電度偵測器皆可適用。
- (二) 分離管柱：HPIC AS-4 規格之分離管柱，是較有效率的分離管柱，此類分離管柱被建議的流洗液及流量可能是不同的，因此對於這種特殊分析應依循製造廠商之建議。
- (三) 保護管柱：建議使用 HPIC AG-4 保護管柱，以增長較昂貴之分離管柱的使用壽命，通常保護管柱是被連接在分離管柱的前端，而使用保護管柱時將會增長如(三)節所示之各陰離子的滯留時間約 20% 左右。
- (四) 薄膜抑制器：可使用陰離子纖維抑制器 AFS1-2 或陰離子微薄膜抑制器 (AMMS) 兩種，後者能夠得到一個較高動力之離子交換容量及較低之帶狀擴散情形。
- (五) 數據截取系統：可採用紙帶 (strip-chart) 記錄器或電子式積分儀。
- (六) 針筒過濾器：Millex-HV 0.2 μm 孔徑 (Millipore Corporation) 的針筒過濾器或同級品，可用來過濾樣品溶液中的懸浮微粒。

## 五、試劑

所有試劑皆須使用試藥級之化學品。

- (一) 去離子水：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，在使用前，把欲去除氣體的去離子水放在多烯類或玻璃容器中，激烈攪拌，以便排出氣體。
- (二) 無水碳酸鈉：於 $110^\circ\text{C}$ 下隔夜加熱，並置於乾燥器內冷卻至室溫。
- (三) 碳酸氫鈉：不可放在烘箱中乾燥。
- (四) 流洗液， $2.8\text{mM}$ 碳酸氫鈉( $\text{NaHCO}_3$ ) +  $2.2\text{mM}$ 碳酸鈉( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )：精稱 $0.941$ 克碳酸氫鈉及 $0.933$ 克碳酸鈉至最小刻度為毫克，並溶於 $4\text{L}$ 去離子水中。
- (五) 再生液， $12.5\ \text{mM}$ 硫酸：取 $2.8\ \text{mL}$ 濃硫酸(J.T. Baker“儀器分析用”級或同級品)於 $4\ \text{L}$ 去離子水中，混合均勻，保存在有蓋之塑膠瓶內，於室溫下相當穩定。
- (六) 陰離子標準儲備溶液：將下列固體試藥於 $105^\circ\text{C}$ 下烘乾 $30$ 分鐘，每一個陰離子之儲備標準溶液濃度皆為 $1000\ \text{mg/mL}$ ，此儲備標準溶液於 $4^\circ\text{C}$ 下冷藏，可保存 $1$ 個月。
  1. 氟離子( $\text{F}^-$ )：溶解 $2.2100$ 克氟化鈉( $\text{NaF}$ )於去離子水中，並以去離子水稀釋至 $1000\ \text{mL}$ 量瓶刻度。
  2. 氯離子( $\text{Cl}^-$ )：溶解 $1.6485$ 克氯化鈉( $\text{NaCl}$ )於去離子水中，並以去離子水稀釋至 $1000\ \text{mL}$ 量瓶刻度。
  3. 亞硝酸根離子( $\text{NO}_2^-$ )：溶解 $1.4998$ 克亞硝酸鈉( $\text{NaNO}_2$ )於去離子水中，並以去離子水稀釋至 $1000\ \text{mL}$ 量瓶刻度。
  4. 磷酸根離子( $\text{PO}_4^{3-}$ )：溶解 $2.4329$ 克磷酸二氫鉀( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )於去離子水中，並以去離子水稀釋至 $1000\ \text{mL}$ 量瓶刻度。
  5. 溴離子( $\text{Br}^-$ )：溶解 $1.4893$ 克溴化鉀( $\text{KBr}$ )於去離子水中，並以去離子水稀釋至 $1000\ \text{mL}$ 量瓶刻度。
  6. 硝酸根離子( $\text{NO}_3^-$ )：溶解 $1.3706$ 克硝酸鈉( $\text{NaNO}_3$ )於去離子水中，並以去離子水稀釋至 $1000\ \text{mL}$ 量瓶刻度。
  7. 硫酸根( $\text{SO}_4^{2-}$ )：溶解 $1.8141$ 克硫酸鉀( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )於去離子水中，並以去離子水稀釋至 $1000\ \text{mL}$ 量瓶刻度。
- (七) 陰離子混合標準溶液：依下列所列之體積量取上述各陰離子 $1000\text{mg/mL}$ 的儲備標準溶液於 $1000\text{mL}$ 量瓶內，並以水稀釋至 $1000\text{mL}$ 刻度： $\text{F}^-$  ( $2\text{mL}$ )， $\text{Cl}^-$  ( $2\text{mL}$ )， $\text{NO}_2^-$  ( $5\text{mL}$ )， $\text{PO}_4^{3-}$  ( $15\text{mL}$ )， $\text{Br}^-$  ( $15\text{mL}$ )， $\text{NO}_3^-$  ( $15\text{mL}$ )及 $\text{SO}_4^{2-}$  ( $20\text{mL}$ )。

## 六、採樣與保存

略

## 七、步驟

### (一) 檢量線製備

1. 藉由一系列的稀釋儲備標準溶液來配製含有 $25$ ， $10$ ， $5$ ， $2$ ， $1$ ， $0.5$ ， $0.2$ ， $0.1$ 及 $0.05\text{mg/mL}$ 的陰離子標準溶液。此檢量線標準溶液需每週配製，但硝酸根及磷酸根標準溶液則需每天配製。
2. 對於每一個濃度連續注射三次，然後取平均尖峰面積(或尖峰高度，假如沒有使用積分器時)，並將尖峰面積(或尖峰高度)對濃度作圖，使用線性回歸方程式計算最適合之線性方程式，並檢查所作的圖之線性情形。以尖峰高度對濃度所作的線性圖形可能會因濃度範圍太廣而造成偏差太大而不被接受特別是對於不對稱的尖峰。然而當線



性圖形被分割成兩段或更多段時，且每一段皆具線性關係時則其準確度是可被接受的。

## (二) 樣品分析

1. 設定流洗液流率為2mL/min，使用 HPIC AS-4 分離管柱時，不論是使用四(四)節的薄膜抑制器及所建議之流洗液參見五(四)節，其壓力錶讀數應不超過1200 psi (8300 Kpa)，假如壓力超過1500psi (10000 Kpa) 時，則拆下分離管柱及抑制器，並檢查問題來源及更換有問題部份，一般分離管柱壓力昇高原因主要是由於分離管柱填充物被污染所引起的。
2. 再生液之流率為 3.5 mL/min，流洗液流經纖維抑制器時之流率不可超過3 mL/min，以避免纖維抑制器被破壞。
3. 偵測器靈敏度：在全幅 (full-scale) 刻度時應為10  $\mu$ S 或小於10  $\mu$ S，完全依樣品被分析時之濃度而定。
4. 記錄器/積分器的紙帶轉動速度(chart speed)：0.5 cm/min，依製造廠商之建議設定積分器之斜率靈敏度。
5. 注射迴路體積：50  $\mu$ L。
6. 在流洗液及再生液開始流洗15至30分鐘之後，其基線應該已經穩定在靈敏度是10  $\mu$ S 的全幅刻度，若須有較高感度時，基線的穩定將須要較長的時間，在基線穩定之後，以偵測器之零點控制鈕將殘餘導電度歸零，並啟動記錄器/積分器。為了查核分離管柱之績效，可注射五(七)節之陰離子混合標準溶液，在注射標準溶液或樣品時，其注射體積至少應為0.5mL，或三倍迴路體積 (取體積較大者)，注射時是將注射閥調整到“負載”位置，然後再將開關鈕旋轉到注射位置。儀器感度應每天以注射標準品的方式檢查之，而陰離子混合標準品之解析度每週至少應檢查兩次。假如有一個陰離子的滯留時間漂移超過20%以上時，則系統將需要重新校正。而假如檢量線製作時是以尖峰高度製作時，則滯留時間的漂移容忍度只有10%，且感度改變不可超過5%，否則需要重新校正。
7. 當重覆注射分析樣品時，應等最後一個陰離子 (通常是硫酸根離子) 流洗出來後再重覆注射樣品。然後使用尖峰平均面積 (或高度) 計算樣品濃度。
8. 假如樣品中有任何懸浮微粒存在時，則將樣品注射入一小體積之可丟棄式薄膜過濾器內 (參見四(六)節)。而對於微量分析 (在濃度低於 1  $\mu$ g/mL以下) 時，任何來自於過濾器的污染，都必需以空白流洗液穿過過濾器，且樣品分析結果需扣除空白流洗液分析結果之訊號。
9. 下面所列是儀器製造廠商所提供之簡單儀器故障說明，及注射一陰離子混合標準溶液時之分析結果；在這些條件下一個標準的層析圖譜應如圖二所示。假如沒有尖峰出現或只有小尖峰出現，則應檢查注射閥之操作是否正確及流率是否正常。假如在分離管柱出口的流率是正常，但在抑制器的出口卻沒有流率表示薄膜已經破損了 (AFS)，或由於高回壓 (AMMS) 造成的洩漏。假如通過分離管柱，抑制器及偵測器的流率皆正常，但導電度之背景值很高表示抑制器故障，理由可能是不適當的再生流率或薄膜已經被毒化。假如分離管柱對於陰離子混合標準溶液的分離效果變差，在許多情況下它應仍能再被使用一段時間。因為分離管柱價格昂貴且有一定壽命，因此在某一些情況下，只要依循製造廠商之建議進行再生工作，則分離管柱的分離效率可以部份被恢復。

## 八、結果處理

由尖峰平均面積七(一)2節所示之最佳線性方程式計算樣品濃度，檢量線假如是由尖峰高度來計算求得時，則依上述所示選取適當之最佳線性區段來計算樣品濃度。

## 九、品質管制

略

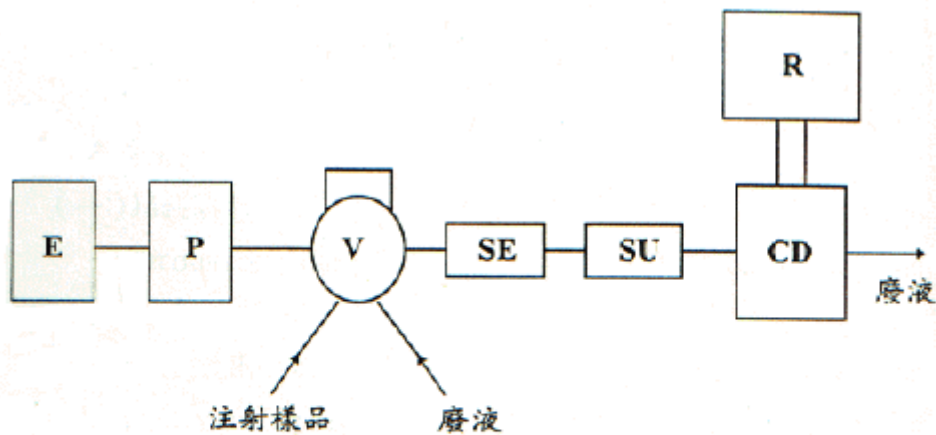
## 十、精密度與準確度

圖二中之各種陰離子在濃度為 1 mg/L 時之尖峰面積變異係數是小於或等於±3%，而對於標準溶液之變異係數是± 1.5%。在濃度變化是由大約三倍偵測極限至 25 mg/L 時，由線性關係式依尖峰面積求得濃度的相對誤差是 ±3%。

## 十一、參考資料

- (一) James P. L., Jr., Method 720A, "Suppressed Anion Methods of Chromatography Air Sampling and Analysis, 538, ", 1989.
- (二) Small, H., T. S. Stevens and W. C. Bauman, Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection, Anal. Chem.-1809, 1975.47:1801
- (三) Mulik, J. D., E. Sawicki and E. Wittgenstein, eds., "Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants", Vol. I. Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1978.
- (四) Fritz, J. S., D. T. Gjerde and C. Pohlandt, "Ion Chromatography Alfred Huthig, Heidelberg, 1982.",
- (五) Smith, F. C. Jr. and R. C. Chang, "The Practice of Ion Chromatography", Wiley, New York, 1983.
- (六) Tarter, J. G., ed. "Ion Chromatography", Marel Dekker, New York, 1986.
- (七) Stillian, J. R., Dionex Corp., private communication, 1985.
- (八) Koch, W. F., Complication in the Determination of Nitrite by Ion Chromatography, Anal. Chem. 51: 1571-1573, 1979.

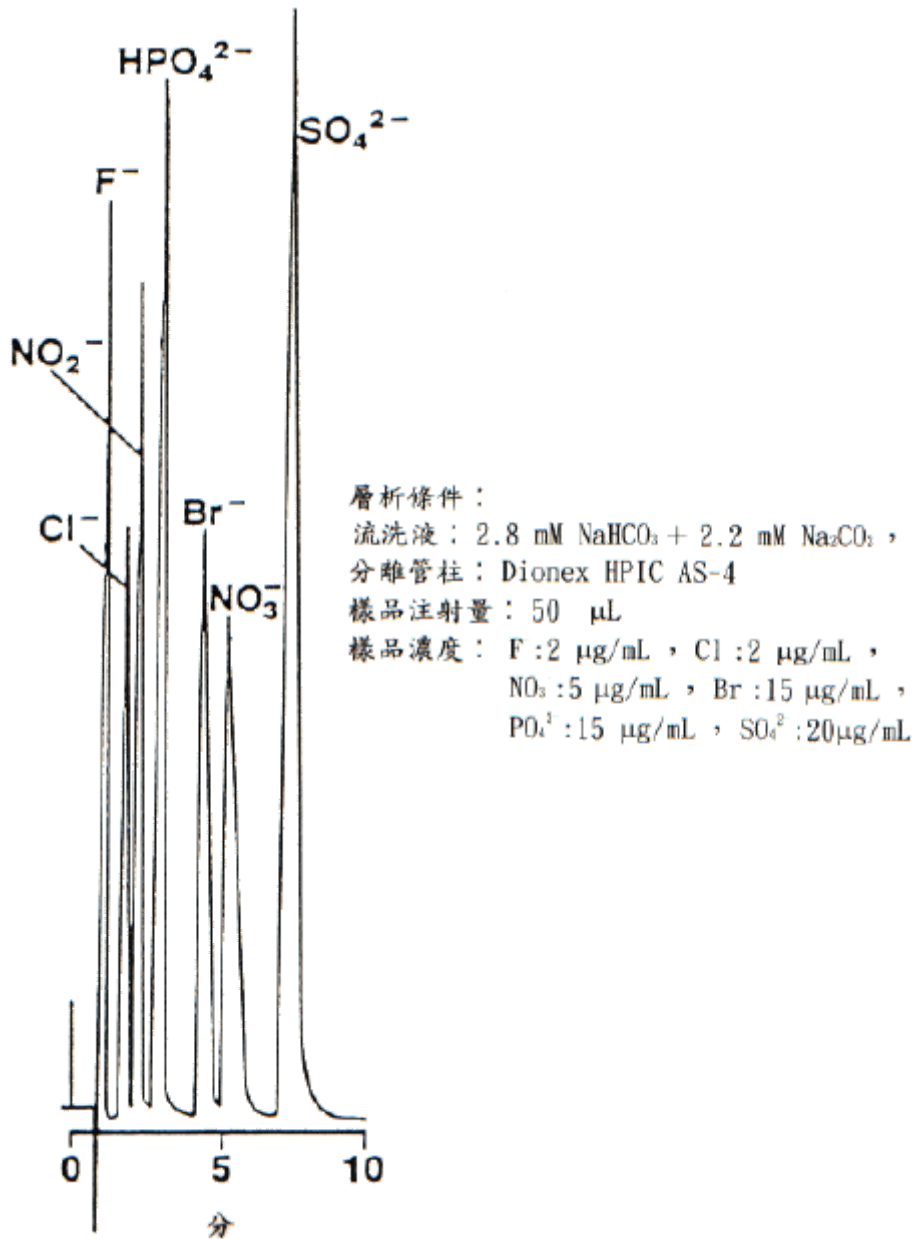
圖一 (附錄一)



E：流洗液槽      P：高壓泵      V：注射閥及管線  
SE：分離管柱      SU：抑制器      CD：電導度偵測器  
R：記錄器/數據截取系統

圖一 離子層析儀構造圖

圖二 (附錄一)



圖二 陰離子層析圖

## 附錄二 無抑制器的陰離子層析法

### 一、方法概要

- (一) 無抑制器之陰離子層析儀構造除了沒有抑制器 SU 這一部份外，其餘系統組裝方式與附錄一方法中圖一之構造圖相同。
- (二) 本方法所偵測的流洗離子，是依據總離子當量濃度從管柱中流洗出來時永遠保持在一個常數，例如，假如以5 mM NaE為流洗液，此處E<sup>-</sup>流洗液中的陰離子，當樣品中有陰離子S<sup>-</sup> 1 mM 濃度流洗出時，則流出成分所顯示在尖峰上是4 mM NaE + 1 mM NaS，此時偵測器所偵測到的是由5 mM NaE與 4 mM NaE + 1 mM NaS 之間的導電度差。換言之，此導電度的改變是與E<sup>-</sup>及S<sup>-</sup>的當量導電度差成正比，也與流洗離子S<sup>-</sup>濃度成正比。
- (三) 微量分析時，導電度背景值須保持在低背景值，因此須使用低濃度的流洗液。一個成功的層析，須在一合理的期間內，要有高流洗能力的陰離子流洗液及低離子交換容量的分

離管柱。通常選擇大的有機陰離子來作為流洗液離子，因為大的有機陰離子當量導電度比一般無機陰離子的當量導電度為低，故可得到最大的靈敏度，

- (四) 本方法中提供兩種不同型式的有機陰離子，第一種方式是使用高分子聚合之陰離子交換管柱，並以 p-hydroxybenzoate 為流洗液於 8 分鐘內完成  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  及  $SO_4^{2-}$  等離子的分離。第二種方式是使用矽膠陰離子交換管柱及以 phthalate 為流洗液作快速分析樣品中的硫酸根（約 70 秒）。
- (五) 在相同的層析條件下，可由滯留時間判定各流洗出的陰離子。滯留時間是隨不同的分離管柱而不同（ $\pm 20\%$ ），但流洗液之 pH 會影響滯留時間。滯留時間亦會隨著分離管柱的老化而降低，因此基於這些理由，下列所示之滯留時間是一大約值，在上述第一種分離管柱及流洗液下，陰離子之滯留時為： $F^-$  是 1.5 min， $HCO_3^-$  是 1.8 min， $Cl^-$  2.1 min， $NO_2^-$  2.5 min， $Br^-$  是 3.0 min， $NO_3^-$  是 3.6 min， $PO_4^{3-}$  是 4.3 min 及  $SO_4^{2-}$  是 5.5 min，其中兩支系統尖峰出現位置分別是 1.1 min 及 8 min（參見圖一）。系統尖峰主要是來自於流洗液中離子的再分佈，因為在樣品注射時分離管柱內的移動相及固定相中的離子會進行再分佈步驟，至於系統尖峰是正或負完全取決於樣品在此 pH 值下之總離子當量濃度而定。 $HCO_3^-$  雖然沒有被添加在樣品中，但其尖峰通常會出現在混合標準溶液中，因為  $HCO_3^-$  主要是來自於大氣中的二氧化碳，在  $HCO_3^-$  滯留時間的位置也可能看到一個負的尖峰，此原因為流洗液中的  $HCO_3^-$  濃度大於樣品中的  $HCO_3^-$  濃度。在上述第二種分離管柱及流洗液下，硫酸根及硝酸根流洗出來的時間分別為 60 秒及 40 秒，而系統尖峰是出現在 10 秒處。

## 二、適用範圍

注入 100  $\mu L$  樣品於第二種分離管柱時，得到硫酸根偵測極限（ $S/N=3$ ）為 200  $\mu g/L$ ；注入 500  $\mu L$  樣品於第一種分離管柱時，得到的  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  及  $SO_4^{2-}$  之偵測極限分別為 8  $\mu g/L$ , 15  $\mu g/L$ , 75  $\mu g/L$ , 60  $\mu g/L$ , 60  $\mu g/L$ , 130  $\mu g/L$  及 60  $\mu g/L$ 。上面所列之偵測極限是將儀器放置在有冷氣空調的實驗室及無基線漂移的情況下得到。熱波動是偵測器雜訊及無抑制器陰離子層析（亦稱為單一管柱離子層析，SCIC）漂移的主要原因。假如儀器是在比上述還差的情況下操作時，必需加裝熱源輔助器（可向製造廠商購得）以得到上述之偵測極限。感度（例如：檢量線斜率）的變化依陰離子的不同而不同，並且會隨著陰離子的當量導電度增加而增加。

若是以前所注射之樣品濃度對尖峰面積所得的線性關係會比以濃度對尖峰高度所得的線性關係為佳，且依尖峰面積所作的線性關係式，對於上面所列的陰離子其適用濃度範圍為從偵測極限到一千倍大小之濃度範圍。此外藉由減小樣品迴路體積亦可將線性範圍延長到較高濃度，因此假如是例行性分析高濃度樣品時，則可減少樣品迴路體積進行分析。

對於以濃度對尖峰高度作圖時，雖然可符合單一直線的要求，但若要考慮較大的濃度範圍時，則須分成數個不同濃度範圍的檢量線，以滿足有抑制器陰離子層析法之要求。

## 三、干擾

- (一) 當使用第一種分離管柱及流洗條件如七(二)所述時，圖一所述之一般陰離子，除了  $F^-$  以外，在真實樣品中並沒有因為共同流洗而有干擾情形。
- (二) 某些較弱的有機陰離子，例如醋酸根可能與  $F^-$  離子共同流洗出來。
- (三) 在非常低的氟離子濃度下，氟離子的尖峰無法完全與水浸（water dip，水與樣品基質混在一起）分離，因此欲準確定量  $F^-$  離子是較困難。
- (四) 當樣品基質與流洗液相同時則水浸尖峰情形是不會產生。使用過濾器來收集懸浮微粒時，以 p-hydroxybenzoate 為流洗液比以水為流洗液時為佳。

- (五) 第二種分離管柱主要是被用來測定硫酸根(如圖二),也可被用來測定硝酸根,但若有一定量的溴離子存在時,則會干擾到硝酸根的測定。
- (六) 本方法沒有陽離子的干擾。

## 四、設備

- (一) 高壓泵:壓力達 5000 psi (34.5 Mpa) 時能夠抽取 5 mL/min。若分離管柱為第一種型式時,則建議採用蠕動泵,但若用第二種分離管柱時,則必須使用蠕動泵。
- (二) 注射器、偵測器及分離管柱組件:離子層析儀機型是 ICM-100 (Wescan Instruments) 或同級品,注射器必需配備有 500  $\mu$ L 的樣品迴路以適用於第一種分離管柱,及配備有 100  $\mu$ L 的樣品迴路以適用於第二種分離管柱。
- (三) 分離管柱和保護管柱:第一種分離管柱為 Wescan Anion/ (R4.1 $\times$  250 mm) (配備有保護管柱 Wescan Ion Guard RP/R (4.6 $\times$ 30 mm)。第二種分離管柱是使用 Wescan 269-003 (4.6 $\times$ 30 mm)。(注意:矽膠製的管柱可做為第二種分離管柱,但它與鹼性流洗液(使用於第一種分離管柱)是不相容的,使用 pH 大於 7.5 的流洗液一段時間後,將會破壞矽膠管柱且不可再生)。
- (四) 數據截取系統:可採用紙帶式(strip-chart)記錄器或電子式積分器。
- (五) pH 計:能夠正確讀至 0.01 單位的 pH 計。
- (六) 針筒過濾器:Millex-HV (Millipore Corp.) 或同級品,可用來過濾樣品溶液中的懸浮微粒。

## 五、試藥

所有試劑皆須使用試藥級之化學品。

- (一) 去離子水:經 0.2  $\mu$ 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,在使用前,把欲去除氣體的去離子水放在多烯類或玻璃容器中,激烈攪拌,以便排出氣體。
- (二) 第一種分離管柱之流洗液:溶解 1.93 克的對-羥基苯甲酸(p-hydroxybenzoic acid, PHBA),於 25 mL HPLC 級的甲醇中,攪拌或以超音波振盪使之溶解,將之倒至含有去離子水的 2 L 量瓶內,以去離子水潤洗燒杯數次,並確信沒有殘留,稀釋至刻度,此溶液含有 7 mM PHBA。pH 值調整:溶解 1 克(約 5 至 6 粒)氫氧化鈉於 25 mL 去離子水中,為避免二氧化碳污染,此溶液應於使用前配製,將約 1800 mL 的 PHBA 溶液倒一個較大燒杯的容器中,然後滴入氫氧化鈉溶液及攪拌之,直至 pH 計入(已經校正)讀數是 8.40  $\pm$  0.02,假如加入太多氫氧化鈉時(pH > 8.42),則再加入一些 PHBA 溶液並調整 pH 值至 8.40  $\pm$  0.02,此流液需每週配製。
- (三) 第二種分離管柱之流洗液:溶解 4.98 克酸(phthalic acid)於 2 L 去離子水中,此溶液含有 15 mM 酸,硫酸根在此狀況下之滯留時間是 60 秒,但分離管柱之容量改變時,滯留時間也會改變,假如滯留時間大於 80 秒,應加入少量氫氧化鈉溶液於流洗液中以增加流洗能力,此流洗液保存在含蓋的塑膠瓶內並置於室溫下非常穩定。
- (四) 陰離子儲備標準溶液:將下列固體試藥於 105 $^{\circ}$ C 下烘乾 30 分鐘,每一個陰離子之儲備標準溶液濃度皆為 1000 mg/mL。此儲備標準溶液於 4 $^{\circ}$ C 下冷藏,可保存 1 個月。
  - 1. 氟離子(F<sup>-</sup>):溶解 2.2100 克氟化鈉(NaF)於去離子水中,並以去離子水稀釋至 1000 mL 量瓶刻度。
  - 2. 氯離子(Cl<sup>-</sup>):溶解 1.6485 克氯化鈉(NaCl)於去離子水中,並以去離子水稀釋至 1000 mL 量瓶刻度。
  - 3. 亞硝酸根離子(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>):溶解 1.4998 克亞硝酸鈉(NaNO<sub>2</sub>)於去離子水中,並以去離子水稀釋至 1000 mL 量瓶刻度。

- 4.磷酸根離子 ( $\text{PO}_4^{3-}$ )：溶解 2.4329 克磷酸二氫鉀 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 於去離子水中，並以去離子水稀釋至 1000 mL 量瓶刻度。
  - 5.溴離子 ( $\text{Br}^-$ )：溶解 1.4893 克溴化鉀 ( $\text{KBr}$ ) 於去離子水中，並以去離子水稀釋至 1000 mL 量瓶刻度。
  - 6.硝酸根離子 ( $\text{NO}_3^-$ )：溶解 1.3706 克硝酸鈉 ( $\text{NaNO}_3$ ) 於去離子水中，並以去離子水稀釋至 1000 mL 量瓶刻度。
  - 7.硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )：溶解 1.8141 克硫酸鉀 ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) 於去離子水中，並以去離子水稀釋至 1000 mL 量瓶刻度。
- (五) 陰離子混合標準溶液：依下列所列之體積量取上述各陰離子 1000  $\mu\text{g/mL}$  的儲備標準溶液於 1000 mL 量瓶內，並以水稀釋至 1000 mL 刻度： $\text{F}^-$  (2 mL)， $\text{Cl}^-$  (2 mL)， $\text{NO}_2^-$  (5 mL)， $\text{PO}_4^{3-}$  (15 mL)， $\text{Br}^-$  (15 mL)， $\text{NO}_3^-$  (15 mL) 及  $\text{SO}_4^{2-}$  (20 mL)。
- (六) 硫酸根/硝酸根混合標準溶液：分別以移液管量取 25 mL 1000 mg/mL 的硝酸根及硫酸根溶液於 1000 mL 量瓶中，並稀釋至 1000 mL 刻度，此溶液含有 25  $\mu\text{g/mL}$  的硫酸根及硝酸根。

## 六、採樣與保存

略

## 七、步驟

### (一) 檢量線製備

- 1.藉由一系列的稀釋儲備標準溶液來準備含有 25，10，5，2，1，0.5，0.2，0.1 及 0.05  $\mu\text{g/mL}$  的陰離子標準溶液。此檢量線混合標準溶液須每週配製，但硫酸根/硝酸根混合標準溶液則須每天配製。
- 2.對於每一個濃度連續注射三次，然後取尖峰平均面積（或尖峰高度，假如沒有使用積分器時），並將尖峰面積（或尖峰高度）對濃度作圖，使用線性回歸方程式計算最適合之線性方程式，並檢查所作的圖之線性情形。以尖峰高度對濃度所作的線性圖形可能會因濃度範圍太廣而造成偏差太大而不被接受特別是對於不對稱的尖峰。然而當線性圖形被分割成兩段或更多段時，且每一段皆具線性關係時則其準確度是可被接受的。

### (二) 樣品分析

- 1.流洗液的流量：第一種分離管柱的流量是 2.5 mL/min，第二種分離管柱的流量是 4 mL/min。使用第一種分離管柱之系統在操作時之壓力依分離管柱使用年限而設定其壓力在 1500 至 3000 psi (10 至 20 MPa)，而第二種分離管柱的壓力是 200 至 400 psi (1.4 至 2.8 MPa)。
- 2.注射體積：第一種分離管柱是 500  $\mu\text{L}$ ，第二種分離管柱是 100  $\mu\text{L}$ 。
- 3.偵測器的感度：偵測器的衰減 (attenuation) 一般是設定在 10；此設定值是隨樣品濃度而調整。
- 4.記錄器/積分器：繪圖速度 (chart speed) 設定為 0.5 cm/min，並依製造廠商之建議設定積分器之斜率感度。
- 5.流洗液流洗 15 至 30 分鐘後，衰減為 10 的偵測器基線應已穩定，若需有較高感度時，基線的穩定將需要較長的時間，在基線穩定之後，以偵測器之自動歸零方式將殘餘導電度歸零，並啟動記錄器/積分器。

- 6.利用陰離子混合標準溶液注射於第一種分離管柱及以硫酸根/硝酸根混合標準溶液注射於第二種分離管柱，在每一情況下，所有的成分應該是都可分離的很好。注射標準溶液與樣品時，對於第一種分離管柱應至少使用1.5 mL 的流洗液清洗樣品迴路的殘留物，對於第二種分離管柱則至少使用0.5 mL 的流洗液清洗樣品迴路。假如所使用的迴路體積不是如七(二)2節所述時，則使用至少 0.5 mL 或三倍迴路體積（取體積較大者）來清洗之。儀器的感度及標準溶液的解析度應每天檢查之，若有任何陰離子的滯留時間之漂移是超過上次檢量線上的20%時，則系統將需重新校正。若檢量線製作時是使用尖峰高度，則滯留時間之漂移容忍度在10%以內，但在感度改變超過 5% 時，則需重新校正之。
- 7.當重覆注射分析樣品時，應等最後一個尖峰（使用第一種分離管柱是系統尖峰，第二種分離管柱則是硫酸根）流洗出來後再重覆注射樣品，使用尖峰面積（或高度）平均值計算樣品濃度。
- 8.若樣品溶液中有任何懸浮物質存在時，可使用丟棄式針筒薄膜過濾器先將樣品過濾，任何由於使用過濾器所產生的陰離子，必需以附錄一之分析方法中七(二)8節方式處理。

## 八、結果處理

由平均尖峰面積七(一)2 節所示之最佳線性方程式計算樣品濃度，檢量線假如是由尖峰高度來計算求得時，則依上述所示選取適當之最佳線性區段來計算樣品濃度。

## 九、品質管制

略

## 十、精密度與準確度

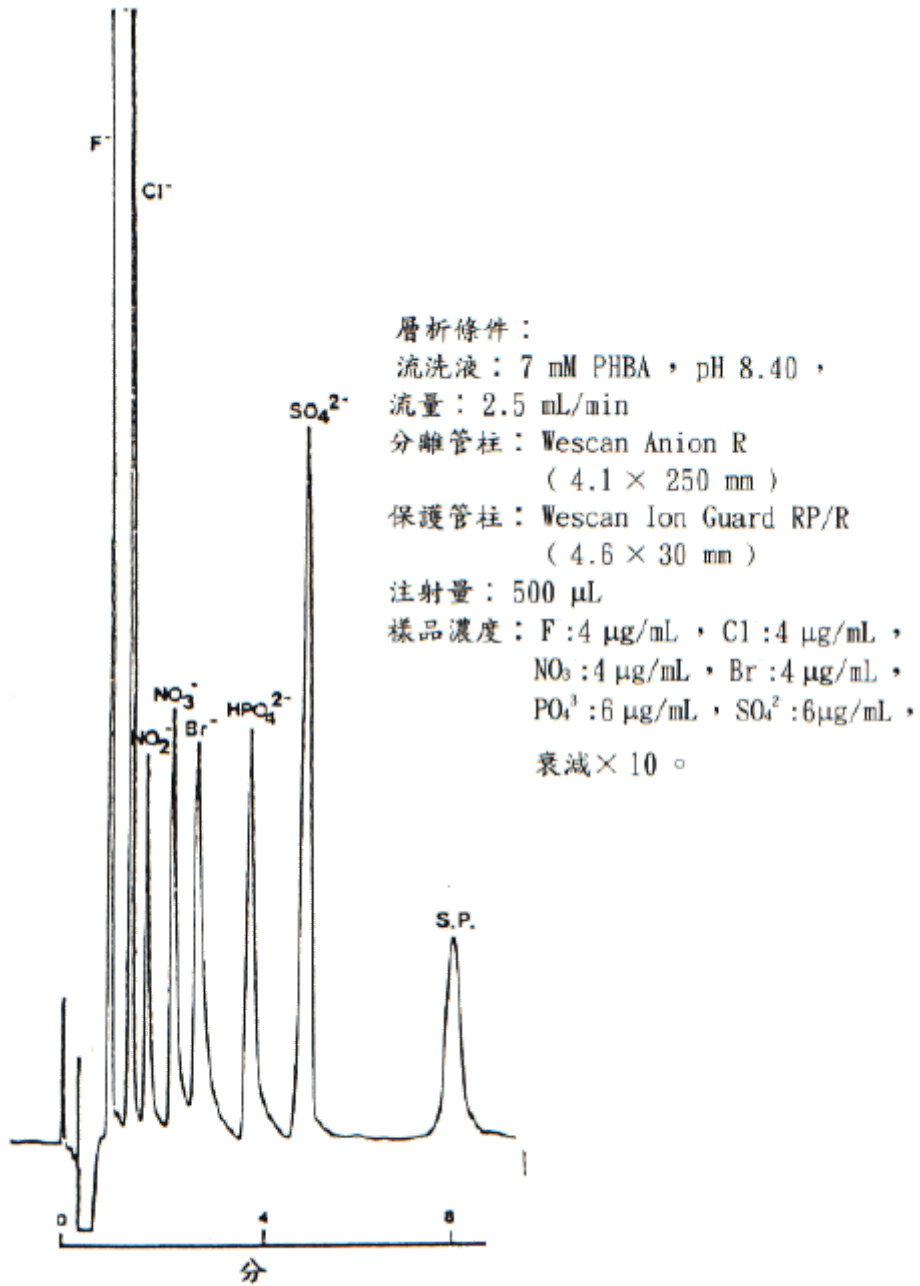
- (一) 樣品濃度在 0.1 至 1 mM (500  $\mu$ L 注射量) 並以第一種分離管柱分析時，所有陰離子（除磷酸根）尖峰面積之變異係數是小於或等於 $\pm 1\%$ ，磷酸根的變異係數則為 7%。使用第二種分離管柱且硫酸根濃度範圍在 0.01 至 1 mM (100  $\mu$ L 注射量) 時，則硫酸根的尖峰面積之變異係數為 3%。
- (二) 於十(一)節所述的兩種分離管柱條件下，依尖峰面積的線性關係求得濃度，其相對誤差為 $\pm 3\%$ 。
- (三) 低濃度的樣品 ( $\leq 0.01$  mM) 以尖峰高度所測得的精密度優於以尖峰面積所測得的精密度，但線性關係是以尖峰面積對濃度表示時則能得到較大的濃度範圍。
- (四) SCIC所使用的分離管柱因為負載容量很小，因此在分析低濃度樣品時，管柱超過負荷的情形比有抑制器之 IC 更容易發生，當滯留時間及尖峰形狀改變時，以尖峰高度來定量會產生誤差，以尖峰面積來定量則較不會影響到定量結果。

## 十一、參考資料

- (一) James P.L., Jr., Method 720B, " Nonsuppressed Anion Chromatography", Methods of Air Sampling and Analysis, 543, 1989.
- (二) Fritz, J.S., D.T. Gjerde and C. Pohlandt, "Ion Chromatography" ,Alfred Huthig, Heidelberg, 1982.
- (三) Gjerde,D.T.,Wescan Instruments, SantaClara, CA.,Personal Communication,1985.

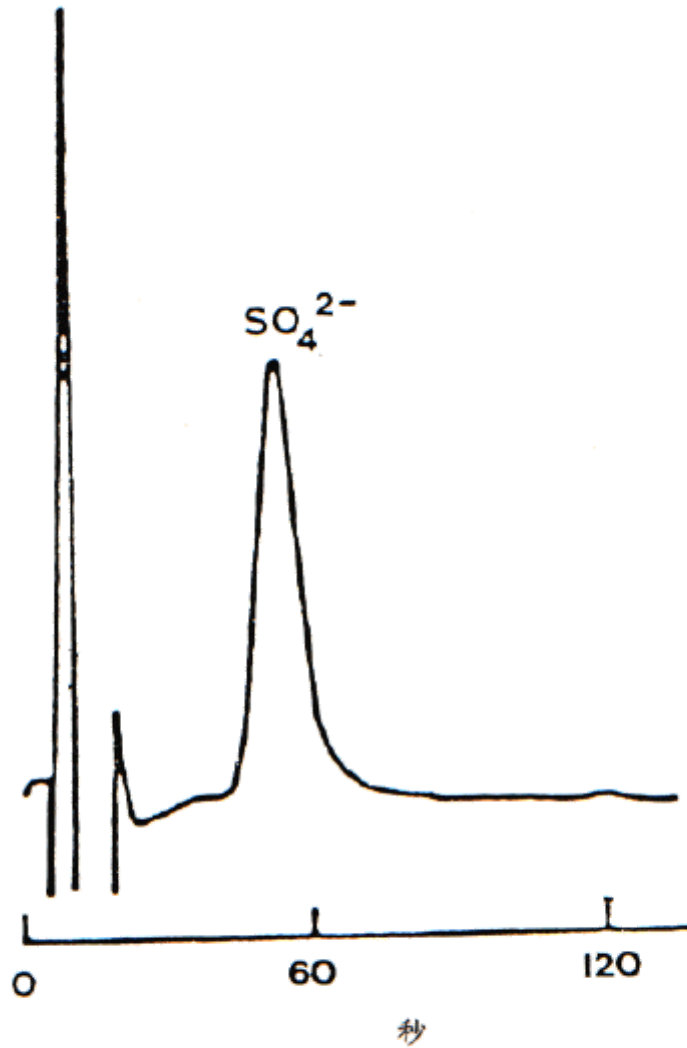
圖一（附錄二）





圖一 使用第一種分離管柱之離子層析圖

圖二 (附錄二)



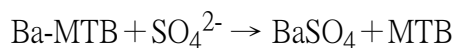
層析條件：流洗液：15 mM 砒酸  
 流量：4 mL/min  
 分離管柱：Wescan 269-003 (4.6 × 30 mm)  
 注射量：100 μL

圖二 使用第二種分離管柱之硫酸根層析圖

### 附錄三 溶液中硫酸根之檢測方法—流動注射測定法 (甲基百里酚藍方法)

#### 一、方法概要

甲基百里酚藍 (methylthymol blue, MTB) 是金屬指示劑的一種，它可與金屬形成一錯合物，且其錯合物之吸收波長與自由指示劑的吸收波長不同，例如鋇錯合物在較高 pH 值下於波長 608 nm 有一個最大吸收值，而自由的甲基百里酚藍在相同的 pH 值下有一個最大的吸收波長是在 460 nm。當硫酸根加到甲基百里酚藍鋇錯化合物之溶液中時會產生如下之置換反應：



此時硫酸根可藉由監測自由甲基百里酚藍或甲基百里酚藍鋇的方式來測定之，但以測定甲基百里酚藍鋇的方式較為靈敏。商業化的甲基百里酚藍(IV，參見圖一)是由百里酚磺化鈦(I)(thymolsulfonphthalein(I))與亞氨二乙酸(II)(iminodiacetic acid(II))合成出來的，其商業化產品的內容物除了有部份的原反應物外，尚有單一取代物產品如半甲基百里酚藍(semimethyl thymol blue, SMTB, III)及所需要的二個取代物產品如甲基百里酚藍(IV)。通常供應商所提供的“染料成分”只有75至80%，另20至25%是沒有吸收值的不純物，其不純物主要是亞氨二乙酸或其鈉鹽，而商業化的甲基百里酚藍內容物通常是很少超過50%的甲基百里酚藍。純甲基百里酚藍與半甲基百里酚藍一樣是可以藉由經過內填充纖維素及離子交換樹脂之分離管柱，或傳統的矽膠管柱處理方式來獲得之。因此假如欲獲得到較大的檢量線線性範圍及適當之感度時，則純化商業化的甲基百里酚藍是需要的，本方法所提的純化步驟是用於已商業化的藥品，因為既然已商業化的甲基百里酚藍成分會隨每批製造過程不同而有不同，因此試藥成分可能無法得到最佳的感度，然本方法中有決定試劑成分的最佳化步驟。假如由甲基百里酚藍鋇錯合物所測得之吸光度降低時，則它可能是由於使用了一個非常簡單且便宜的光電偵測器，因為此種光電偵測器是屬於一種以光二極管為偵測器及以光放射二級管(light emitting diode, LED)作為一個發射光的來源，因此像這種單一波長之偵測器，因其訊號/雜訊特性是很好的，且紅色LED偵測器在600至630 nm波長範圍有一吸收值，其光帶寬度(bandwidth)是30 nm。

## 二、適用範圍

- (一) 本方法之硫酸根偵測極限值為  $0.1 \mu\text{g/mL}$ ，而檢量線之線性範圍依試藥之純度可延伸至  $6 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{mL}$ 。此外檢量線的線性範圍亦可藉由依比例方式使用較少量樣品體積來延長其線性範圍，但此時可能會犧牲到偵測極限。通常可藉由改變樣品迴路管線的長度來改變其體積，因此當使用光帶寬度小於等於4 nm及在608 nm波長測試時，其吸光度將降低0.4吸光單位/ $(\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{mL})$ ，而當使用較大之光帶寬度時，則吸光度之降低量將減小。
- (二) 感應的線性範圍：即使是使用純的MTB，本系統在低濃度時的硫酸根感應仍不呈線性，這是所有雙分解反應的特性，起因於反應完成的程度隨著所加入硫酸根之量而異。此種情況亦發生在四氯對錫鋇(barium chloronilate)的步驟。第二種非線性是因有不純的MTB及較高硫酸根濃度時，因為不純的MTB含SMTB，且SMTB有較低的吸光度及形成比MTB弱的錯合物，因此Ba-SMTB錯合物會與硫酸根先反應而釋放出SMTB，當足夠量的硫酸根被加入時，硫酸根會與大部份的Ba-SMTB反應而釋放出更高吸光度的MTB，因此增加了吸收感應。這種情形與測定Ba錯合物比測定自由基好的情形是一樣的，因為Ba-MTB錯合物的吸光度是較Ba-SMTB錯合物的吸光度為高所致。另一個非線性原因是當Ba-SMTB試劑中含有鋇與MTB + SMTB之莫耳比比1:1大的情況時，因為MTB能夠與金屬形成2:1的錯合物，因此在低的感應時是不成線性且感應亦會降低很多。

## 三、干擾

陽離子會產生嚴重的負干擾，特別是重金屬的陽離子；因為陽離子會與甲基百里酚藍產生反應形成錯合物。為了避免陽離子所造成之干擾，樣品必需先經過一個含強酸 $\text{H}^+$ 的陽離子交換樹脂之迷你管柱。真實樣品中的一般陰離子是不會造成干擾，但某些含有磷酸之玻璃纖維濾紙會造成干擾。

## 四、設備

- (一) 多頻道蠕動泵(multichannel peristaltic pump)：此泵必需至少有三個進料槽，且對於泵的選擇亦需要特別的要求，因為泵轉動時之脈衝變化會造成輸出時之流量變化，因此泵脈衝的振幅大小是決定能否得到一個低背景雜訊及低偵測極限的主要因素。泵在最高轉速時能輸出的流量為 $2.0\text{mL}/\text{min}$ ，最小的回壓為20psi(140Kpa)，建議使用Minipuls 2型泵(Gilson Medical Electronics)，因具有4個進料槽，且能產生較低的脈衝。為了得到一個

最小的脈衝，可藉由組一較大轉速之泵及一較小管徑之管線方式來達成，而對於Gilson Minipuls2的泵而言，在轉速設定為780，內徑為1.0mm之管線時，其輸出流量應為2.0mL/min。所以需依製造廠商之建議調整壓力鈕位置使之能得到一最適當之吸取量”及最小之脈衝。

- (二) 氣動流體傳輸系統：於每一個試劑槽以個別壓力控制器之方式，以惰性氣體例如氮氣、氬氣或氦氣加壓，將反應液輸送至反應系統，此傳送系統是沒有脈衝且比蠕動泵好。某些商業化的流量注射分析儀（例如：Control Equipment Corp.）是使用氣動溶劑傳輸系統，因為它們能夠很簡單的被組裝起來（注意：不要使用玻璃瓶，因為有可能會造成爆炸之危險）。當使用氣體加壓方式進樣時，在流過光度計之流體傳輸析光槽會有氣泡產生，因此在反應劑流過流體傳輸析光槽出口時需使用回壓方式（藉由連接一較長的管線）消除氣泡的形成。由於氮氣較不溶於水溶液中，所以使用氮氣作為加壓氣體時，於析光槽出口可以產生較小的泡沫。一個傳統的氣動傳輸瓶，是一個容量1000mL附螺旋蓋的PP塑膠瓶，其構造如圖二；此裝置所能承受之壓力是30psi（205kPa），（注意：此加壓瓶必需以重厚紙板或木製盒子完全包起來，且瓶內應充耐衝擊的吸收劑，例如聚苯乙烯或PU 泡綿等）。
- (三) 流體傳輸分光光度計偵測器（flow-through photometric detector):此偵測器應能夠於608nm之吸收波長操作，且其過濾鏡因有較大的光徑寬度可以使用，所以能提供較低的雜訊值。當儀器雜訊為固定時，對於一個光譜之光徑寬度為4nm，其偵測極限（LOD）會隨著光帶寬度的縮短而降低，而對於光度計的雜訊，其背景吸收值應介於0到0.5A.U. 之間，而對於一個光徑4nm及積分或截取資料時間沒有超過5秒時，其吸收值應等於或小於0.001A.U.才能得到上述所說的偵測極限。對於一個LED 或有過濾鏡之光度計且具有一個典型的光譜光徑寬度為10至30nm，為得到上述之偵測極限，其雜訊值應小於或等於0.0005A.U.。通常偵測器有加裝一電流控制器或一參考偵測器以監測輸出处，則可以得到可接受的低雜訊值。有流量傳輸過濾鏡之光度計或光譜光度計通常是可以由許多液相層析儀製造廠商購得，而像這樣的偵測器應具備有一個8至20  $\mu$ L體積及10mm光徑流體傳輸（flow cell）之析光槽，此外最好是還能具有可拆卸式之PTFE連接線為最適用（例如：Kratos Instruments, Type 2900-0072的產品）。不銹鋼製之流體傳輸析光槽於入口及出口處之焊接處因具有非常狹小的孔洞，所以必需避免使用，且因沈澱之硫酸鋇可能會阻塞在狹小之管線內，因此藉由清洗方式來去除沈澱之硫酸鋇幾乎是不可能的。

假如傳統式的光譜光度計是與一流體傳輸析光槽一起使用時，則可以選擇一個10mm光徑及8至20  $\mu$ L體積的析光槽，像這類的析光槽是可以由一些精密光學儀器製造商購得（例如：Hellma Cells,或 Spectrocell Inc.）。因為像這類有小孔洞之（對於8  $\mu$ L體積之析光槽，其典型的內徑是1mm），基本上其光應正好穿過析光槽上之孔洞，且這類之流體傳輸析光槽應與光徑10mm之標準析光槽（12.5mm $\times$ 12.5mm）的規格相同，此外它應被放在標準析光槽座正確的X-Y位置上（定義Z軸的位置是從析光槽座底部算起至光束之垂直中心）。對於大部份的商業化分光光度計而言，典型Z軸位置變化是從8.5mm至15mm高度，因此分光光度計之Z軸特殊規格需向製造廠商索取（Z軸規格很少被註明在儀器操作手冊內）。假如你所使用的Z軸是被設計成較高的Z值（例如：15mm），而你可能是使用較低的Z軸析光槽（例如：8.5mm）時，則你可藉由使用一個適當厚度的東西放在析光槽座底部之方式來調整Z軸的高度，然而如果沒有改變析光槽座的規格時，相反的情形是不可能發生的。

大部份的分光光度計是被設計成比1mm析光槽洞所能允許還高之高穿透率，結果雖然Z軸的高度已經符合需求，但當只有水流經流體傳輸析光槽時，其背景吸收值可能就已經高到1.6A.U.，因此造成分光光度計/電子式記錄器無法完全將剩餘之背景值扣除掉。而一個簡單之背景值扣除方法是利用以機器裁製一塊鋁板（最好是被陽極化成黑色，或被漆成黑色之木塊），此鋁板規格是符合標準析光槽所需之規格（12.5 $\times$ 12.5 $\times$ 40~50 mm），然後在鋁板之適當Z軸位置鑽一小洞（洞口大小應與流體傳輸析光槽洞的大小一樣），並將之放置在參考析光槽座的位置，另外一種較不吸引人的解決方法是將在此波長範圍內會吸光的穩定染料（建議使用甲基百里酚藍）充滿在析光槽內，蓋緊析光槽蓋，並放此析光槽在參考位置，然後以此析光槽內之染料濃度調整所欲獲得之背景吸收值。

- (四) 紙帶記錄器 (strip chart recorder)：記錄器的感度及光譜光度計的輸出電壓應能提供一個漂移是0.25A.U.的全幅記錄。記錄筆應被設定在背景收值為100%處 (對於水而言是大約0.50至0.55A.U.)，因為注射樣品時會產生一個負的吸收尖峰 (低於背景值)。因此假如這些漂移/扣除是沒有辦法以設定光譜光度計之輸出及調整記錄器零點之方式達成時，則需以調整”參考光譜線之孔洞大小來控制光線穿過參考光譜線的位置，或使用更簡單的方法以改變參考析光槽染料濃度之方式 (參見四(三))，其主要目的都是為了得到一個設定在95至100%記錄器時之背景吸光度有0.25 A.U.的漂移。
- (五) 注射閥：須具有一個可改變迴路之環狀注射閥，其六個轉軸之閥門是以惰性材質 (例如：PTFE) 所製成的，例如：Type 50 之注射閥是具有0.8 mm 之連接通路及選用氣動式調節器 (actuator) 等，其製造廠商是 Rheodyne Inc.;Type 86916有選用電子調節器的注射閥，其製造廠商是Hamilton Co.; 然而有一種具兩組四向閥的注射器，其產生的背景值變化較小，此種閥亦具有 0.8 mm連接通路 (例如：Altex Type 201- 06, Rainin InstrumentCo.,或 Type S-500 MER Chromatographic)，而這些注射閥可由製造層析儀設備或零件廠商購得，上述之注射閥皆以1/4-28 螺紋的公螺帽及管線配備固定器連接。
- (六) 管線：PTFE 管線 (外徑為 .5 mm，內徑為 0.8 mm，或20 AWG，標準壁)。
- (七) 公螺帽：1/4-28 螺紋，用來連接 PTFE 管線，可由層析儀供應商處購得之，此螺帽可由聚丙烯 (PP) 或氟碳化物 (Kel-F) 材質製造而成。
- (八) 固定器 (gripper fittings)：用來連接管線及連接閥門與 T-型管之用，這些固定器可購自於 Rainin 儀器公司及其他供應商，在每一個要連的管線末端處做一傾斜的切割，在連接管線時，首先穿過公螺帽，讓公螺帽的頭在前面，然後在將管線的尾端穿過固定器，並將 PTFE 掉管線尾的面朝外。以一對鉗子拉管線尾端穿過固定器，然後剪端以使 PTFE 的面朝固定器處，此時管線能被連接到任何的 1/4-28 螺紋之孔洞上。
- (九) T-型管：兩個低無效體積 (dead-volume) T-型管連接流洗槽，此螺紋 (1/4-28) 具有 0.8 mm 的孔洞，可購自於層析儀供應商處 (例如：Type 200-22 的Rainin 儀器公司的產品)。
- (十) 陽離子交換用迷你保護管柱：50×3 mm 玻璃管柱，有1/4-28 的螺紋接頭，可安裝多孔濾片 (frits) (例如：Omni Type 45-6310，可購自於Rainin 儀器公司)，安裝一片多孔濾片是需要的，而安裝第二片多孔濾片只是被建議作為一種快速取代方式。
- (十一) 注射針：可丟棄式，體積 5 mL，Luer-tip。
- (十二) 可折疊式塑膠容器：1000 mL，假如使用蠕動泵系統時，可折疊式容器 (例如：可購於 Cole-Parmer) 是一種理想的試劑保存容器，因為它不會讓試劑暴露到空氣中，需要有三個此種容器。
- (十三) 超音波浴盆：建議用來作為去除試劑溶液中的氣體。
- (十四) 系統組裝：參見圖三。
- 1.陽離子交換保護管柱：以泥狀的 400 篩目 (mesh) Dowex 50W-X8 或同級品之含 H<sup>+</sup> 形式的陽離子交換樹脂填充空的保護管柱，在連接到頂端的固定器，儘可能以最高流量將一些水抽取並穿過保護管柱，檢查保護管柱上樹脂床頂端的固定物，假如有任何的無效空隙 (void space)，則需重覆此步驟及填充更多的泥狀樹脂，直到它是完全被填滿為止。最好能填充另一支作為預備用之保護管柱。
  - 2.連接注射閥：連接螺帽及固定器至 2.2 m 管線之每一端 (參見四(六)節) 並連接至閥上面之迴路孔洞 (loop ports) 處，此迴路的體積大約是 1.1 mL。將長管線繞成一個直徑大小約 5 公分並綁在一起的圈。儘可能使用最小長度的管線連接保護管柱與注射閥，並連接 1/4-28 雌螺紋Luer adapter (通常是用於注射閥上) 至保護管柱的頂端。連接一從閥門排出口至廢液瓶之排水管。連接 1.2 m 管線於泵至注射閥處，以抽取水樣之用。連接 0.4 m 管線在系統注射閥與具有螺紋之 T 型連接器的其中一個長手臂管線之間，以最小長度的管線連接另一個 T-型管的孔洞至用來抽取甲基百里酚藍試劑的泵。以 4.8 m 管線連接短臂的 T-型管孔洞至第二個長臂的T-型管孔洞，以 2.4 m 管線連接此第二個 T-型管的另一個孔洞至用來抽取氫氧化鈉溶液的泵上，以 2.4 m 管線連接短臂的T-型管所剩下的孔洞到偵測器的位置，連接至少 1 m 長的管線至偵測器的析光槽出口以提供適當的回壓，假如使用氣動流體傳輸時，則至少使用5 m 的管線以降

低偵測器析光槽處之泡沫產生，因此可用較小長度的窄口管線以減少泡沫產生，由管線長度壓力降與管線內徑四次方成反比之關係可計算所需之管線長度。

## 五、試劑

- (一) 去離子水：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，在使用前，把欲去除氣體的去離子水放在多烯類或玻璃容器中，激烈攪拌，以便排出氣體。
- (二) 氫氧化鈉，0.035 N 於50% 乙醇中：溶解1.4 克氫氧化鈉（大約 7 粒）於100 mL 去離子水中，加入525 mL 95% 試藥級乙醇，並以去離子水稀釋至1000 mL，此溶液應每週配製並於使用前以超音波去除溶於水中之氣體。
- (三) 甲基百里酚藍，含四個鈉之鹽類。
- (四) 甲基百里酚藍鉍試劑：溶解116 毫克之甲基百里酚藍於80 mL 去離子水中，加入0.5 mL 37% 濃鹽酸，再加入21.4 毫克含兩個結晶水的固體氫攪拌直到完全溶解。於1000 mL 的量瓶內以95% 乙醇定量到 1000 mL，使用前配製並以超音波去除溶液中的氣體。
- (五) 已除去氣體之去離子水（deaerated water）：將不含硫酸根的去離子水煮沸一小時，然後將煮沸的去離子水倒至一可摺疊式之容器內，此容器內的大部份空氣會被排除掉，並立刻蓋上蓋子（注意：當處理熱水時應小心操作）。
- (六) 標準硫酸根溶液：將無水硫酸鈉置於 $105$ 至 $110^{\circ}\text{C}$  下烘乾4小時，取出並將之置於乾燥器內冷卻之。溶解 0.148 克無水硫酸鈉於不含硫酸根之去離子水中，並以不含硫酸根的去離子水定量到1000 mL，此溶液含有 $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$  硫酸根。  
硫酸根標準溶液濃度在 $10\ \mu\text{g}/\text{mL}$  以下時，需每週配製一次， $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$  的硫酸根儲備溶液假如是被保存在冰箱中並蓋住瓶蓋時則是很穩定的。
- (七) 離子交換樹脂：400 篩目之強酸型陽離子交換樹脂，例如：Dowex 50W-X8 或同級品。

## 六、採樣與保存

略

## 七、步驟

### (一) 檢量線製備

- 1、量取100 mL 濃度為 $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$  硫酸根儲備溶液稀釋至1000 mL，配製成 $10\ \mu\text{g}/\text{mL}$  的硫酸根標準溶液，配製方法如下：分別量取1.0，2.0，4.0，6.0，8.0，10.0，20.0，40.0 及 60.0 mL 濃度為  $10\ \mu\text{g}/\text{mL}$  之硫酸根標準溶液於100 mL 之量瓶內，再以去離子水稀釋到刻度，配製成 0.1，0.2，0.4，0.6，0.8，1.0，2.0，4.0 及  $6.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$  濃度之硫酸根溶液。
- 2、將注入閥開關調至“負載 (load)” 位置，由最低濃度之標準溶液開始，至少注入3 倍管路體積（或 3 mL，取體積較大者）的方式注入標準溶液至保護管柱內，然後調整閥門至“注射 (inject)” 位置，記錄注入後約1.5 分鐘後流洗出來的吸收尖峰，重覆注入相同標準溶液至少一次，但注入間隔至少為 2.5 分鐘。
- 3、以下一個較高濃度之標準溶液清洗注射針，重覆七(一)2 步驟繼續注入較高濃度之標準溶液，以此系統所測得之典型圖譜如圖四所述。
- 4、在最多注入 100 次後應更換保護管柱或保護管柱樹脂。
- 5、假如此系統使用於測定硫酸根濃度高於  $6\ \mu\text{g}/\text{mL}$  時，則需依比例降低樣品注入時之迴路長度，例如：對於濃度在 1 至  $60\ \mu\text{g}/\text{mL}$  範圍的硫酸根濃度，是使用22 公分長的迴路，配製適當濃度之標準溶液及依上述之方法校正此系統。

### (二) 樣品分析

- 1、當系統被組裝如第(四)節所述時，依所設計之泵管線起動甲基百里酚藍鉍試劑、氫氧化鈉試劑及水試劑等三個進料槽，並設定分光光度計之吸收波長608 nm。對於一個有過濾鏡之光度計，則使用一個過濾鏡使中心波長是在605或610nm（光徑  $\leq 30$  nm）處。
- 2、10至15分鐘後，基線是已經穩定下來且雜訊應小於等於0.002 A.U.，調整分光光度計之輸出訊號，記錄器感度及offset/零點位置，使基線在大約100%之記錄器位置，調整記錄器之全幅漂移為0.25 A.U.（參見第四節）。
- 3、參見第七(一)節製作檢量線，此外測定因注入量及注入位置不同時所產生之基線的變化情形。若有注入閥脈衝，應該是出現在注入後1至1.5分鐘內的記錄器上。對於一個好的快速注射閥而言因其具有一個流體旁通閥(flowby-pass)，因此對於脈衝之情形在基本上來說是測不到的，但假如真的有脈衝且造成其基線的跳動是等於或大於0.1  $\mu\text{g/mL}$  硫酸根標準溶液濃度時，則可在水流過管線時以分段脈衝方式進行（主要目的是利用1.2 m及0.4 m管線去完成這個分段脈衝工作），此外分段脈衝方式除了既存的管線之外，也可以藉由在進料閥前連接一段（例：5 cm）的薄矽膠管方式，一般類似的矽膠管亦可被連接到進料閥之後，但此矽膠管孔徑不可大於1 mm。
- 4、依標準溶液注入方式注入樣品，注入方式可重覆進行但必需至少間隔2.5分鐘，且至少應以3 mL或以3倍迴路體積（取體積較大者）之流洗液流洗系統之保護管柱及整個管路內之先前內容物。
- 5、在樣品注入100次或標準品注入100次後應更換保護管柱或保護管柱注入口之樹脂，但假如樣品中之陽離子除了(H<sup>+</sup>以外)含量較高時，則更換頻率應較高。
- 6、甲基百里酚藍鉍試劑之最佳化成分：假如最佳化之感度及線性範圍是被需求時，則依五(三)節所述配製六個不同成分之甲基百里酚藍鉍試劑，配製方式是依序將100，120，140，160，180及200毫克之甲基百里酚藍試藥分別加入於每一批次配製之甲基百里酚藍鉍試劑中。以每個濃度至少注入三次的方式，將甲基百里酚藍鉍試劑對1 mg/mL硫酸根溶液之方法測定其吸收尖峰之高度，然後採用能產生最大吸收尖峰之甲基百里酚藍鉍試劑。

## 八、結果處理

測定每一個濃度所得之平均吸收尖峰高度，並將每一個樣品注入濃度對其平均吸收尖峰高度作一圖示，此圖示應呈線性，以電腦線性迴歸方程式計算最適合直線之數據，一個典型的尖峰高度(A.U.)方程式是：

$$\text{尖峰高度 (A.U.)} = (0.03830.0003) \times \mu\text{g/mL (SO}_4^{2-}) + (-0.0009 \pm 0.0006)。$$

## 九、品質管制

略

## 十、精密度及準確度

樣品濃度在檢量線範圍內之連續20個小時的平均變異係數是4.1%，而對於真實樣品（雨水）之分析結果與有抑制器離子層析儀的分析結果比較之平均滿意度是97%。

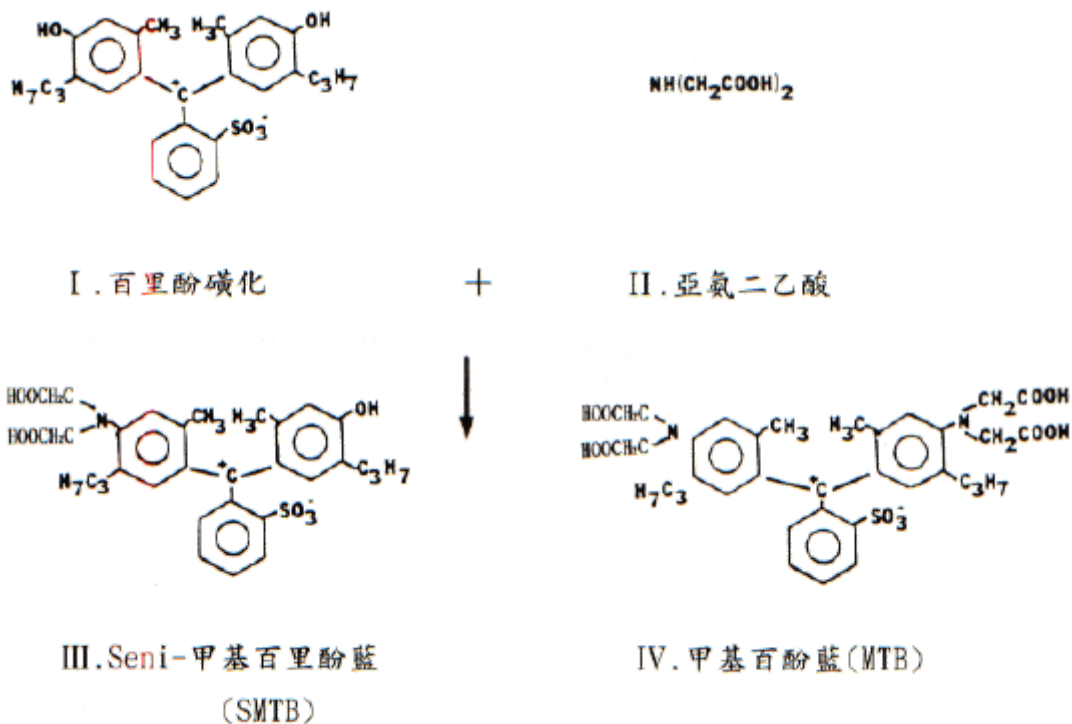
## 十一、參考資料

- (一) James P.L. Jr., Method 720C, "Flow Injection Determination of Sulfate (Methymol Blue Method)", Methods of Air Sampling and Analysis, 563, 1989.
- (二) Vithange, R.S., Texas Tech University, Private Communication, 1985.



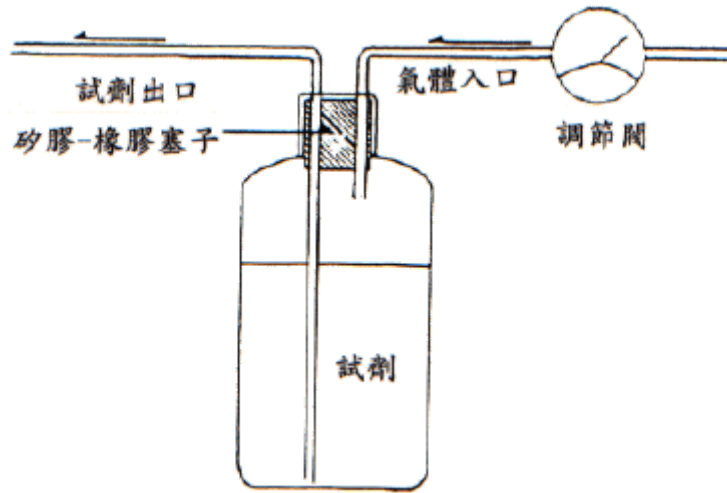
- (三) Yoshino, T., H. Imada, T. Kuwano and K. Iwasa, Studies on Methylthymol Blue-I Separation and Purification of Methylthymol Blue and Semimethylthymol Blue, *Talanta*, 16:151-156, 1969.
- (四) Lazrus, A.L., E. Lorange and J.P. Lodge, JR., New Automated Microanalyser for Total Inorganic Fixed Nitrogen and For Sulfate Ion in Water. In "Trace Inorganics in Water", ACS Adv.Chem.Ser., 73:164-171, 1968.
- (五) Mcswain, M.R., R.J. Watrous and J.E. Douglas, Improved Methylthymol Blue Procedure for Automated Sulfate Determinations. *Anal. Chem.* 46:1329-1331, 1974.
- (六) Colovos, G., M.R. Panesar and E.P. Parry, Linearizing the Calibration Curve in Determination of Sulfate by the Methylthymol Blue Method, *Anal.Chem.*, 48:1693-1696, 1976.
- (七) Environmental Protection Agency, Quality Assurance Branch, Tentative Method for the Determination of Sulfates in the Atmosphere (Automated Technicon II Methylthymol Blue Procedure), 1977.
- (八) Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Tentative Method for the Determination of Sulfates in the Atmosphere (Automated Technicon II Methylthymol Blue Procedure), 1978.
- (九) Appel, B.R., E.L. Kothny, E.M. Hoffer and J.J. Wesolski, Comparison of Wet Chemical and Instrumental Methods of Measuring Airborne Sulfate, Final Report, EPA-600/7-77-128, 1977.
- (十) Appel, B.R., E.M. Hoffer, M. HAIK, W. Wehrmeister, E.L. Kothny and J.J. Wesolowski, Improvement and Evaluation of Methods for Sulfate Analysis, Final Report, EPA-600/4-79-028, 1979,
- (十一) Madsen, B.C. and R.J. Murphy, Flow Injection and Photometric Determination of Sulfate in Rainwater with Methylthymol Blue, *Anal. Chem.*, 53:1924-1926, 1981.
- (十二) Sly, T.J., D. Betteridge, T.J. Webberley and G.G. Porter, An Improved Flow-Through Phototransducer, *J. Autom. Chem.*, 4:186-189, 1982.
- (十三) Mcdowell, W.L., Texas Tech University, Private Communication, 1985.

圖一 (附錄三)



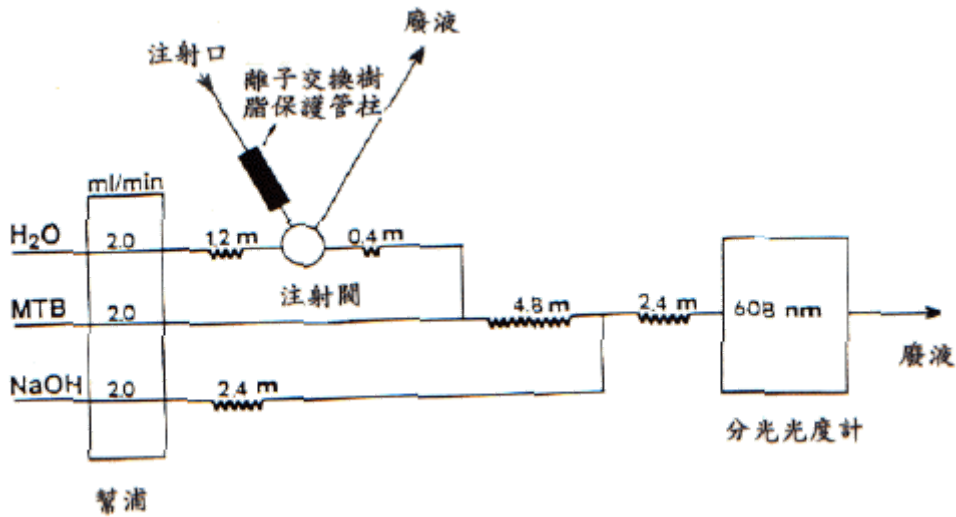
圖一 甲基百里酚藍合成方法

圖二 (附錄三)



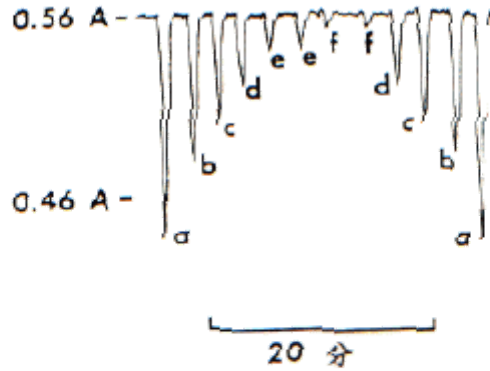
圖二氣動流體傳輸系統

圖三 (附錄三)



圖三系統組裝結構圖

圖四 (附錄三)



以 MTB 方法測定硫酸根尖峰 a-f，測定濃度分別為 4、3、2、1.5、1.0 及 0.5 mg/mL。

圖四 硫酸根連續流動注射測定圖譜

## 附錄四 硫酸鋇濁度測定法

### 一、方法概要

- (一) 本方法係藉由硫酸根離子與鋇離子反應形成不可溶的硫酸鋇膠體，然後再加入一膠體穩定劑以穩定溶液中懸浮的硫酸鋇，並於加入氯化鋇前及加入氯化鋇後在 500 nm 吸收波長讀取樣品之吸光度，以扣除樣品中任何因色度或濁度所造成的干擾，由這個吸光度差值所產生的相對硫酸根含量再藉由使用檢量線求得樣品中硫酸根濃度。這種方法是使用人工操作方式來進行，因此不需要特別的設備。
- (二) 丙三醇是被用來加入於溶液中穩定硫酸鋇膠體，而乙醇是被加入於溶液中作為促進硫酸鋇沈澱以降低硫酸鋇溶解度之用，它也是被用來增加方法感度之用。

### 二、適用範圍

當樣品為 20 mL 時，硫酸根最低可偵測濃度為 40 g (2  $\mu$ g/mL)，檢量線的線性範圍是從 30  $\mu$ g/mL 到 75  $\mu$ g/mL，硫酸根濃度在 30  $\mu$ g/mL 以下時則被認為不呈線性。

### 三、干擾

- (一) 除硫酸根外之含硫陰離子通常會由氧化生成硫酸根而造成干擾情形。
- (二) 樣品中的任何顏色或濁度皆會造成干擾，去除干擾方式是藉由加入氯化鋇前及加入氯化鋇後測量其吸光度，並由前後吸光度差對應檢量線求出硫酸根濃度。

### 四、設備

- (一) 分光光度計：此儀器必需能測波長為 500 nm，且其波長光徑寬度應小於 16 nm。經由光徑長為 20 mm 的析光槽所測得的偵測極限如第二節所示，此偵測極限值會隨著析光槽的光徑長度縮短而變大。

- (二) 量瓶：25 mL，附蓋子。
- (三) 藥匙：可稱 250 mg/匙 氯化鋇 ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 的藥匙，“Ouaver” 藥匙上面被覆一層鐵氟龍材質藥匙且容量大小適中。

## 五、試藥

所有試藥皆須使用分析試藥級的化學品。

- (一) 去離子水：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，在使用前，把欲去除氣體的去離子水放在多烯類或玻璃容器中，激烈攪拌，以便排出氣體。
- (二) 鹽酸，10N：將 80 mL 濃鹽酸（近 12 N）以去離子水稀釋到 100 mL。
- (三) 丙三醇-乙醇-鹽酸溶液：混合 20mL 丙三醇、40mL 95% 的試藥級乙醇和 15mL 10N 的 HCl。丙三醇-乙醇-鹽酸溶液以含有瓶蓋之玻璃瓶盛裝並放置在冰箱中冷藏時可保存至少 15 個月。
- (四) 氯化鋇； $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：20至30篩目的氯化鋇試藥，此種氯化鋇可得最高的感度。
- (五) 硫酸根標準溶液：將無水硫酸鈉置於 105至110°C 下烘乾4小時，置於乾燥箱中冷卻之。溶解 0.148 克的硫酸鈉於不含硫酸根的去離子水中，並以去離子水稀釋至 1000 mL，此標準溶液之硫酸根濃度為 100  $\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{mL}$ 。

## 六、採樣與保存

略

## 七、步驟：

### (一) 檢量線製備

- 1、分別量取 0.0，0.4，1.0，2.0，3.0，5.0，10.0，15.0 及 20.0 mL 濃度為 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  硫酸根標準溶液置於含蓋之量瓶內，並以不含硫酸根之去離子水稀釋至 20 mL，再以七(二)2 至(4)之步驟測定吸光度。
- 2、以  $A_2 - A_1$  之吸光度差對硫酸根含量 mg 作圖，其檢量線之線性範圍是從 300 至 1500  $\mu\text{g SO}_4^{2-}$ ，在 300  $\mu\text{g}$  以下之硫酸根含量是不呈線性。

### (二) 樣品分析

- 1、取 20 mL 樣品溶液於一個 250 mL 乾淨且有瓶蓋的量瓶內，若樣品硫酸根濃度大於 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  時，則取較少量樣品，並以不含硫酸根去離子水稀釋至 20 mL，加入 5 mL 丙三醇-乙醇-鹽酸溶液，蓋上蓋子並搖晃三次使之混合均勻。
- 2、將一部份溶液倒入乾淨之析光槽內，使用能正確並能重覆使用在分光光度計上的 20 至 50 mm 光徑長度之析光槽，以 500 nm 波長測其吸光度，並以空氣作為空白分析（不要放析光槽或任何東西於參考位置），記錄其吸光度為  $A_1$ 。
- 3、將析光槽內的樣品溶液儘可能的倒回量瓶內，但不可將清洗後的析光槽內溶液倒回量瓶內，加入 1 藥匙（約 250 mg）的氯化鋇晶體，蓋上量瓶蓋子並搖晃大約 45 秒使氯化鋇晶體溶解之。
- 4、樣品於室溫下（20 至 30°C）放置 40 分鐘，然後將量瓶輕輕上下搖晃一下使其懸浮物均勻分佈在量瓶內。再將之倒入析光槽內測其吸光度（ $A_2$ ），並以七(二)2 所測的空氣吸光度作為空白分析。若分析大量樣品時，可以在相同時間間隔內（例如：以每一分鐘為間隔）加入氯化鋇晶體（參見七(二)3），並於此相同時間間隔內以分光光度計量測各樣品之吸光值。

- 5、分析每一批樣品時至少須包含一個標準硫酸根樣品，以控制整個分析過程之變異性。當分析結果由原檢量線計算求得之差異性在 5% 以內時，則視為此分析結果在方法精密度管制範圍內。
- 6、準備含有懸浮微粒穩定劑之氯化鋇溶液，此懸浮微粒穩定劑可購自如 Sulfa Ver IVO (Hach Co.) 之商品，其用在 20 mL 樣品中之包裝可以是大包裝或每次加入一小包的方式加入。任何類似之懸浮微粒穩定劑取代品皆可使用，只要其精密度及準確度能符合十(二)所得之結果即可以使用。
- 7、可用 25 mL 含螺旋蓋 (PTFE 蓋子) 的 pyrex 試管取代量瓶，因為試管可像析光槽一樣使用在 Spectronic 20 (Bausch and Lomb) 的分光光度計上。A1 及 A2 是在同一支試管中添加 Sulfa Ver IVO 前與添加後所測得之吸收值，此種方式是沒有液體轉移之情形產生。但使用此種方式時每個試管必需被標示其刻度以便能正確地將之放在分光光度計上。

## 八、結果處理

樣品中硫酸根含量在 300 至 1500  $\mu\text{g}$  時可由檢量線之線性回歸方程式計算其濃度，若樣品中硫酸根含量在 300  $\mu\text{g}$  以下時，則因在 300  $\mu\text{g}$  以下之檢量線不呈線性，因此可藉由檢量線外差至原點方式求得硫酸根濃度。

## 九、品質管制

略

## 十、精密度與準確度

- (一) 測量結果與硫酸鋇懸浮粒子的穩定度、粒子大小、鋇離子濃度、pH 值及溫度有關，這些變數必須被完全控制以便獲得良好的精密度及準確度結果。使用固體的氯化鋇可得到一較高的鋇離子濃度而不須稀釋。而使用鹽酸可將溶液保持在一適當低的 pH 值下以避免其他鋇鹽產生沈澱。溫度變化在 20°C 至 30°C 之間不會造成明顯的影響，在加入氯化鋇之後為使細硫酸鋇粒子形成，並能停留在懸浮的時間較長，因此在加入氯化鋇後必須劇烈振盪及重覆搖晃。
- (二) 硫酸根濃度在 2 至 12  $\mu\text{g/mL}$  時，其變異係數範圍是從 2.1% 至 12.2% 之間，通常是隨硫酸根濃度降低而增加，準確度在此濃度範圍是在  $\pm 13.5\%$  以內。對於硫酸根濃度在 15 至 100  $\mu\text{g/mL}$  時，其變異係數範圍是從 0.7% 至 8.4% 之間，一般在此濃度範圍其變異係數大約是 3.5%，準確度在此濃度範圍是在  $\pm 6.3\%$  之內。
- (三) 對於低濃度的樣品，本方法的感度、精密度及準確度則較差。所需要的樣品體積是 2 mL，檢量線的斜率與每批試藥的特性有關，特別是與氯化鋇的粒子大小有關。本方法所描述的精密度及準確度只有在非常小心操作下及嚴密的控制條件下才能獲得的。

## 十一、參考資料

- (一) James P.L., Jr., Method 720D, "Barium Sulfate Turbidimetry", Methods of Air Sampling and Analysis, 556, 1989.
- (二) American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Sulfate Ion in Water, D516-82, 1982.
- (三) Appel, R.R., E.M. Hoffer, M. Haik, W. Wehrmeister, E.L. Kothny and J.J. Wesolowski, Improvement and Evaluation of Methods for Sulfate Analysis, EPA Report, Part I : EPA-600/4-79-028, April 1979; Part II : EPA-600/4-80-024, April, 1980.

- (四) U.S. Public Health Service, Publication No. 997-AP-11. Determination of Sulfate in Atmospheric Suspended Particulates: Turbidimetric Barium Sulfate Method, in "Selected Methods for the Measurement of Air Pollutants", 1965.
- (五) Air and Industrial Hygiene Laboratory, California Department of Health Services, Method 75, Evaluation and Improvement of a Turbidimetric Method for Sulfate Using Sulfa Ver IV<sup>R</sup>, 1978,

## 附錄五 過氯酸鉬微量滴定法

### 一、方法概要

- (一) 本方法是藉硫酸根離子以過氯酸鉬滴定时會形成不可溶的硫酸鉬並加入 Thorin 指示劑於樣品中來測定硫酸根濃度。本方法在滴定硫酸根時是於 80% 之 2-丙醇溶液中進行，因為 2-丙醇溶液可降低硫酸鉬的溶解度，當過氯酸鉬滴定液加入樣品中時，鉬離子很容易與硫酸根產生反應，當所有硫酸根皆被反應後，鉬離子就會與黃色指示劑反應生成紫色鉬-指示劑的錯合物，顯示達到滴定終點。
- (二) 對於硫酸根濃度小於 10mg/mL 時，Thorin 指示劑顏色之改變不明顯，可使用比色計的方法來測定低濃度之硫酸根滴定終點。Beryllon II 指示劑可用於測定低濃度硫酸根滴定終點的判定。雖然 Thorin 指示劑、茜素紅 S (alizerin reds)、beryllon II、磺酸 III (sulfonazo III) 及楓黑 F (sulfon black F) 等指示劑在高濃度硫酸根及適當 pH 範圍內測定硫酸根時皆有明顯的顏色變化，但只有 Thorin 指示劑或 Beryllon II 對於微量（小於或等於 10 mg/mL）的硫酸根測定是有用的。雖然 Beryllon II 指示劑被研究能測定硫酸根濃度低至 0.25 mg/mL，但許多商業化染料被發現並不能滿足上述之需求，因此高純度的染料需在實驗室合成才能使用。

### 二、適用範圍

本方法之硫酸根偵測極限為 2.5  $\mu\text{g/mL}$ ，滴定範圍可高至 500  $\mu\text{g/mL}$ ，當樣品中硫酸根濃度高過 500  $\mu\text{g/mL}$  時，則滴定液濃度必需配製為原滴定液的十倍濃度，或將樣品稀釋至適當濃度後再滴定。

### 三、干擾

- (一) 本方法易受到陽離子及陰離子的干擾，特別是重金屬類的陽離子會產生一些負干擾。假如有這些陽離子存在時，必需藉由強酸性氫離子形式 ( $\text{H}^+$  form) 的陽離子交換樹脂去除這些重金屬陽離子。但這些樹脂通常包含有硫酸基且以水重覆清洗後仍含有少量的硫酸根。當樣品是由高量採樣器採得時，樣品可能會含有金屬離子，此類樣品除非被懷疑含有金屬離子的污染，否則不須使用陽離子交換步驟。
- (二) 某些陰離子，如磷酸根、氟離子、氯離子及硝酸根等會產生正誤差。其中以磷酸根所產生的干擾最嚴重，由高量採樣的樣品中可能有磷酸根存在，因此在磷酸相關工業附近區域會因土壤含高濃度磷酸之空浮氣體樣品，則不適合用本方法分析。氟離子與硫酸根離子比是 2 時，其硫酸根測定誤差是在 +3% 以下，但當氟離子與硫酸根離子比是 3 時，則硫酸根測定誤差高達 6%。然而用高量採樣器採樣其真實樣品含有較高的氟離子與硫酸根離子比的情形是不可能存在的。相對於氯離子而言，當氯離子與硫酸根離子比是 6 時，其測定誤差小於 1%。若以高量採樣方式採得海邊或沿海區域樣品，其氯離子與硫酸根離子濃度比可能會超過 6，但即使是氯離子與硫酸根離子比超過 6 時其所造成之干擾情形也不可能很大。對於硝酸根離子而言，當硝酸根與硫酸根比是 1 時，將造成 2.5% 的正誤差。而當硝酸根與硫酸根比是 6 時，則干擾情形將增加到 4% 的正誤差。但對於真實樣品而言，硝酸根離子所可能造成的干擾情形是不可能太嚴重的。

## 四、設備

- (一) 微量滴定管：容量 5 mL，最小刻度至 0.01 mL。
- (二) 磁石：小磁石（10 × 2 mm）。
- (三) pH 計：能正確讀至 0.1 單位的 pH 計，建議使用半微量或微量組合電極。
- (四) 色度計：浸泡式探針。此浸泡式探針在波長 500 至 540 nm 之間應具有窄的過濾鏡路徑。
- (五) 可棄式巴斯德吸量管：23 cm 長。
- (六) Pyrex 製玻璃棉。

## 五、試劑

所有試劑皆須使用試藥級之化學品，除了顯色指示劑及改良型甲基橙為指示劑級。

- (一) 去離子水：經 0.2  $\mu$ 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，在使用前，把欲去除氣體的去離子水放在多烯類或玻璃容器中，激烈攪拌，以便排出氣體。
- (二) Thorin 指示劑 0.1%：溶解 100 mg 2-(3,6-disulfo-2-hydroxy-1-naphthylazo) benzenearsonic acid, disodium salt Thorin 指示劑於 20 mL 不含硫酸根之去離子水中，加入 80 mL 2-丙醇。
- (三) 改良型甲基橙：指示劑，pH 值在 3 至 4 之間（Mallinckrodt Inc.）。
- (四) 無水碳酸鈉：於 110°C 隔夜烘乾並放置於乾燥箱中冷卻之。
- (五) 硫酸，0.1 M：取 5.5 mL 濃硫酸（18 M）至含去離子水之 1000 mL 量瓶內，並以去離子水稀釋至 1000 mL，使用改良型甲基橙為指示劑，並以碳酸鈉標定其濃度。
- (六) 硫酸，0.005 M：量取 50 mL 之標定過 0.1 M 之硫酸溶液於不含硫酸根之去離子水中，以去離子水稀釋至 1000 mL。
- (七) 2-丙醇：試藥級。
- (八) 過氯酸鉬，0.005 M，溶於 80% 之 2-丙醇中：溶解 1.68 克無水過氯酸鉬，或 1.95 克含三個結晶水之過氯酸鉬於 200 mL 去離子水中，在完全溶解後，加入 800 mL 2-丙醇，混合均勻並以 0.005 M 硫酸標定之，使用 Thorin 指示劑（參見五(二)）測其滴定終點。
- (九) 過氯酸，0.2 M，溶於 80% 之 2-丙醇：在 250 mL 量瓶中加 17 mL 70% 的過氯酸於 185 mL 不含硫酸根之去離子水中，以玻璃棒攪拌使之混合均勻，然後將之倒入 1000 mL 量瓶中，不可清洗，再加入 800 mL 2-丙醇，搖晃使之混合均勻。
- (十) 氫氧化鈉，0.2 M，溶於 80% 2-丙醇中：溶解 8 克（大約 40 顆）氫氧化鈉於 200 mL 去離子水中，攪拌使之完全溶解，加入 800 mL 2-丙醇，再混合均勻。
- (十一) 2-丙醇，80% v/v：在 1000 mL 量瓶內加入 100 mL 去離子水及 400 mL 2-丙醇，應以瓶蓋蓋住保存。
- (十二) 強酸形式的陽離子交換樹脂：100 至 200 篩目的陽離子交換樹脂，如：Dowex 50W-X8。上述所有試劑存放在室溫下並以瓶蓋蓋好可保存至少 30 天

## 六、採樣與保存

略

## 七、步驟

- (一) 檢量線製備



- 1、標定過氯酸鉍滴定液：量取 4 mL 0.005 M 經標定之硫酸溶液於 25 mL 燒杯中，加入 2-丙醇並調 pH 值（參見七(二)2節），依七(二)3節所述之方式以過氯酸鉍滴定硫酸溶液及空白溶液，記錄滴定體積為  $V_3$  及  $V_4$ ，重覆分析二次，此過氯酸鉍之濃度  $M_{Ba}$  為：

$$M_{Ba} = \frac{4 \times \text{硫酸濃度}(M)}{\text{平均體積}V_3(\text{mL}) - \text{平均體積}V_4(\text{mL})}$$

## (二) 樣品分析

- 1、樣品經過陽離子交換樹脂之步驟如下：

(1)製備陽離子交換樹脂管柱：將一團 pyrex 玻璃棉（預先清洗及烘乾過）栓在一支長的巴斯德管柱頂端，以一適當工具（例如：以第二支毛細管）將玻璃棉往下塞以使之在底部形成一個塞子（約 1 cm 高）。將巴斯德管夾在一個適當的位置，將陽離子交換樹脂配製於水中使之形成一泥狀，然後將之倒入巴斯德管柱內使之形成一高約 5 公分的樹脂床，先以不含硫酸之去離子水清洗幾次後再注入樣品。

(2)放一個裝廢液的玻璃瓶在巴斯德管柱底部，以另一支乾淨的巴斯德吸量管將樣品吸至巴斯德管柱頂端，丟棄前面 2 至 3mL 的流洗液，然後使用另一個乾淨的三角瓶來接收流洗液，在進行離子交換時樣品量不可超過 50 mL，且每個樣品在進行離子交換步驟時皆需使用新的乾淨的巴斯德管柱來進行。

- 2、調整 pH 值：量取 4 mL 經過陽離子交換樹脂之樣品置於 25 mL 燒杯中，此樣品應含有硫酸根濃度為 10 至 500  $\mu\text{g/mL}$ 。本方法亦可測定硫酸根濃度低至 2.5  $\mu\text{g/mL}$ ，但此時需考慮到分析人員對於滴定終點判斷的技巧及經驗。以移液管或吸量管吸取 16 mL 2-丙醇置入含有樣品的 25 mL 燒杯中，以 pH=4 之標準緩衝溶液校正 pH 計，將 pH 計電極擦乾並測量樣品之 pH 值（在 80% 之 2-丙醇中），以 0.2 N 過氯酸或氫氧化鈉一滴一滴加於樣品中（也是在 80% 的 2-丙醇中），攪拌調 pH 值至 3.5，以裝於洗瓶內之 80% 2-丙醇清洗 pH 計電極，儘量以最少量之 2-丙醇清洗之，將清洗後之清洗液收集在裝樣品之燒杯中。

- 3、滴定：加 3 至 4 滴 Thorin 指示劑於樣品中並放入一顆小磁石，然後將樣品放置在攪拌器上，以一緩慢速度攪拌之，將微量滴定管放在樣品瓶上面，假如色度計有探針時，則將此乾淨之探針放入樣品中，慢慢地以 0.005 M 過氯酸鉍滴定之，當到達滴定終點時，樣品顏色會由黃色變成粉色，記錄滴定體積（ $V_1$ ），假如有使用探針，則到達滴定終點時會有一個明顯的讀值改變。同時以相同步驟進行一不含硫酸根去離子水之空白測定，記錄其到達滴定終點時之滴定體積（ $V_2$ ），整個滴定所消耗的體積即為  $V_1 - V_2$ 。

## 八、結果處理

計算樣品中硫酸根濃度( $M_{SO_4}$ )如下：

計算硫酸根濃度以 mg/mL 單位表示時，其計算方式為：

$$M_{SO_4} = \frac{[V_1(\text{mL}) - V_2(\text{mL})] \times M_{Ba}}{4}$$

$$\text{SO}_4^{2-} (\text{mg/mL}) = (M_{SO_4}) \times 9.61 \times 10^4$$

## 九、品質管制

略

## 十、精密度及準確度

當硫酸根離子濃度在  $2.7 \mu\text{g/mL}$  時，其變異係數是在  $\pm 5.6\%$  之內，但當硫酸根離子濃度在  $5.4 \mu\text{g/mL}$  時，其變異係數降至  $\pm 2.8\%$  之內，而當硫酸根離子為高濃度時，其變異係數是在  $\pm 1.1\%$  以內。本方法所得到的結果是較一般真實值稍低，當硫酸根濃度為  $2.7 \mu\text{g/mL}$  時其誤差是  $8.1\%$ ，在硫酸根濃度為  $5.4 \mu\text{g/mL}$  時其誤差是  $4.2\%$ ，而在硫酸根濃度為  $13.6 \mu\text{g/mL}$  時其誤差是  $2.9\%$ ，當硫酸根濃度大於  $25 \mu\text{g/mL}$  時則誤差值低於  $1.1\%$ 。

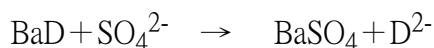
## 十一、參考資料

- (一) James P.L., Jr., Method 720E, "Barium Perchlorate Microtitration", Methods of Air Sampling and Analysis, 559, 1989.
- (二) Fritz, J.S. and S.S. Yamamura, Rapid Microtitration of Sulfate, Anal. Chem., 27:1461, 1955,
- (三) Haartz, J. C., P. M. Eller and R. W. Hornung, Critical Parameters in the Barium Perchlorate/Thorin Titration of Sulfate, Anal. Chem., 51:2293, 1979.
- (四) Fritz, J. S. and M. Q. Freeland, Direct Titrimetric Determination of Sulfate, Anal. Chem., 26:1593, 1954.
- (五) Savvin, S. B., Yu. M. Dedkov and V. P. Makarova, New Metalloindicators for Barium Ions, Determination of Sulfates, Zh. Anal. Khim., 17:43, 1961.
- (六) Karalova, Z. K. and N. P. Shibaeva, Determination of Microamounts of Sulfate Ions in Highly Pure Water, Zh. Anal. Khim., 19:258, 1964.
- (七) Budesinsky, V., Modification of Flask Method for Sulfur Determination, Determination of Sulfates with Sulfonazo III, Anal. Chem., 37:1159, 1965.
- (八) Budesinsky, B. and L. Krumlova, Determination of Sulphur and Sulphate by Titration with Barium Perchlorate, Comparison of Various Color Indicators, Anal. Chem. Acta 39:375, 1967.
- (九) Budesinsky, B., Barium Titration of Sulfate with Chlorophosphonazo III as Indicator, Microchem. J. 14:242, 1968.
- (十) Hwang, H., and P. K. Dasgupta, Microtitration of Sulfate with Beryllon II as Indicator: Determination of Sulfate in Environmental Samples, Microchim. Acta 159, 1984.
- (十一) Hwang, H., "Microdetermination of Sulfate in Environmental Samples", M. S. Thesis, Texas Tech University, 1983.

## 附錄六 四氯對鞣鉍分光光度計法

### 一、方法概要

- (一) 當微溶解性鉍鹽及一個強吸附力的陰離子 ( $D^{2-}$ ) 與樣品中的硫酸根反應時會生成一種不可溶的硫酸鉍及釋放出一自由陰離子  $D^{2-}$ ，其化學反應式如下：



此反應是在含  $80\%$  的 2-丙醇溶液中進行，因在 2-丙醇溶液中進行時可降低硫酸鉍的溶解度。硫酸根濃度可藉由間接測定經離心去除懸浮的硫酸鉍與過量 BaD 後所釋放出來的陰離子  $D^{2-}$  之吸光度而求得。

- (二) 四氯對鞣鉍 (barium chloranilate)(四氯對鞣酸之鉍鹽，2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-p-benzoquinone) 為一微溶性之 BaD 鹽類，若使用一個  $80\%$  的 2-丙醇作為反應介質，並於

Chloranilate 及 Hydrogen chloranilate 的等吸光 (isosbestic) 波長

312nm處測其吸光度。使用2-丙醇作為反應介質是為了它可增加方法的感度，而於等吸光波長測其吸光度是因為可以將由於pH值改變所造成的任何影響降低至最小。

- (三) 在大部份的四氯對錳測定步驟上是使用氫醋酸來作為緩衝溶液，但假如在測量時是選擇在312 nm 等吸光波長處，且在此系統含有緩衝溶液時之精密度及準確度並沒有比不含緩衝溶液時來得好，因此可不使用緩衝溶液。

## 二、適用範圍

本方法的偵測極限大約是0.25  $\mu\text{g/mL}$  硫酸根濃度，其檢量線範圍是從 1  $\mu\text{g/mL}$  至50  $\mu\text{g/mL}$  的硫酸根濃度，吸光度對於1公分寬的析光槽而言其吸光度（高於空白值）在樣品溶液中含有 3.7  $\mu\text{g/mL}$  硫酸根時是 0.1 A.U.。

## 三、干擾

陽離子的干擾特別是重金屬離子會造成嚴重的干擾，而樣品若由高量採樣器採得時則可能包含有重金屬類的陽離子，此陽離子應該以陽離子交換樹脂去除之。氯離子及硝酸根離子並不會造成干擾，氟離子也不會造成干擾，而磷酸根及草酸根在高濃度時會造成一個小干擾，但通常磷酸根及草酸根在真實樣品中的含量是不可能太高的。

## 四、設備

- (一) 紫外光分光光度計：在 312 nm 波長處能測量到光徑寬度小於4 nm 的波長範圍，在此波長的光度計經適當溫機後並且參考位置與樣品置放位置皆無析光槽的情形下，其雜訊吸光度應小於 0.001。
- (二) 離心機：至少能夠放置四個10至12mL容量的離心試管，且轉速須大於或等於 2000 rpm 以上。
- (三) 振盪器：攪拌用（如 Model S-1061-1A，American Sci-entific Products）。
- (四) 離心試管：有螺旋蓋，且容量在10至12mL的離心試管（如 Corning 8142，Kimble 3985，或同級品）。
- (五) 可丟棄式巴斯德吸量管：23 cm 長。
- (六) Pyrex 玻璃棉。
- (七) 吸量管：容量 1 mL，最小刻度至 0.01 mL。
- (八) 小藥匙：可重覆使用來量取 25 至 30 mg 的四氯對錳。

## 五、試劑

所有試劑皆須使用試藥級之化學品，除了改良型的甲基橙為指示劑級。

- (一) 去離子水：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，在使用前，把欲去除氣體的去離子水放在多烯類或玻璃容器中，激烈攪拌，以便排出氣體。
- (二) 2-丙醇：試藥級
- (三) 2-丙醇，80% v/v：加 100 mL 去離子水於 400 mL 2-丙醇中均勻混合之。
- (四) 四氯對錳：含三個結晶水，且必需是結晶狀而不是非結晶狀，此產品是由J.T. Baker 化學公司所製造，其產品品質是被認為可接受的（或同級品）。使用前需以 80% 2-丙醇清洗至少5次，並於 60°C 下隔夜烘乾之。

- (五) 改良型甲基橙：指示劑，pH 在 3 至 4 之間。
  - (六) 無水碳酸鈉：不含結晶水，於 110°C 隔夜烘乾並置於乾燥箱中冷卻之。
  - (七) 硫酸，0.1M：取5.5 mL濃硫酸（18 M）至含去離子水的1000mL量瓶內，並以去離子水稀釋至1000 mL，使用經改良型甲基橙為指示劑，並以碳酸鈉標定其濃度。
  - (八) 硫酸，0.0005M：取5mL之標定過0.1M硫酸溶液於不含硫酸根之去離子水中，以去離子水稀釋至 1000 mL。
  - (九) 強酸型陽離子交換樹脂：100至200篩目的陽離子交換樹脂，如：Dowex 50W-X8。
- 上述所有的試劑除了被稀釋的硫酸標準溶液外，保存於瓶蓋蓋住的瓶子內皆可保存至少 30 天。

## 六、採樣與保存

略

## 七、步驟

- (一) 檢量線製備：須製備兩條不同濃度檢量線，其中一條檢量線濃度是由5  $\mu\text{g}$ 至100  $\mu\text{g}$ 硫酸根的含量，另一條檢量線是由0.5  $\mu\text{g}$ 至10  $\mu\text{g}$ 硫酸根的含量（指在2mL樣品內之硫酸根含量，若換算成濃度時是2.5至50  $\mu\text{g/mL}$ 和0.25至5.0  $\mu\text{g/mL}$ ）。第一條檢量線之製作方式是，分別以移液管量取0.1，0.2，0.5，1.0及2.0mL的0.0005M硫酸於個別之離心試管內，再分別量取1.9，1.8，1.5，1.0及0.0 mL去離子水於個別之離心試管內，以使每一個離心試管的體積皆為2mL，然後分別加入8mL 2-丙醇再依七(二)2步驟進行分析，記錄其吸光度為 $A_3$ 。依相同步驟製作一個空白，記錄其吸光度為 $A_4$ ，重覆測其吸光度三次並計算每一個 $A_3$ 及 $A_4$ 的平均值，依總吸收值（ $A_3$ 平均值- $A_4$ 平均值）對硫酸根含量 $\mu\text{g}$ 作圖，而硫酸根的含量是由五(七)節之硫酸根經標定結果的濃度而求得之含量。此檢量線應呈線性且經過零點，且斜率是1時之吸收值應為75（ $\pm 20$ ） $\mu\text{g}$ 硫酸根含量，以線性回歸方程式計算是最好的線性方程式。對於第二條檢量線之製作，其製備步驟與第一條檢量線相同，但硫酸濃度是使用第一條檢量線之硫酸濃度的1/10（0.00005 M 硫酸濃度），其配製方法是將 0.0005 M 硫酸濃度稀釋 10 倍，此檢量線將是非線性。

### (二) 樣品分析

#### 1、樣品經過陽離子交換樹脂處理之步驟：

(1)製備陽離子交換樹脂管柱：將一團 pyrex 玻璃棉（預先清洗及烘乾過）栓在一支長的巴斯德管柱頂端，以一適當工具（例如：以第二支毛細管）將玻璃棉往下塞以使之在底部形成一個塞子（約 1 cm高）。將巴斯德管夾在一個適當的位置，將陽離子交換樹脂配製於水中使之形成一泥狀，然後將之倒入巴士德管柱內使之形成一高約 5 公分的樹脂床，先以不含硫酸之去離子水清洗幾次後再將樣品注入。

(2)離子交換步驟：放一個裝廢液的玻璃瓶在巴斯德管柱底部，以另一支乾淨的巴斯德吸量管將樣品吸至巴斯德毛細管柱頂端，丟棄前面2至3mL的流洗液，然後使用另一個乾淨的三角瓶來接收流洗液，在進行離子交換時樣品量不可超過 50 mL，且每個樣品在進行離子交換步驟時皆需使用新的乾淨的巴斯德毛細管柱來進行。

2、分析：以移液管量取 2 mL 樣品（假如樣品是由高量採樣器採得時，則需先經過陽離子交換樹脂處理）於乾淨離心試管內，以移液管加入 8 mL 2-丙醇溶液，再加一匙（25至30mg）四氯對錳鉍，蓋上離心試管塞子，以振盪器振盪20分鐘，再以離心機離心5分鐘，將上層溶液以乾淨之巴斯德吸量管吸至乾淨的析光槽中，於312nm吸收波長處測其吸光度，以空氣作為參考值（在參考位置不放析光槽），記錄其吸光度為 $A_1$ ，以相同方式扣除空白（水或吸收空白）吸光度及記錄其吸光度為 $A_2$ 。

## 八、結果處理

假如硫酸根含量在 2 mL 樣品中是大於  $5 \mu\text{g}$  (濃度大於  $2.5 \mu\text{g/mL}$ ) 時, 則依第七(一)節所得之線性回歸方程式計算樣品總吸收值 ( $A_2-A_1$ ) 之硫酸根含量, 假如硫酸根含量在 2 mL 樣品中是小於  $5 \mu\text{g}$  時, 則硫酸根含量就直接比對到低濃度範圍之檢量線上。

## 九、品質管制

略

## 十、精密度及準確度：

本方法的精密度及準確度在 80% 2-丙醇及等吸光波長測量下是無資料, 但單一實驗室的精密度大約是 2.5%, 此數據是在 50% 乙醇介質及波長 530 nm 下所測量的。在硫酸根濃度為  $20 \mu\text{g/mL}$  至  $200 \mu\text{g/mL}$  時, 其變異係數及相對誤差是在 2% 以內, 當飲用水樣品中之硫酸根濃度為 20 至  $50 \mu\text{g/mL}$  時, 將之與硫酸鋇濁度測定方法相比較, 本方法準確度為  $98 \pm 2\%$ 。

## 十一、參考資料：

- (一) James P. L., Jr., Method 720F, "Barium Chloranilate Spectrophotometry", Methods of Air Sampling and Analysis, 563, 1989.
- (二) Bertolacini, R. J. and J. E. Barney, II., Colorimetric Determination of Sulfate with Barium Chloranilate, Anal. Chem., 29:281-283, 1957.
- (三) Bertolacini, R. J. and J. E. Barney, II., Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Sulfate, Chloride, and Fluoride with Chloranilic Acid, Anal. Chem. 30:202-205, 1958.
- (四) Klipp, R. W. and J. E. Barney, II., Determination of Sulfur Traces in Naphthas by Lamp Combustion and Spectrophotometry, Anal. Chem. 31:596-597, 1959.
- (五) Agterdenbos, J. and N. Martinius., Theoretical Considerations on the Indirect Determination of Anions. Determination of Sulphate with Barium Chloranilate, Talanta 11:875-885, 1964.
- (六) Barney, J. E., II., Determination of Sulphate with Barium Chloranilate, Letter to the Editor, Talanta 12:425-426, 1965.
- (七) Agterdenbos, J. and N. Martinius, Determination of Sulphate with Barium Chloranilate, Author's Reply, Talanta 12:426-429, 1965.
- (八) Schafer, H. N. S., An Improved Spectrophotometric Method for the Determination of Sulfate with Barium Chloranilate as Applied to Coal Ash and Related Materials, Anal. Chem., 39:1719-1726, 1967.
- (九) Gales, M. E., W. H. Kaylor and J. E. Longbottom., Determination of Sulphate by Automatic Colorimetric Analysis, Analyst 93:97-100, 1968,
- (十) Intersociety Committee, 712, Tentative Method of Analysis of Sulfur Trioxide and Sulfur Dioxide Emissions from Stack Gases (Colorimetric Procedure), in "Methods of Air Sampling and Analysis", 2nd ed. pp. 744-751, 1977.
- (十一) Babko, A. K. and V. A. Litvinenko, Barium Rhodizonate Complexes and Their Use for The Photometric Determination of Sulfate, Zh. Anal. Khim. 18:237-244, 1963.
- (十二) Lambert, J. L. and J. Ramasamy, Colorimetric Determination of Sulfate in Water with Barium Violurate, Anal. Chim. Acta 75:460-463, 1975.
- (十三) Hwang, H. and P. K. Dasgupta, Spectrophotometric Determination of Trace Aqueous Sulfate with Barium Beryllon II. Mikrochim. Acta I, 313-324, 1985.

(十四) Duvall, T. R., California Primate Research Center, Davis, CA. Private Communication, 1980.