

## 排放管道中氯化氫檢測方法－硫氰化汞比色法

NIEA A412.73A

### 一、方法概要

將含氯化氫之試樣氣體導入氫氧化鈉吸收液中，繼加入硫氰化汞（Ⅱ）溶液及硫酸鐵（Ⅲ）鉍溶液，使其與氯離子反應，生成橙紅色之硫氰化鐵（Ⅲ）錯合物，於波長460 nm比色定量，求出排氣中氯化氫之濃度。

### 二、適用範圍

本方法適用於排放管道排氣中氯化氫之測定。在抽氣量為40 L時，可定量的濃度範圍為3~130 mg/Nm<sup>3</sup>；但增加採氣量或稀釋試樣溶液時，均可使可定量的範圍增大。

### 三、干擾

- (一) 排氣中若含有二氧化硫及其他鹵化物、氰化物、硫化物等時，會造成干擾，必須確定上述干擾物之影響在可忽略下，本方法才適用。
- (二) 排氣中若含有氯氣時亦會造成干擾。為校正此項干擾，可在0.1 M氫氧化鈉吸收液內添加0.1% (w/v) 之三氧化二砷 (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，以此溶液來採集試樣氣體，並以硫氰化汞（Ⅱ）比色法測定求出總Cl<sup>-</sup>濃度。另再以鄰聯甲苯胺法 (O-Tolidine) 定量Cl<sub>2</sub>濃度後，可依下列公式求出排氣中HCl濃度 (mg/Nm<sup>3</sup>)：

$$\text{HCl濃度} = \text{總Cl}^{-}\text{濃度} - 2\text{倍Cl}_2\text{濃度}$$

### 四、設備

- (一) 氣體採樣裝置：如圖一所示。
  - 1、採氣管：使用不受排氣中成分腐蝕之材質，如玻璃管、石英管、鐵氟龍管，前端應填充與樣品氣體不反應之微粒過濾材料，如石英纖維或無鹼玻璃纖維。
  - 2、氣體流量計：刻度可讀取採樣體積值至0.01 L，流量計可裝置溫度計、壓力計。
  - 3、大氣壓力計：水銀或其他非水銀可量測大氣壓至2.5 mmHg (0.1 in.Hg) 刻度之氣壓計。
  - 4、加熱器：採樣時能維持採樣管的溫度在120 °C以上，且應在採樣時監測採樣管溫度。
  - 5、氣體採樣其他裝置 (圖一) 包括抽氣幫浦、三通活栓、250 mL吸收瓶、流量調整閥、清洗瓶等。
- (二) 分光光度計或光電光度計：波長可設定於460 nm者。

### 五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測元素之試劑水，其電阻應大於 10 MΩ-cm。
- (二) 氫氧化鈉溶液 (20%，w/v)：將40 g分析試藥級氫氧化鈉加入200 mL試劑水中。
- (三) 0.1 M氫氧化鈉溶液：將4.0 g分析試藥級氫氧化鈉以試劑水溶解，並定容至1 L。

- (四) 甲醇：分析試藥級。
- (五) 硫氰化汞（Ⅱ）溶液：取0.4 g試藥級硫氰化汞（Ⅱ） $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ，溶解於100 mL試藥級甲醇。並儲存於褐色試藥瓶中。
- (六) 過氧酸溶液（1+2）：用量筒取試劑水68 mL至燒杯中，再加入試藥級70%過氧酸34 mL。
- (七) 硫酸鐵（Ⅲ）銨溶液：秤取6 g試藥級硫酸鐵（Ⅲ）銨 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶於100 mL過氧酸溶液（1+2）。並儲存於褐色試藥瓶中。
- (八) 氯離子儲備溶液（1 mg  $\text{Cl}^-/\text{mL}$ ）：加熱氫化鈉至600°C，維持1小時，並置放乾燥器中充分冷卻，精秤1.648 g溶於試劑水中，並以試劑水定容至1 L，或購買市售具濃度及保存期限說明之標準儲備溶液。
- (九) 氯離子標準溶液（0.02 mg  $\text{Cl}^-/\text{mL}$ ）：精確量取20.0 mL氯離子儲備溶液（1 mg  $\text{Cl}^-/\text{mL}$ ），置於1 L量瓶，以試劑水定容至標線。

注意事項：因為呈色劑中有含汞（Ⅱ）化合物，所以在處理廢液時，須格外小心。

## 六、採樣及保存

### （一）採集樣品氣體

- 1、連結氣體採樣裝置，如圖一所示。
- 2、選擇煙道排氣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，當煙道直徑大於2.0 m時，須遠離管壁至少1.0 m，以採集到具代表性氣體。
- 3、為防止排氣中之塵埃混入，須於採樣管之適當位置裝配過濾材料（如無鹼玻璃纖維）。
- 4、若有水分可能冷凝於管路時，採樣管至三通活栓（ $P_1$ ）間之管路均須加熱至120°C以上，加熱部分之管路連接，須使用磨砂玻璃接頭或矽質橡膠管。
- 5、使用0.1 M氫氧化鈉溶液作為吸收液，在2個吸收瓶內各加入50 mL吸收液；在旁路用之洗淨瓶內加入50 mL氫氧化鈉溶液（20%）。
- 6、樣品氣體之吸收裝置，儘可能接近採樣位置，吸收瓶應置於冷卻槽內。
- 7、採樣方式：
  - （1）採樣前應執行採樣前測漏，採樣完成後亦應執行採樣後測漏，洩漏率不得高於流量2%。
  - （2）切換三通活栓（ $P_1$ 及 $P_2$ ）至旁通管路，啟動抽氣幫浦（L），以樣品氣體置換由採樣管（B）至三通活栓（ $P_1$ ）之管內氣體。以抽氣幫浦（L）使樣品氣體通過吸收瓶（H），以流量調整閥（ $K_1$ ， $K_2$ ）調整流量至約1 L/min，如確定氯化氫可完全被吸收液吸收時，流量可增至2 L/min。
  - （3）停止抽氣幫浦（L）後，轉動三通活栓（ $P_1$ ， $P_2$ ）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) 採集約40 L樣本氣體後，停止抽氣幫浦，切換至旁通管路位置，關閉幫浦，在氣體流量計 (M) 上讀取體積值 (V<sub>2</sub>) 至0.01L，同時記錄氣體流量計 (M) 上之溫度計 (N) 與壓力計 (O) 之溫度與壓力測值。同時量測大氣壓力。
- (5) 完成六、(一)步驟之操作程序後，將吸收瓶 (F<sub>1</sub>與F<sub>2</sub>) 之吸收液一併移入單一樣品瓶，以試劑水淋洗吸收瓶，洗液併入樣品瓶，樣品體積不得超過250 mL。

## (二) 樣品保存

4□冷藏後儘速送回實驗室分析，保存期限30天。

## 七、步驟

### (一) 分析用檢液之配製

將樣品瓶內吸收液移置250 mL量瓶，以試劑水清洗樣品瓶，洗液併入量瓶，以試劑水定容至標線，此即為分析用檢液。

### (二) 檢量線製備

- 1、精取0.02 mgCl<sup>-</sup>/mL氯離子標準溶液0~5 mL (至少六種不同濃度)，分別置入有蓋磨砂試管中，以試劑水定容至5 mL。
- 2、各試管分別加入2 mL硫酸鐵 (III) 鉍溶液，1 mL硫氰化汞 (II) 溶液及10 mL甲醇後，加蓋搖盪使之充分混合，此時會稍有放熱反應，將溫度降至室溫左右，在5~30分鐘內於波長460 nm測吸光度。
- 3、以氯離子含量與吸光度關係，繪製標準檢量線。
- 4、檢量線製備完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品進行分析作確認，其分析結果相對誤差值宜在± 15%以內。

### (三) 樣品測定

- 1、分取一適當量分析用檢液 (最多5 mL)，置入有蓋磨砂試管中，以試劑水定容至5 mL，依七、(二)2、操作並由檢量線求出氯離子含量。
- 2、精取2 mL空白吸收液於有蓋磨砂試管中，加水使總體積為5 mL，即為試劑空白樣品，依七、(二)2、操作並由檢量線測量空白值。

## 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□，760 mmHg) 之樣品氣體採集量須轉換為乾氣體量 (V<sub>SD</sub>) 與濕氣體量 (V<sub>SW</sub>)

1、需要乾氣體體積時，

(1) 使用濕式氣體流量計時，

$$V_{SD} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} + 22.41 (a + b)$$

(2) 使用乾式氣體流量計時，

$$V_{SD} = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m}{760} + 22.41 (a+b)$$

2、需要濕氣體體積時，

(1) 使用濕式氣體流量計時，

$$V_{SW} = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} + 22.41 (a+b+c)$$

(2) 使用乾式氣體流量計時，

$$V_{SW} = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m}{760} + 22.41 (a+b+c)$$

其中，

$V_{SD}$ ：乾氣體體積 (L)

$V_{SW}$ ：濕氣體體積 (L)

$V$ ：採氣量 (L)，步驟六、(一)7、(3)及(4)之 $V_2-V_1$

$t$ ：氣體流量計上之溫度計顯示之溫度 (°C)

$P_a$ ：大氣壓力 (mmHg)

$P_m$ ：氣體流量計上之壓力計顯示之壓力 (mmHg)

$P_v$ ： $t$ °C之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

$a$ ：吸收液中目標氣體之分析量 (mol) (大部分場合可忽略不計)

$b$ ：吸收液中除目標氣體外之氣體分析量 (mol) (大部分場合可忽略不計)

$c$ ：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)

22.41：標準狀態下1 mol氣體的量 (L)

(二) 依下式計算出樣品氣體中之氯化氫濃度

$$C_s = \frac{0.632 \times (a-b) \times \frac{250}{5}}{V_s} \times 1000$$

$$C_w = \frac{1.03 \times (a - b) \times \frac{250}{5}}{V_s} \times 1000$$

$$C_w = C_v \times 1.63$$

其中，

$C_v$ ：樣品氣體中氯化氫之體積濃度（ppmV）

$C_w$ ：樣品氣體中氯化氫之質量濃度（mg/Nm<sup>3</sup>）

a：樣品氣體求得之氯離子含量（mgCl<sup>-</sup>）

b：試劑空白樣品求得之氯離子含量（mgCl<sup>-</sup>）

$V_s$ ：標準狀態下樣品氣體體積（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（Cl<sup>-</sup>）的氯化氫（HCl）體積（mL）（標準狀態）

1.03：相等於1 mg氯離子（Cl<sup>-</sup>）的氯化氫（HCl）質量（mg）

1.63：1 ppmV氯化氫之相對質量濃度（mg/Nm<sup>3</sup>），1.03/0.632之計算結果。

## 九、品質管制

- (一)檢量線：應於每工作日執行檢量線製備，檢量線之相關係數應大於或等於0.995，且樣品量超過10個樣品或一批次（當每批次樣品少於10個時），應自第二批次起，於每批次為週期之樣品分析前執行檢量線之查核，其分析結果相對誤差值宜在± 15%以內。
- (二)試劑空白樣品分析：每10個樣品或每一批次（當每批次樣品少於10個時）至少執行一試劑空白樣品分析。分析值可接受標準應低於待測物方法偵測極限之2倍。
- (三)重複樣品分析：每10個樣品或每一批次（當每批次樣品少於10個時）至少執行一個重複樣品分析，並求其相對差異百分比。差異百分比應在15 %以內。
- (四)查核樣品分析：每10個樣品或每一批次（當每批次樣品少於10個時）至少執行一個查核樣品分析，並求其回收率應在85～115 %範圍內。
- (五)添加樣品分析：每10個樣品或每一批次（當每批次樣品少於10個時）至少執行一個添加樣品分析，並求其回收率應在80～120 %範圍內。
- (六)現場空白樣品分析：每次採樣應執行現場空白樣品，現場空白樣品係指採樣前組裝於系統測漏完成後，不進行採樣即如同樣品回收步驟所收集的樣品，分析值可接受標準應低於待測物方法偵測極限之2倍。

## 十、精密度及準確度

於某一個實驗室，對於濃度165.4 ppm標準氣體之測定值標準偏差為6.0 ppm（RSD=±3.6%）；於另一實驗室對於濃度203 ppm標準氣體之測定值標準偏差為10.4 ppm（RSD=±5.1%）。相關之查核樣品、標準氣體樣品數據如表一所示。

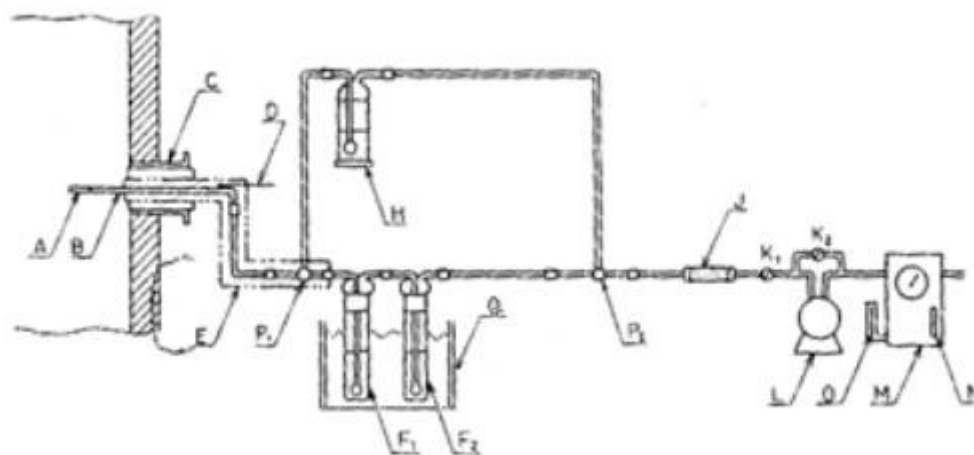
## 十一、參考資料

- (一) 日本規格協會，環境測定I，“排ガス中の塩化水素分析方法”，JIS-K0107，1995。
- (二) 中華民國國家標準CNS7055K9063，排氣中之氯化氫檢驗法，1992。
- (三) USEPA, Determination of Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources, 40 CFR, Part 60 APP.A, Method 6, 2000.

表一

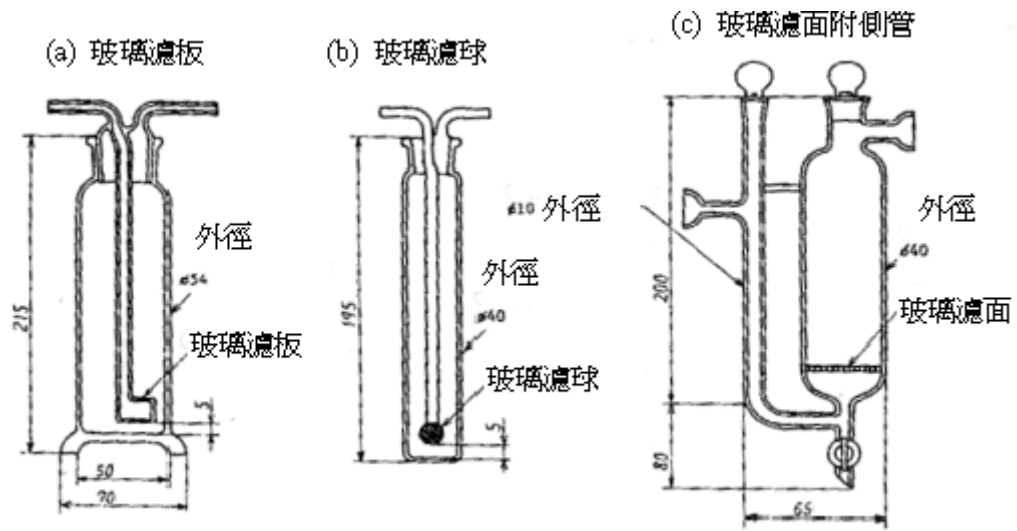
實驗室相關品管數據

	濃度	回收率±相對標準偏差 (%)	分析次數
查核樣品	20.0 ( $\mu\text{g/mL}$ )	100.5±3.0	9
	2.7 ( $\mu\text{g/mL}$ )	98.2±2.0	36
標準氣體	165.4 (ppm)	96.9±3.6	7
	203.0 (ppm)	96.0±5.1	57
	84.8 (ppm)	98.8±4.6	66
	43.0 (ppm)	95.2±6.7	21



圖一 氣體採樣裝置之圖例

- |  |  |
|--|--|
| A：過濾材料                                     | J：乾燥管                                  |
| B：採樣管                                      | K <sub>1</sub> , K <sub>2</sub> ：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 <sub>1</sub> , F <sub>2</sub> ：250 mL吸收瓶 | O：壓力計                                  |
| H：旁通管路清洗瓶內，裝50 mL 20%氫氧化鈉                  | P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub> ：三通活栓  |
| Q：冷卻槽                                      |  |



圖二 250 mL吸收瓶圖例