

排放管道中氨氣之檢測方法－靛酚法草案

NIEA A408.72A

一、方法概要

氣體樣品中之氨氣經硼酸吸收液吸收後，加入酚－亞硝五氰鐵化鈉（Phenol sodium pentacyanonitrosulferrate (III) dihydrate, $C_6H_5OH Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ ）及次氯酸鈉溶液，使其與銨根反應生成靛酚藍（Indophenol blue）以分光光度計於波長 640 nm 比色，定量氨氣濃度。

二、適用範圍

本方法適用於採氣量為 20 L，而排放管道中濃度在 1 ppm 以上之氨氣檢測。

三、干擾

下列物質在所述濃度下會造成分析干擾：

- (一) 硫化氫：排氣中濃度超過氨濃度者。
- (二) 胺類及二氧化硫：排氣中濃度在氨濃度之 10 倍以上。
- (三) 二氧化氮：排氣中濃度在氨濃度之 100 倍以上。

四、設備與材料

(一) 採樣與前處理設備

1. 全玻璃燒結之衝擊式氣體吸收瓶（Impinger）：使用兩個容積約 150 mL 至 250 mL（附刻度）之吸收瓶，分別內裝 50 mL 吸收液，採樣時必須串聯使用。
2. 氣體採樣裝置：採樣組裝圖例，如圖一，且需注意下列幾點：
 - (1) 採樣管使用不受排氣中成分腐蝕之材質，如玻璃、石英、不銹鋼及鐵氟龍等材質。
 - (2) 為了避免樣品氣體與塵粒混合，必須在採樣管的前端，加上玻璃棉等過濾材料。
 - (3) 採樣管線應加熱至 120°C 以上，防止水分凝結。
3. 氣體流率計：刻度可讀取採樣體積值至 0.01 L 之流率計，流率計可裝置溫度計及壓力計。
4. 溫度計：最小刻度可達 0.2°C。
5. 壓力計：最小刻度可達 2.5 mmHg。

6. 加熱部分之配管連結，須使用磨砂玻璃接頭或矽質橡膠管。
 7. 氣體採樣其他裝置（圖一）包括抽氣幫浦、三通活栓、吸收瓶、流量調整閥、通氣洗瓶等。
 8. 通氣洗瓶（如圖一中的 G），各裝入 50 mL 過氧化氫水溶液（1+9）。
- （二）氮氣置換裝置：採樣組裝如圖二，包括氣體流率計、抽氣幫浦、三通活栓、吸收瓶、流量調整閥等。
- （三）分光光度計：波長可設定於 640 nm。
- （四）天平：可精秤至 0.1 mg。
- （五）附蓋錐形瓶 300 mL 或適當體積。

五、試劑

- （一）試劑水：不含待測物之去離子水。
- （二）以下藥品均為試藥級(含)以上等級：
 1. 硼酸 (H_3BO_3)。
 2. 次氯酸鈉 (NaClO)。
 3. 過氧化氫 (H_2O_2)。
 4. 氫氧化鈉 (NaOH)。
 5. 酚 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$)。
 6. 亞硝五氰鐵化鈉 ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
 7. 澱粉。
 8. 硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。
 9. 無水碳酸鈉 (Na_2CO_3)。
 10. 碘酸鉀 (KIO_3)。
 11. 碘化鉀 (KI)。
 12. 硫酸 (H_2SO_4)。
 13. 醋酸 (CH_3COOH)。
 14. 磷酸氫二鈉 (Na_2HPO_4)。
 15. 硫酸銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)。
- （三）吸收液 A（硼酸溶液 0.5%，w/v）：稱取 5 g 硼酸溶於 1000 mL 試劑水中。

- (四) 吸收液 B (過氧化氫溶液, 3%) : 量取 30% 過氧化氫溶液 50 mL, 溶於試劑水, 並稀釋至 500 mL。存放於褐色瓶中, 並置於暗處冷藏。
- (五) 氫氧化鈉溶液 50%, w/v : 稱取 50 g 氫氧化鈉溶於試劑水中, 並稀釋至 100 mL (使用時配製)。
- (六) 酚-亞硝五氰鐵化鈉溶液: 稱取 5 g 酚與 25 mg 亞硝五氰鐵化鈉溶於 500 mL 試劑水中。此溶液貯於褐色瓶, 並存放於陰暗處, 保存期限為 1 個月。
- (七) 澱粉指示液: 稱取 0.4 g 的可溶性澱粉, 加入少量試劑水調成均勻糊狀, 將此糊狀物小心倒入 200 mL 沸水中, 繼續煮沸至澄清, 冷卻後置於有蓋的玻璃瓶內。
- (八) 0.05 N 硫代硫酸鈉溶液:
1. 稱取 13 g 硫代硫酸鈉及 0.2 g 無水碳酸鈉溶於試劑水中, 並稀釋至 1 L, 放置 1 天後再行標定。
 2. 標定: 將碘酸鉀在 120°C 至 140°C 乾燥 2 小時, 置於乾燥器中放冷後, 稱取 0.3567 g, 以試劑水溶解, 移至 200 mL 之量瓶, 以試劑水稀釋至標線。取其 20 mL 移至附蓋錐形瓶, 加 2 g 碘化鉀及 5 mL 硫酸 (1+5), 立即加蓋緩慢搖動混合, 於黑暗處放置 5 分鐘後, 加試劑水 100 mL, 以此硫代硫酸鈉溶液滴定所游離之碘。滴定至溶液之黃色變淡後, 加澱粉溶液 1 mL 作為指示劑, 繼續滴定至碘澱粉之藍色消失為止。另以同一條件進行空白試驗修正此硫代硫酸鈉溶液消耗量, 然後依計算式 (1) 算出其對 0.05 N 之濃度係數。

$$f = a \times \frac{b}{1000} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{X \times 0.001783} \quad \text{計算式 (1)}$$

f : 0.05N 硫代硫酸鈉溶液之濃度係數

a : 碘酸鉀稱取量 (g)

b : 碘酸鉀純度 (%)

X : 0.05N 硫代硫酸鈉溶液滴定體積量 (mL)

0.001783 : 0.05N 硫代硫酸鈉溶液 1 mL 之碘酸鉀相當量 (g)

(九) 次氯酸鈉溶液 (Sodium hypochlorite solution) :

1. 取次氯酸鈉水溶液 (NaOCl 有效氯含量 3% 至 10%) 60/N

mL (N 有效氯%)、磷酸氫二鈉 35.8 g 及氫氧化鈉 10 g 溶於試劑水中，並稀釋至 1 L。此溶液須於使用時配製之，並需每次標定有效氯含量。

2. 標定：取 V mL (通常是 10 mL) 的次氯酸鈉溶液，置於 200 mL 之定量瓶，加試劑水稀釋至標線。再取 10 mL 的上述溶液置於 300 mL 的有蓋錐形瓶中，加入試劑水使其接近 100 mL 後，加入 1 g 至 2 g 碘化鉀和 6 mL 醋酸 (1+1)，並立刻加蓋使其充分混合後，置於暗處靜置 5 分鐘，再以 0.05N 硫代硫酸鈉溶液滴定，當滴定至溶液顏色褪為極淡的黃色時，加 2 mL 澱粉指示劑，並繼續滴定至澱粉的藍色消失。另外，取 V mL 試劑水做空白試驗並依相同方法測出滴定值。

$$N = a \times f \times \frac{200}{10} \times \frac{1}{V} \times 0.001773 \times 100 \quad \text{計算式 (2)}$$

N：有效氯含量 (%)

a：滴定所耗用 0.05N 硫代硫酸鈉溶液之體積 (mL)

f：0.05N 硫代硫酸鈉溶液之濃度係數

V：次氯酸鈉溶液之體積 (mL)

0.001773：與 0.05N 硫代硫酸鈉溶液相當之氯的重量 (g)

(十) 標準溶液配製：

1. 儲備標準溶液：精確稱取經 130°C 烘乾後之試硫酸銨 0.295 g 溶於試劑水中，並稀釋至 1000 mL；或購置經濃度確認並附保存期限說明之市售儲備標準溶液。(註 1)
2. 工作標準溶液：取儲備標準溶液 5.0 mL 置於 500 mL 定量瓶內，並使用吸收液 A 稀釋至標線。此標準溶液 1 mL 之當量相當於 0.001 mL 的 NH₃ (0°C, 760 mmHg)。且放置於 4°C ± 2°C 冷藏，可保存 1 個月。

六、採樣與保存

(一) 樣品採樣

1. 依下列步驟進行採樣：

(1) 選擇排放管道排氣中氣體流速穩定之位置作為採樣點，採樣管需插入排放管道橫截面 1/3 至 1/2 位置，或距離排放管道內壁 1 公尺以上，以採集到具代表性氣體。

- (2) 準備 2 個吸收瓶，各裝入 50 mL 吸收液 A 並適當冰浴，連結氣體採樣裝置，如圖一所示。
 - (3) 將三通活栓轉至旁路 (Bypass)，並調整抽氣流率為 1 L/min 至 2 L/min。
 - (4) 採樣開始前，進行測漏後才準備開始採氣。
 - (5) 打開活栓的同時讀取流率計之數值，並記錄之。
 - (6) 記錄大氣壓力、氣體溫度及流率計錶壓。
 - (7) 建議採氣量為 20 L，可視排氣中含氨濃度適當增減。
 - (8) 採樣結束後關掉三通活栓，並同時讀取流率計之數值，記錄之。
2. 若採樣之排放管道中含三、干擾中敘述之濃度以上的酸性氣體，會影響採樣後之測定結果，則依下列步驟進行採樣：
- (1) 準備 2 個吸收瓶，各裝入 50 mL 吸收液 B。
 - (2) 依六、(一)、1. (1) 至 (8) 步驟操作。

(二) 樣品保存

採氣後之吸收液移置 PE 瓶，若依六、(一) 1. 的步驟進行採樣則以吸收液 A 淋洗吸收瓶，如依六、(一) 2. 的步驟進行採樣則以吸收液 B 淋洗吸收瓶，並將其洗液併入 PE 瓶，冷藏在 5°C 以下保存。

七、 步驟

(一) 分析用檢液之配製

1. 將 PE 瓶內吸收液移至 250 mL 量瓶，以吸收液 A 清洗 PE 瓶，洗液併入量瓶，最後定量至標線，此即分析用檢液。
2. 若依六、(一) 2. 執行採得之樣品，則依下述步驟配製其檢液：
 - (1) 組裝如圖二吸收液中氨之分離裝置。
 - (2) 將 PE 瓶內吸收液移至如圖二之 B 瓶。
 - (3) 除氨洗瓶中加入 50 mL 2N 硫酸溶液，如圖二之 A 瓶，啟動抽氣機，抽氣流率約 2 L/min，同時利用三通活栓加入 8N NaOH 溶液 5 mL，以調整圖二 B 瓶中 pH 值至 13 以上 (註 2)，使樣品中之氨氣吸收至硼酸溶液 (吸收液 A) 中 (如圖二 C 瓶)，轉換時間約 150 分鐘。
 - (4) 採集樣品後之吸收瓶 (如圖二 C 瓶)，將其內溶液移至 250

mL 量瓶內，以吸收液 A 洗淨吸收瓶，洗液一併移入量瓶，又以吸收液 A 稀釋至標線，此即分析用檢液。

(二) 檢量線製備

1. 分別取 2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL 及 10.0 mL 或一系列適當濃度的工作標準溶液置於附栓試管中，並以吸收液 A 定量至 10.0 mL。
2. 分別加入 5.0 mL 酚—亞硝五氰鐵化鈉溶液，充分混合後，再分別加入 5.0 mL 次氯酸鈉溶液，蓋緊，小心地倒轉混合均勻。
3. 保溫在 25°C 至 30°C 間，至少放置 60 分鐘以上。
4. 量取吸收液 10.0 mL，依七、(二) 2. 至 3. 之步驟操作後即為對照液，於 640 nm 測定吸光度，繪製氨之標準檢量線。
5. 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) 樣品分析

1. 分取分析用檢液適當體積，置於有蓋試管中。
2. 依七、(二) 2. 至 3. 之步驟操作，讀取波長 640 nm 時之吸光度，由檢量線求出氨氣之含量。

八、結果處理

依計算式 (3) 及計算式 (4) 可計算出標準狀態時 (0°C, 760 mmHg) 樣品氣體中氨之濃度。

$$C = \frac{\frac{A \times 250}{V}}{X \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \times \frac{273}{273 + t}} \times 1000 \quad \text{計算式 (3)}$$

$$C' = C \times \frac{17}{22.4} \quad \text{計算式 (4)}$$

C : 氨之濃度 (ppm)

C' : 氨之濃度 (mg/Nm³)

A : 由檢量線求得之氨含量 (mL)

V : 檢液分取量 (mL)

X：氣體採樣量 (L)

P_a：大氣壓 (mmHg)

P_m：氣體流率計所顯示之錶壓 (mmHg)

P_v：氣體溫度 t °C 時之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

t：氣體流率計所顯示氣體之溫度 (°C)

使用乾式氣體流率計時：

如已將氣體乾燥並採用乾式氣體流率計者，計算式 (3) 中之 P_v 項可以忽略，且 X 為吸收後氣體量。

九、品質管制

- (一) 檢量線：檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線查核：每批次或每 10 個樣品及分析結束時，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。
- (三) 現場空白樣品：同一採樣現場，每批次或每 10 個樣品應有 1 個以上現場空白樣品，其分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品中應執行一個重複分析，計算其相對差異百分比。
- (五) 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 85% 至 115% 範圍內。
- (六) 後瓶吸收液中待測物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限或不得大於前瓶之十分之一；後瓶吸收液中待測物濃度測值大於 2 倍方法偵測極限，並小於前瓶之十分之一時，需加總前後瓶吸收液中待測物含量。

十、精密度與準確度

單一實驗室以本方法進行精密度與準確度之測定，所得結果如表所示。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，固定污染源空氣污染物標準檢驗方法之研究及建議(一)，EPA-81-E3S1-09-01，中華民國 81 年。
- (二) 日本規格協定，排ガス中のアンモニア分析方法，JIS K0099，2004。

註 1：硫酸銨可以經 105°C 烘乾後之氯化銨 0.239 g 代替之。

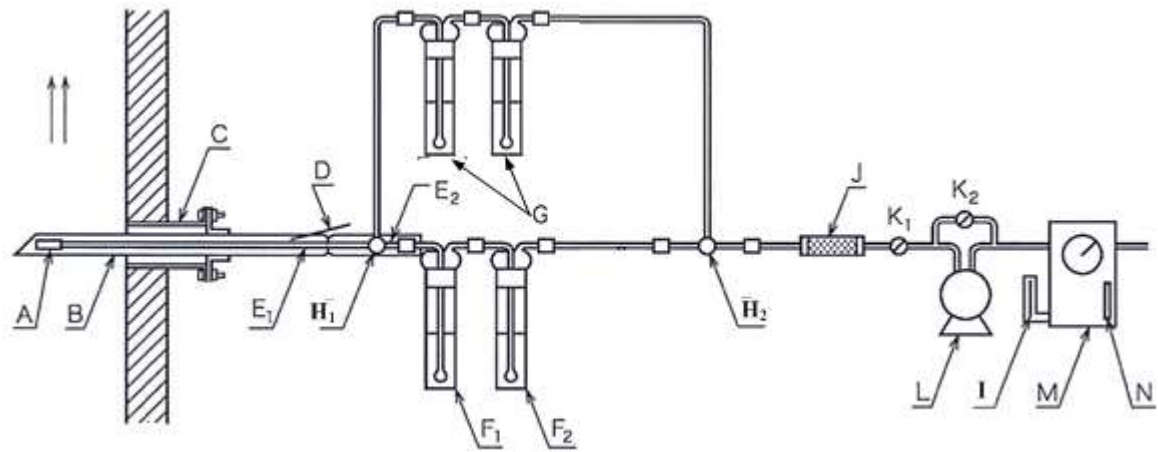
註 2：pH 值對氨回收率有影響，故如圖二 B 瓶 pH 值應維持在 13 以上。

表 單一實驗室準確度與精密度測試

品管項目	樣品濃度 ^a	添加濃度 ^a	相對差異百分比± 標準偏差 (%)	回收率±標準 偏差 (%)	分析次數
重複分析	50.5*	-	3.0±2.6	-	66
添加標準品	50.5*	5.0	-	97.6±4.6	28
查核樣品	0.8	-	-	100.0±4.5	21

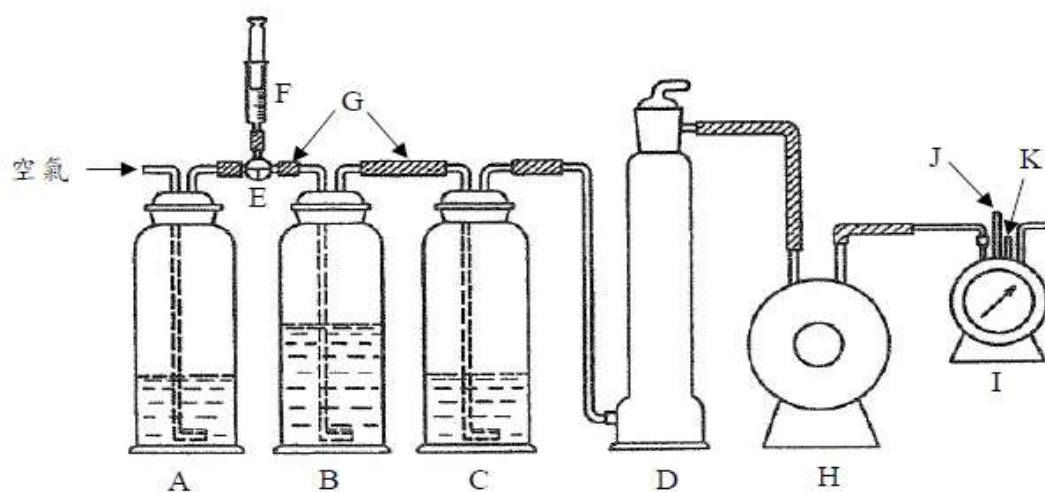
^a：單位為 $\mu\text{L NH}_3/\text{mL}$

*：此樣品濃度單位為 ppm



A：過濾材質	F ₂ ：後段吸收瓶 (容量 50 mL)	L：採樣泵
B：採樣管	G：通氣洗瓶 (容量 50 mL)	M：氣體流率計 (每迴轉 1L)
C：採樣口	H ₁ , H ₂ ：氣體通道之三通活栓	N：溫度計
D：溫度計	I：壓力計	O：玻璃過濾器
E ₁ , E ₂ ：加熱器	J：乾燥管	
F ₁ ：前段吸收瓶 (容量 50 mL)	K ₁ , K ₂ ：調整流量用活栓	

圖一 煙道排氣中氨氣之採樣裝置圖例



A：除氨之洗瓶（內裝 2N 硫酸溶液 50 mL）	G：矽橡膠管
B：吸收瓶（抽氣後之溶液約 120 mL）	H：抽氣機
C：氨吸收瓶（硼酸溶液（0.5%，w/v）50 mL）	I：氣體流率計
D：乾燥塔（矽膠顆粒）	J：溫度計
E：四氟乙烯之三通活栓	K：壓力計
F：塑膠注射器（氫氧化鈉溶液（8N）5 mL）	

圖二 吸收液中氨氣之分離裝置圖例