

空氣中氨氣檢測方法—靛酚／分光光度法

中華民國99年9月16日環署檢字第0990084436號公告

自中華民國99年12月15日起實施

NIEA A426.72B

一、方法概要

大氣及周界空氣中的氨氣經稀硫酸溶液吸收後，形成硫酸銨溶液，與酚及次氯酸鈉鹼溶液（Alkaline-sodium hypochlorite）反應生成靛酚（Indophenol），並以亞硝醯鐵氰化鈉溶液（Sodium nitroprusside）作為催化劑以加速呈色。使用分光光度計於波長 630 nm 處測定，定量樣品中氨氣濃度。

二、適用範圍

本方法適用檢測大氣及周界空氣中氨氣，若採樣體積為 120 L 時，本方法偵測極限為 7.1 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。

三、干擾

- （一）懸浮微粒上之銨化合物若不先用預過濾方式除去，將被檢測出。
- （二）預過濾器會濾除部份氣態氨，如果不使用預過濾器，本分析法將測出氣態氨與粒狀物質之銨化合物。在高濕度下，酸性氣體會在預過濾器上促進反應造成氨氣之損失。在高濕度下，如果沒有酸性氣體存在，短時間的採樣，僅會有少量氨氣損失。預過濾器必須避免被雨淋濕。
- （三）當亞鐵、亞鉻和亞錳離子存在之含量達到毫克量時，會因沈澱，而產生正偏差。銅離子之遮光效應甚鉅，易造成負偏差。加入乙二胺四乙酸（Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA）可以防止這些干擾。亞硝酸鹽和亞硫酸鹽含量超過 100 倍時也會造成干擾。根據以溶液進行測試的結果顯示，甲醛會造成負偏差，當甲醛存在濃度為 0.003 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，負偏差將達到 50%。樣品中干擾之粒狀物質可用過濾方式去除。

四、設備及材料

- （一）採樣泵：流率範圍為 0.5 至 5 L/min 。
- （二）流量測定裝置：經校正之流量計，流率可控制於 1 至 2 L/min 間。
- （三）吸收瓶：流率可控制於 1 至 2 L/min 之多孔微泡式吸收瓶、小型吸收器或其他氣體吸收瓶，吸收液容量為 10 mL 以上。

- (四) 預過濾器固定支座：使用一寬面鐵氟龍，聚碳酸酯或其他類似之過濾器固定座，安裝在吸收瓶前端；若某些金屬或塑膠製品確知其不會吸收氨氣者，亦可以使用。
- (五) 預過濾器：不含有機物之玻璃纖維濾紙，用來捕集空氣中懸浮微粒，濾紙使用前要用蒸餾水洗淨，並乾燥之。
- (六) 分光光度計：波長可設定於 630 nm。
- (七) 玻璃器皿：必須使用褐色玻璃器皿或容器進行分析工作。此玻璃器皿用 1.2 N HCl 沖洗後，再用試劑水沖洗乾淨。
- (八) 溫度計：最小刻度可達 0.5 °C。
- (九) 氣壓計：最小刻度可達 2.5 mmHg (0.1 inHg)。

五、試劑

- (一) 所有化學藥品或試劑須為試藥級或同級品。
- (二) 試劑水：比電阻值 $\geq 16\text{M}\Omega\text{-cm}$ 且不含氨者。
- (三) 吸收液 (0.1 N 硫酸)：以試劑水稀釋 3.0 mL 濃硫酸至 1 L，配製成 0.1 N 硫酸。
- (四) 亞硝鹽鐵氰化鈉溶液：溶解 2 g 亞硝鹽鐵氰化鈉於 100 mL 試劑水中，此溶液置於 4 ± 2 °C 之冰箱中可以保存二個月。
- (五) 6.75 N 氫氧化鈉溶液：溶解 270 g NaOH 於約 1 L 試劑水中，煮沸到剩下 600 mL，以去除試劑水中之氨。冷卻之後再加試劑水到 1 L。用聚乙烯瓶貯存。（注意：此溶液極具腐蝕性，避免與皮膚或眼睛接觸）。
- (六) 次氯酸鈉溶液：約 5 % 次氯酸鈉用試劑水稀釋成 0.1 N (3.7 %) 溶液，稀釋前應先標定次氯酸鈉濃度(註1)。此溶液置於 4 ± 2 °C 之冰箱中可保存二個月。
- (七) 甲醇。
- (八) 酚溶液，45% v/v：將裝有酚之瓶子浸入 60°C 水浴中，使酚塊溶化。取 45 mL (50 g) 倒入 100 mL 經溫熱之量瓶內，再加入甲醇直到標線為止；或購買市售之酚溶液以適當方式稀釋。此溶

液在 4 ± 2 °C 之冰箱中可保存二個月。

- (九) 緩衝液：溶解 50 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 74 mL 6.75 N NaOH 於 1L 試劑水中。
- (十) 次氯酸鹽溶液：混合 30 mL 0.1 N 次氯酸鈉溶液與 30 mL 6.75 N 之 NaOH 溶液，加試劑水稀釋到 100 mL，使用前配製。
- (十一) 酚工作溶液：混合 20 mL 45% 酚溶液與 1 mL 2% 亞硝鹽鐵氰化鈉溶液，用試劑水稀釋到 100 mL。使用時，每 4 個小時需重新配製。
- (十二) 氨儲備標準溶液：溶解 3.18 g NH_4Cl 或 3.88 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 於 1 L 試劑水中（1 mL 相當於 1 mg NH_3 ），並加入一滴 CHCl_3 。此溶液置於 4 ± 2 °C 之冷藏條件下可儲存六個月。
- (十三) 氨標準溶液：於量瓶內用吸收液稀釋 10 mL 氨儲備標準溶液至 1 L（1 mL 相當於 10 μg NH_3 ）。使用前配製之。
- (十四) 玻璃器皿清洗液：用試劑水稀釋 10 mL 之濃鹽酸（12 M）至 100 mL（濃度約 1.2 N）。

六、採樣與保存

(一) 樣品採集

1. 依序連接氣體採集裝置：預過濾器、固定支座、吸收瓶、除濕瓶及採樣泵，如圖一所示。
2. 分別量取 0.1 N 硫酸吸收液 10 mL，置於串聯之吸收瓶中。
3. 啟動採樣泵，調整其流率在 1至2 L/min 之間。
4. 採樣時間通常為一小時，可視大氣中氨氣濃度進行調整。
5. 記錄樣品採集之時間、流率、氣溫及大氣壓力。
6. 採樣結束後，蓋好吸收瓶，串聯之吸收瓶吸收液樣品應分別回收。

(二) 樣品保存：樣品須保存於 4 ± 2 °C 中，保存期限為 14 天。

七、步驟

(一) 檢量線製備

1. 分別精取 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 及 3.0 mL 或至少五種不同體積之氨標準溶液至 25 mL 之量瓶中，並添加適當吸收液至總體積為 10 mL。
2. 取 10 mL 吸收液至 25 mL 之量瓶中作為試劑空白。
3. 於室溫下，加入 2 mL 緩衝液及 5 mL 酚工作溶液，混合之，以試劑水加到約 22 mL，再加入 2.5 mL 次氯酸鹽溶液並迅速混合，再以試劑水定容到 25 mL。
4. 於室溫暗處下靜置30 分鐘呈色。
5. 以試劑空白為對照液，在 630 nm 波長下測定其吸光值。
6. 以標準液吸光值為縱座標，濃度為橫座標，繪出檢量線。
7. 檢量線確認：檢量線製備完成後，以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準溶液進行確認分析，其分析結果相對誤差值應在 ±15% 以內。

(二) 樣品分析

1. 將前後兩吸收液樣品分別移入 25 mL 量瓶中，以適量之試劑水洗淨樣品瓶，洗液一併移入量瓶。
2. 依七、(一) 3 至 5 步驟分析，並由檢量線求出氨氣之含量。
3. 若預估樣品濃度會超過檢量線時，可用吸收液做適當的稀釋，再進行分析。

八、結果處理

由檢量線求得氨濃度，依下式計算空氣中氨之濃度：

$$C_1 = \frac{W}{V_m}$$

$$C_2 = \frac{W}{V_N}$$

其中：

$$C_1 = \text{大氣中氨之濃度，} \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{NH}_3$$

C_2 = 周界空氣中氨之濃度， $\mu\text{g}/\text{Nm}^3 \cdot \text{NH}_3$

W = 由檢量線所得 25 mL 樣品中 NH_3 之重量， μg

$V_N = 0^\circ\text{C}$ ，760 mmHg 下之總採氣量， Nm^3

$$V_m = \frac{(T)(Q)}{1000}$$

$$V_N = V_m \times \frac{Pa}{760} \times \frac{273}{273 + Ta}$$

Q = 採樣流率 (L/min)

T = 採樣時間 (min)

Pa = 採樣點之大氣壓 (mmHg)

Ta = 採樣點之氣溫 ($^\circ\text{C}$)

九、品質管制

- (一) 檢量線之線性相關係數r值應大於或等於0.995。
- (二) 檢量線查核：每10個樣品或每批次分析結束時，以檢量線查核標準溶液進行檢量線查核，其標準溶液相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (三) 現場空白：同一採樣場所，每批次或每 10 件樣品至少執行一次現場空白分析，空白分析值應小於方法偵測極限之二倍。
- (四) 重複分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次重複分析，其差異百分比應在其 15% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應在 70 至 130% 範圍內。
- (六) 添加標準品分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次添加標準品分析，其回收率應在 70 至 130% 範圍內(註2)。
- (七) 串聯之後段吸收液樣品達可定量之濃度時，其濃度值應小於前吸收液樣品濃度之10%。

十、精密度與準確度

單一實驗室於甲、乙及丙三家電子廠區外，以 1.5 L/min 之採樣

速率，採得總體積 92.5 L 之樣品中添加濃度為 20 $\mu\text{g}/25\text{ mL}$ 標準溶液後再進行分析，而實際樣品中氨之檢測濃度皆低於方法偵測極限，樣品添加之分析結果如表一。

十一、參考資料

(一) 行政院環境保護署，「空氣污染物檢測方法建立與驗證—空氣中氨及氣標準檢驗方法之驗證」，EPA-85-3305-09-02，中華民國85年6月。

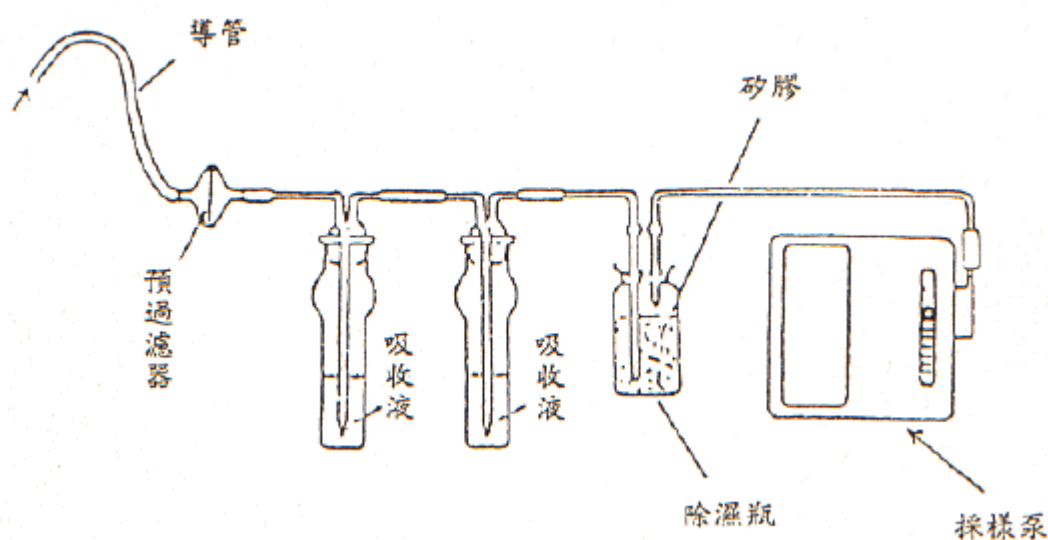
(二) American Public Health Association，Method 401，"Determination of Ammonia in the Atmosphere (Indophenol method)"，3rd edition，379，1989.

註1：標定方法可參考本署「排放管道中氨氣之檢測方法—靛酚法」(NIEA A408) 方法

註2：樣品如採全量分析，可不必執行九、品質管制(六)添加標準品分析之規定。

表一 單一實驗室於真實樣品中添加分析結果

採樣廠區	真實樣品中添加濃度 (μ g/25mL)	真實樣品添加檢測平均濃度 (μ g/25mL)	標準偏差 (μ g/25mL)	平均回收率 \pm 標準偏差 (%)	相對標準偏差 (%)	樣品數
甲	20	19.2	0.52	96.2 \pm 2.6	2.7	3
乙	20	19.2	0.39	95.8 \pm 2.0	2.0	3
丙	20	19.2	1.03	95.8 \pm 5.2	5.4	3



圖一 採樣裝置圖