

排放管道中氨氣之檢測方法－靛酚法

中華民國94年11月30日環署檢字第0940097070號公告
自公告日起實施
NIEAA408.71A

一、方法概要

氣體試樣中之氨氣經吸收液吸收後，加入酚－亞硝醯鐵氰化鈉溶液 { Phenolsodiumnitroprusside, $C_6H_5OH-Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ } 及次氯酸鈉溶液，使其與銨根反應生成靛酚藍 (Indophenolblue) 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

- (一) 氣體試樣吸收瓶及採樣裝置：如圖一。所示。
- (二) 氨氣置換裝置：如圖二。所示。
- (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、試劑

- (一) 試劑水：本法所用之試劑水均為去氨蒸餾水。

- (二) 吸收液 A (硼酸溶液 0.5 % , w/v) : 秤取 5g 硼酸(H_3BO_3)溶於1000 mL 試劑水中。
- (三) 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 。存入褐色瓶中, 並於暗處冷藏。
- (四) 氫氧化鈉溶液 50 % , w/v : 秤取50g 氫氧化鈉溶於試劑水中, 並稀釋至 100 mL (使用時配製)。
- (五) 酚—亞硝醯鐵氰化鈉溶液 : 秤取5 g 酚(Phenol)與 25 mg 亞硝醯鐵氰化鈉($Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$)溶於 500 mL 試劑水中。此溶液貯於褐色瓶, 並存放於冷暗處, 貯存期限為一個月。
- (六) 澱粉指示液 : 秤取 0.4g 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, 冷卻後置於有蓋之玻璃瓶。
- (七) 0.05N 硫代硫酸鈉溶液 : 秤取13g 硫代硫酸鈉5 水合物及0.2g 無水碳酸鈉溶於試劑水中, 並稀釋至 1L , 放置一天後再行標定。標定 : 將碘酸鉀在120 ~140°C 乾燥 2 小時, 置於乾燥器中放冷後, 秤取 0.3567g , 以試劑水溶解, 移至 200 mL 之量瓶, 加試劑水稀釋至標線。取其 20 mL 移至附栓錐形瓶(300 mL), 加2 g 碘化鉀及 5 mL 硫酸(1 + 5), 立即加栓緩慢搖動混合, 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。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, 然後依下式算出其對 0.05N 之濃度係數。

$$f = a \times \frac{b}{1000} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{X \times 0.001783}$$

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)

(八) 次氯酸鈉溶液 (Sodiumhypochloritesolution) : 取次氯酸鈉水溶液 (NaOCl 有效氯含量 3 ~ 10 %) 60/NmL (N = 有效氯 %)、磷酸氫二鈉 (Na₂HPO₄) 35.8g 及氫氧化鈉 10g 溶於試劑水中，並稀釋至 1L。此溶液須於使用時配製之，並需每次標定有效氯含量。標走方法為取 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 的上述溶液至 300 mL 的有栓錐形瓶中，加試劑水使之接近 100 mL，加 1 ~ 2 g 碘化鉀和 6 mL 醋酸 (1 + 1)，立刻加蓋振搖充分混合後，於黑暗處靜置 5 分鐘，再以 0.05N 硫代硫酸鈉溶液滴定，當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 vmL 試劑水做空白試驗並依相同方法測出滴定。

$$N = a \times f \times \frac{200}{10} \times \frac{1}{V} \times 0.001773 \times 100$$

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)

(九) 氨儲備溶液 : 精確秤取經 130°C 烘乾後之硫酸銨 0.295g 溶於試劑水，並稀釋至 1000 mL。(註)

註 : 硫酸銨可以經 105°C 烘乾後之氯化銨 0.239g 代替之。

(十) 氨標準溶液 : 精取氨儲備溶液 5.0 mL 置於 500 mL 量瓶，使用吸收液 A 稀釋至標線。此標準溶液 1 mL 之當量等於 0.001 mL NH₃ (0°C，760 mmHg)

六、採樣與保存

(一) 採集試樣氣體

1. 連結氣體採集裝置，如圖一所示。

2. 採集管及導管宜使用不受排氣中之氨及共存成分侵蝕之材料，如玻璃管、不銹鋼管、石英管、鐵氟龍管等。

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(如玻璃綿)。
4. 若有水分可能凝縮於配管內，採樣管至吸收瓶間之管路均須加熱至 120°C 以上。
5. 加熱部分之配管連結，須使用磨砂玻璃接頭或矽質橡膠管。
6. 在通氣洗瓶(如圖一中的N)，各裝入50 mL 過氧化氫水溶液(1 + 9)。
7. 酸性化合物，例如HCl、SO_x、NO_x 等會影響採樣後之測定結果，故需進行氨之分離(如圖二)，視酸氣有無進行下列採樣步驟：

(1) 無酸性排氣

- a. 準備 2 個吸收瓶，各裝入 50 mL 吸收液 A。
- b. 連接採氣裝置如圖一。
- c. 將三通活栓轉至旁路(bypass)，並調整抽氣流率為 1 ~ 2L/min。
- d. 採樣開始前，進行測漏後才準備開始採氣。
- e. 手握三通活栓，眼觀流量計，於打開活栓的同時讀取流量計之數值，並記錄之。
- f. 記錄大氣壓力、氣體溫度及流量計錶壓。
- g. 採集量視排氣中含氨濃度適當增減。
- h. 採樣結束後關掉三通活栓，並同時讀取流量計之數值，記錄之。

(2) 酸性排氣

- a. 準備 2 個吸收瓶，各裝入 50 mL 吸收液 B。
- b. 依六、(一)、 7.、(1)、 a. ~ h. 步驟操作。

(二) 樣品保存

採氣後之吸收液移置PE 瓶，以吸收液A 或B 洗吸收瓶洗液併入PE 瓶，冷藏在 5°C 以下，儘速送回實驗室分析。

七、步驟

(一) 分析用檢液之配製

1. 無酸性排氣干擾時將 PE 瓶內吸收液移置 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. 有酸性排氣干擾時
 - (1) 組裝如圖二吸收液中氨之分離裝置。
 - (2) 將 PE 瓶內吸收液移置如圖二之 B 瓶。
 - (3) 通入空氣利用除氨洗瓶，如圖二之 A 瓶，抽氣流率約 2L/min 去除空氣中氨氣，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 至 13 以上，使氨試樣氣體吸收至硼酸溶液中(如圖二 C 瓶)，轉換時間約 150 分鐘。
 - (4) 採集試樣後之吸收瓶(如圖二 C 瓶)，將其內容液移至 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) 檢量線之製作

1. 分別精取 2.0、4.0、6.0、8.0、及 10.0 mL 氨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 mL 酚一亞硝醯鐵氰化鈉溶液，充分振搖後，分別加入 5 mL 次氯酸鈉溶液，栓緊，小心地倒轉混合均勻。
3. 保溫在 25 ~ 30°C 下，放置 60 分鐘。
4. 量取吸收液 10.0 mL，依七、(二)、2. ~ 3. 之步驟操作後即為對照液，於 640nm 測定吸光度，繪製氨之標準檢量線。

(三) 分析操作步驟

1. 分取分析用檢液適當體積，置於有栓試管中。
2. 依七、(二)、2. ~ 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。

(四) 空白試驗

精取 10.0 mL 吸收液，依七、(二) 2. ~ 3. 之步驟作空白試驗。

八、結果處理

依下式可計算出標準狀況時(0°C ， 760 mmHg) 試樣氣體中氨之濃度。

$$C = \frac{\frac{A \times 250}{V}}{X \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \times \frac{273}{273 + t}} \times 1000$$

$$C' = C \times \frac{17}{22.4}$$

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)

九、品質管制

(一) PH 值對氨回收率有影響，故如圖二B 瓶之PH 應維持在 13 以上。

(二) 檢量線：檢量線之相關係數應大於或等於0.995 。

(三) 空白分析：每10 個或每一批次之樣品至少執行一個樣品空白分析，空白分析應小於方法偵測極限之二倍 。

(四) 查核樣品分析：每10個或每一批次之樣品至少執行一個查核樣品分析，並求其回收率。回收率應涵括於 85 ~ 115 %範圍內。

十、精密度及準確度

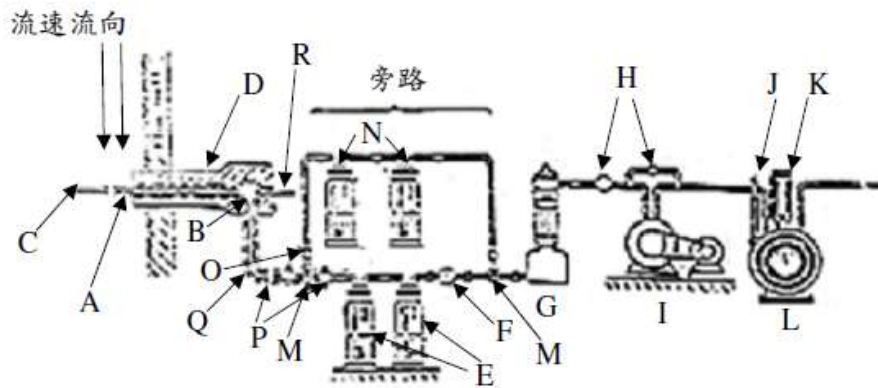
某單一實驗室以本方法進行精密度與準確度之測定，所得結果如下表所示(僅供參考)：

品管項目	樣品濃度 ($\mu\text{L NH}_3/\text{mL}$)	添加濃度 ($\mu\text{g NH}_3/\text{mL}$)	相對差異百分比 \pm 標準偏差 (%)	回收率 \pm 標準 偏差 (%)	分析次 數
重複分析	50.5*	-	3.0 \pm 2.6	-	66
添加標準品	50.5*	5.0	-	97.6 \pm 4.6	28
查核樣品	0.8	-	-	100.0 \pm 4.5	21

*：此樣品濃度單位為 ppm 資料來源：環保署檢驗所八十一年氨檢測能力養成計畫報告。

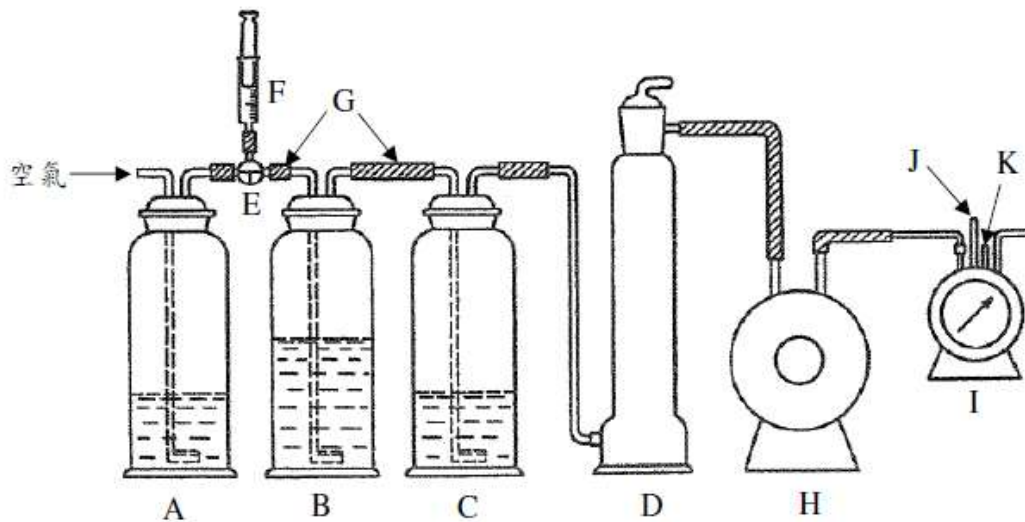
十一、參考資料

- (一) 日本規格協定，1983，JISK0099，排氣中氨之分析方法。
- (二) 工業技術研究院化學工業研究所，1993，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-E3S 1-09-01。
- (三) 1982, 中華民國國家標準 CNS9186K9099, 排氣中氨之檢驗法。



- | | |
|----------------------------|-----------------|
| A：採樣管（長 1000 m 至 2000 m） | J：溫度計 |
| B：接頭 | K：壓力計 |
| C：過濾材質（如玻璃棉） | L：氣體流率計（每回轉 1L） |
| D：絕緣物質 | M：三通活栓 |
| E：吸收瓶（內容量 150 mL 至 250 mL） | N：通氣洗瓶（同 E） |
| F：玻璃過濾器 | O：矽橡膠管 |
| G：氣體乾燥塔（內裝有矽膠顆粒） | P：球面結合 |
| H：流量調節活栓 | Q：加熱器 |
| I：真空泵（0.5 L/min 至 5 L/min） | R：溫度計 |

圖一 煙道排氣中氨氣之採樣裝置



- A：除氮之洗瓶（內裝 2N 硫酸溶液 50 mL）
- B：吸收瓶（抽樣後之溶液約 120 mL）
- C：氮吸收瓶（硼酸溶液（0.5%，w/v）50 mL）
- D：乾燥塔（矽膠顆粒）
- E：四氯乙烯之三通活栓
- F：塑膠注射器（氫氧化鈉溶液（8N）5 mL）
- G：矽橡膠管
- H：抽氣機
- I：氣體流率計
- J：溫度計
- K：壓力計

圖二 吸收液中氮氣之分離裝置