



# 排放管道中總氮氧化物檢驗法－酚二磺酸比色法

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  
NIEA A407.71A



## 一、方法概要

氣體試樣中之氮氧化物( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )經吸收液吸收後，被氧化形成硝酸根離子，使其再與酚二磺酸(Phenoldisulfonicacid)反應呈黃色，可用分光光度計於405nm比色定量之<sup>(1)-(4)</sup>

## 二、適用範圍

本法適用於排放管道中氮氧化物之濃度在10 ~ 200 ppm範圍之偵測。濃度高於200 ppm時，應經適當稀釋後再行測定。

## 三、干擾

- (一) 無機硝酸鹽、亞硝酸鹽或有機氮化物的存在會使分析結果產生正誤差。
- (二) 二氧化硫濃度在7000ppm以上時，會使分析結果產生負誤差。
- (三) 氯鹽濃度及其他鹵素化合物的存在會使分析結果產生負誤差。氯離子含量在3 mg以上時，可先以硝酸銀將其含量降低至0.1 mg。

## 四、設備

- (一) 氣體試樣採集瓶：容量為1L附有磨砂口之三通活栓，其材質為硼矽玻璃，示例如圖一。該瓶之容量以水充滿法校正，準確至 $\pm 1 \text{ mL}$ 後才能使用。
- (二) 氣體採集裝置，詳見圖二。
- (三) 分光光度計：使用波長405nm。

## 五、試劑

- (一) 過氧化氫水溶液30%：試藥級。過氧化氫水溶液之標定：量取約5 mL蒸餾水置於稱量瓶，精確稱重，再加入約1 mL之過氧化氫後，再精確稱重，將其移置於100 mL量瓶並用蒸餾水稀釋至標線。分取此液20 mL，加入20 mL硫酸(1 + 15)，使用0.1N高錳酸鉀溶液滴定，其粉紅色可持續30秒而不消失即達滴定終點。1 mL 0.1N  $\text{KMnO}_4$ 之當量等於0.001701 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。
- (二) 吸收液：約800 mL蒸餾水置於1L之量瓶，加入3 mL濃硫酸混合均勻，再加入10 mL 30%過氧化氫溶液，並稀釋至標線。此吸收液貯於褐色瓶，存放於冷暗處，貯存期限為一個月。
- (三) 氨水：比重0.90濃氨水。
- (四) 酚二磺酸溶液(Phenoldisulfonicacidreagent)：稱取25g酚(Phenol)加入150 mL濃硫酸中，於水浴上加熱溶解。冷卻後緩緩加入75 mL發煙硫酸(15%  $\text{SO}_3$ )，而後在水浴

100°C 加熱 2 小時。冷卻後貯存於褐色瓶內，本溶液應為無色，如變為黃色時則不可使用。

- (五) 硝酸鉀貯備溶液：精確秤取經 105 ~ 110 °C 烘乾 2 小時之硝酸鉀 (Potassiumnitrate ,  $\text{KNO}_3$ ) 0.451 g，溶於蒸餾水，並稀釋至 1000 mL。此貯備液 1 mL 之當量等於 0.1 mL  $\text{NO}_2$  (0°C, 760 mmHg)。
- (六) 硝酸鉀標準溶液：精確量取硝酸鉀貯備溶液 10.0 mL 置於 100 mL 量瓶，使用蒸餾水稀釋至標線。此標準溶液 1 mL 之當量等於 0.01 mL  $\text{NO}_2$ (0°C, 760 mmHg)。
- (七) 氫氧化鈉溶液：秤取 42 g 氫氧化鈉 (NaOH)溶於蒸餾水中，稀釋至 1000 mL (使用時配製)。
- (八) 硫酸：試藥級。

## 六、步驟

### (一) 採集氣體裝置及說明

1. 連接氣體採集裝置如圖二所示。採氣管須插入煙道橫截面 1/2 至 1/3 位置，如煙道直徑 2m 以上時須插入 1m。
2. 採氣管宜使用不受排氣中腐蝕性氣體所侵蝕之材質(如硬質玻璃管、石英管)，若確定排氣中不含氯氣時亦可使用不銹鋼管。
3. 氣體試樣採集瓶之前端須附適當的過濾材料(如石英綿或無鹼玻璃纖維)，以防止粒狀污染物混入氣體試樣中。而纖維質的濾紙以及含有鹼性成分之玻璃器具，因其易與二氧化氮反應故不宜使用。
4. 採氣管與氣體採集瓶之間必須加熱至 120°C，以防止排氣中之氮氧化物及水汽凝結。或者配管儘量可能縮短，亦可防止水汽凝結，又配管中若無水汽凝結之可能時，則可省去加熱操作。

### (二) 採集氣體試樣

1. 精取 25.0 mL 吸收液置於採集瓶，連接於採集裝置，開啟真空唧筒將瓶內減壓至吸收液開始沸騰為止，關閉活栓(註1)。並同時以氣體試樣經由分路充分置換，不再有水滴滴凝結為止，並關閉真空唧筒。  
註 1：瓶內活栓部分不可塗抹過多的潤滑劑( Grease)，又必須使用不活性物質，如聚氟化物系列之潤滑劑(Lubricantsmadefrompolyfluoride)。
2. 排氣前先行測定採集瓶之絕對壓力(註2)，同時亦測定採集瓶周圍之氣溫如圖三。  
註 2：如採用錶示壓力計或開管式壓力計時須再測定當時當地之大氣壓力。由該大氣壓力減去錶壓或水銀液柱差，即為採集瓶內之絕對壓力。
3. 開啟三通活栓，將氣體試樣引進瓶內，大約 15 ~ 30 秒即可關閉活栓取出採氣瓶，用手振盪 1 分鐘後靜置 16 小時以上。
4. 分析檢驗前再振盪 1 分鐘，並校正氣體試樣之體積。須測定大氣壓及室溫，同時依下列步驟測定瓶內之絕對壓力(註3)，將採集瓶活栓之一端連接開管式壓力計，開啟活栓讀取其液柱差及其正負壓。如瓶內為正壓時其絕對壓力為大氣壓加上液柱差  $P_f = P_a + \Delta h$ ，如瓶內為負壓時則為大氣壓減液柱差  $P_f = P_a - \Delta h$ 。 $\Delta H =$  液柱差(mmHg)。  
註 3：宜使用水柱式開管式壓力計來測定其壓差，再換算成 mmHg 為佳。

### (三) 分析操作步驟

#### 1. 氣體濃度在 200ppm 以上時

- (1) 由六、(二)所得之吸收液置於 100 mL 量瓶，用蒸餾水洗淨採集瓶，並將洗液一併移入量瓶內，加水稀釋至標線，此即分析用檢液。

(2)由六、(三)、1.、(1)所得之分析用檢液中，分取 10.0 mL (註4)置於 200 mL 蒸發皿上。

註 4：分析用檢液所分取之體積，應視氣體試樣濃度高低而取量。

(3)於蒸發皿上之溶液中，加入氫氧化鈉溶液(註5)，直到石蕊試紙呈現鹼性為止，將蒸發皿置於水浴上蒸乾，冷卻後，小心加入 2 mL 酚二磺酸溶液於殘渣上，使用玻璃棒壓碎殘渣，並使其與酚二磺酸溶液充分接觸。

註 5：若氫氧化鈉溶液之添加量不足，則於蒸發乾涸時硝酸鹽可能逸散，若添加過多時，則蒸乾之殘渣與酚二磺酸之接觸不充分，以致於比色定量時造成偏差，因此氫氧化鈉之用量必須適當。

(4)於蒸發皿加入蒸餾水 1 mL 及濃硫酸 4 滴，置於水浴加熱 3 分鐘，並小心攪拌，冷卻後加入蒸餾水 10 mL 並充分攪拌。

(5)最後加入 15 mL 冷氨水，此時將產生中和熱，使溶液成沸騰狀態，為避免溶液濺出，務必小心慢慢加入，並用石蕊試紙確認有過量氨水存在為止。

(6)隨即以直徑 11cm 之濾紙(註6)將溶液過濾入 100mL 褐色量瓶內，以少量蒸餾水清洗蒸發皿數次，並以此洗液將濾紙洗淨一併收集於該褐色量瓶中，加蒸餾水至標線。

註 6：本實驗必須使用同一品牌之濾紙，當過濾高濃度溶液時會留下黃色殘渣，務必洗至無色為止。

(7)將六、(四)、1. 空白試驗所得溶液，當作比色對照液，於 405nm 測定樣品吸光度，由檢量線求出NO<sub>2</sub>之體積。

2. 氣體濃度在 200ppm 以下時將步驟六、(二)所得吸收液之全量移置於蒸發皿，以適量蒸餾水洗淨採集瓶，記錄蒸餾水用量為 AmL，洗淨液一併加入蒸發皿後，依六、(三)、1.、(3)～(6)之步驟操作。以六、(四)、2. 空白試驗用所得溶液，當作比色對照液，於 405nm 測定樣品吸光度，由檢量線求出NO<sub>2</sub>之體積。

#### (四) 空白試驗

1. 氣體濃度在 200 ppm 以上時量取 25.0 mL 吸收液置於 100 mL 量瓶中，加蒸餾水稀釋至標線，此即空白試驗用吸收液，分取 10.0 mL 依(六、三)、1.、(3)～(6)之步驟作空白試驗。

2. 氣體濃度在 200ppm 以下時量取五、(二)所示之吸收液 25.0 mL 置於 200 mL 蒸發皿中，加蒸餾水 AmL，即為空白試驗用吸收液，將此空白試驗用吸收液全量依六、(三)、1.、(3)～(6)步驟作空白試驗。

#### (五) 檢量線之製作

1. 氣體濃度在 200ppm 以上時精取 0.00、3.00、5.00、10.00、15.00、20.00 mL 硝酸鉀標準溶液，個別置於 200 mL 蒸發皿，加入六、(四)、1. 之空白試驗用吸收液 10.0 mL 於各蒸發皿。依六、(三)、1.、(3)～(7)之步驟，於 405nm 測定吸光度，繪製 NO<sub>2</sub>之標準檢量線。

2. 氣體濃度在 200ppm 以下時精取 0.00、3.00、5.00、10.00、15.00、20.00 mL 硝酸鉀標準溶液，個別置於 200 mL 蒸發皿，加入五、(二)所示之吸收液 25.0 mL 於各蒸發皿中。依六、(三)、2. 之步驟，於 405nm 測定吸光度，繪製NO<sub>2</sub>之標準檢量線。

## 七、結果處理

(一) 氣體試樣採取量之換算：氣體試樣之採取量可依下式換算成標準狀態(0°C，760 mmHg)時之體積。

$$V_s = V_a + \frac{273}{760} \left( \frac{P_t - P_{nf}}{273 + t_t} - \frac{P_i - P_{ni}}{273 + t_i} \right) + 22.4 (a + b)$$

$V_s$ ：氣體試樣之採取量( mL) [ 0°C , 760 mmHg ]

$V_a$ ：扣除吸收液量之氣體採集瓶容積( mL)

$P_i$ ：採氣前之採集瓶內絕對壓力( mmHg)

$P_t$ ：採氣後且經放置後之採集瓶內絕對壓力( mmHg)

$t_i$ ：測定  $P_i$  時之溫度( °C)

$t_t$ ：測定  $P_t$  時之溫度( °C)

$P_{nf}$ ： $t_t$  °C 時水之飽和蒸氣壓( mmHg)

$P_{ni}$ ： $t_i$  °C 時水之飽和蒸氣壓( mmHg)

$a$ ：吸收液所吸收之 $NO_x$ 量( mol)( 註7)

$b$ ：吸收液所吸收 $NO_x$ 以外之氣體量( mol)

註 7： $a$ 、 $b$  為極微量，大部份場合可忽略不計。

(二) 氮氧化物濃度之計算：氣體試樣中所含氮氧化物總量均以二氧化氮表示，其濃度可依下式計算。

$$C = \frac{n \cdot v}{V_s} \times 10^6$$

$C$ ：氮氧化物之濃度( V/Vppm)

$V_s$ ：氣體試樣採取量( mL) [ 0°C , 760 mmHg ]

$n$ ：分析用檢液之稀釋倍數( 註8)

$v$ ：由檢量線求得之氮氧化物體積( mL)

註 8：氣體試樣濃度在 200ppm 以上時，分取分析檢液 10 mL 時  $n=10$ ，20 mL 時  $n=5$  依序類推。氣體試樣濃度在 200 ppm 以下時  $n=1$ 。

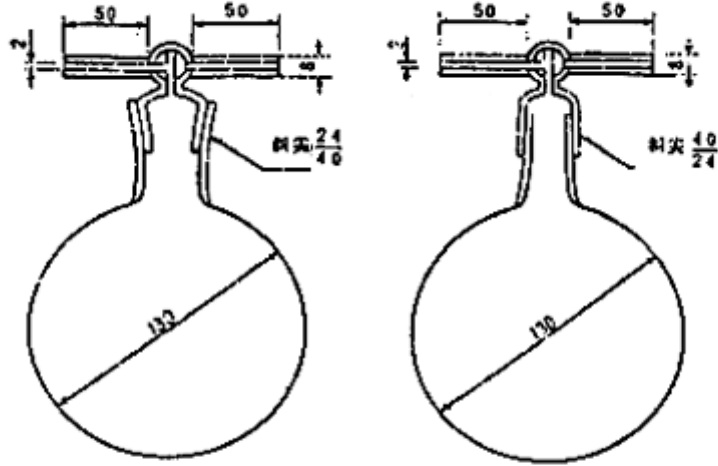
## 八、參考資料

(一) 日本規格協會編：JIS ハンドブック 公害關係，K0104 ( 1984)。

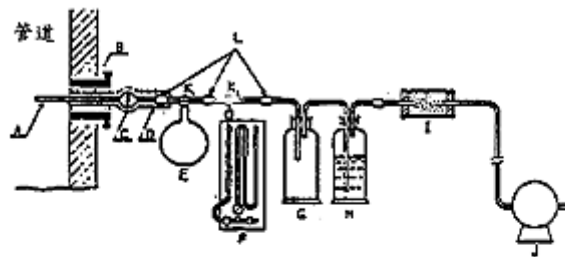
(二) 日本分析化學會關東支部編：公害分析指針，大氣編 1-b，pp.33 ~ 37，共立出版株式會社( 1972)。

(三) 中華民國國家標準 CNS4085 J2023 (1977)。

(四) APHA，MethodsofAirSamplingandAnalysis，2ndEdition，pp.534 ~ 538 ( 1977)。

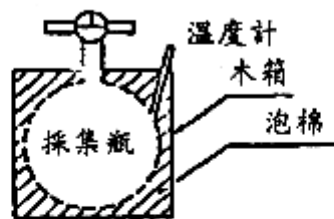


圖一 氣體試樣採集瓶例



- A: 採氣管
- B: 保溫材料
- C: 過濾材料
- D: 電熱器
- E: 氣體試樣採集瓶
- F: 壓力計 (閉管或開管式U型壓力計或顯示壓力計皆可)
- G: 空瓶
- H: 洗氣瓶 (4% NaOH 溶液)
- I: 乾燥劑 (矽膠或氯化鈣)
- J: 真空唧筒
- K: 三通活栓 (K<sub>1</sub>、K<sub>2</sub>)
- L: 矽橡皮管

圖二 氣體採集裝置之圖例



圖三 採集瓶保護箱之圖例