

行政院勞工委員會採樣分析建議方法

2401

氨

Ammonia

容許濃度
勞委會：50ppm
OSHA：STEL 35ppm
NIOSH：25ppm; STEL 35ppm
ACGIH：25 ppm, STEL 35ppm
(1ppm=0.696 mg/M³ @ NTP)

參考資料：P& CAM6701 (5/15/85)
分子式：NH₃
分子量：17.03
別名：無
CAS No.：7664-41-7

基本物性：
蒸氣密度0.6 (空氣為1)
沸點：-33.4°C
熔點：-77.7°C
空氣中之爆炸範圍16~25% (v/v)

採	樣	分	析
採樣介質：被動式及吸收罐(含0.01N H ₂ SO ₄)	採樣時間：一最小：2.5小時 一最大：8小時@100ppm	樣品運送：密封保存 樣品穩定性：41天 @25°C 現場空白樣品：樣品數的10%至少二個以上	方法：IC/ECD 分析物：NH ₄ ⁺ (銨離子)H ₂ SO ₄ 注射量：50 μL 管柱：Dionex HPIC CS-1, 4mm× 20cm分離管 CG-1, 4mm× 50cm預分離管 CMMS-1 抑制管 洗液：0.005M HCl 流率：2mL/min 標準樣品：氨水溶液 再生液：0.04N TMAOH
準確度	範圍：6.9~148ppm[2] 偏差：於6.9~48ppm濃度下，不顯著，於148ppm濃度，為±19%[2] 總變異係數(CV)：8.5%[2] 準確度：未測定	檢量線範圍：1.5~30 μg/mL 可量化最低濃度：1.5 μg/mL 分析變異係數(CVa)：0.3% CVT	

適用範圍：適用範圍6~1100ppm / 小時[2]。此法不能用來測最高容許濃度，因最短採樣時間為2.5小時。

干擾：氨粉塵(dusts)理論上不會被採集到樣品中。氣體樣品若溶於稀硫酸溶液中會產生銨離子者，則會引起正偏差。若氣體於吸收罐之表面流率高(50cm /sec)及暴露時間短(<2.25小時)下，可能導致明顯的分析偏差。

安全衛生注意事項：1.以濃酸配製劑時，應在氣櫃中進行。
2.氨危害性分類為第二類2.3組毒性氣體及第八類腐蝕性物質。

1. 試藥

- 1.1 去離子蒸餾水，並以0.45 μm濾膜過濾。
- 1.2 濃硫酸，分析級。
- 1.3 濃鹽酸，分析級。
- 1.4 吸收液：0.01N H₂SO₄。
將 0.28mL之濃硫酸加入於 500mL之去離子水中，再稀釋成 1L。
- 1.5 流洗液：0.005M HCl。
將 1.7mL之濃鹽酸稀釋成 4L。
- 1.6 再生液：0.04N TMAOH (氫氧化四甲基銨, tetramethyl ammonium hydroxide 25%)。取58mL 25%之TMAOH於 4L去離子水中。

2. 設備

- 2.1 採集設備：被動式液體吸收罐，見通則之採樣介質。
- 2.2 離子層析儀：備有電導度偵檢器 (ECD)、積分器，以及管柱。
- 2.3 2 mL玻璃小瓶，備有聚四氟乙烯 (PTFE) 內襯的蓋子。
- 2.4 1,10 mL定量吸管和吸球。

2.5 100 μL 之注射針筒。

2.6 50, 100, 1000 mL量瓶。

2.8 超音波振盪器。

※所有玻璃器皿皆經1:1硝酸浸泡24小時後，以蒸餾水或去離子水清洗晾乾備用。

3. 採樣

3.1 將SKC多孔性薄膜緊附在滲透片之後，裝在採樣罐上。

3.2 加 5.5mL吸收溶液於吸收罐中。

3.3 將採樣罐附在工作者身上，滲透片朝外，將保護蓋打開，即開始計時採樣，採樣時間2.5~8小時，不能超出採樣器的負荷量。(420 $\mu\text{g NH}_3$)

3.4 將保護蓋緊蓋，停止採樣。

3.5 每組樣品需有3個現場空白樣品(採樣方法為將採樣罐在現場裝好後立即加蓋密封)。

4. 回收率測定與樣品前處理

4.1 回收率測定

4.1.1 見通則之脫附效率。

4.1.2 以微量注射針筒取適量的分析物，直接注入含 5.5mL 0.01N H₂SO₄的採樣中；添加量為 2~10 mg。

4.1.3 以 IC 分析之。

4.2 樣品前處理

4.2.1 打開採樣罐的旋蓋。

4.2.2 將溶液移入 10 mL 量瓶中，並以吸收液充分洗滌玻璃小瓶內壁，洗液一併移入量瓶中。

4.2.3 以吸收液稀釋至其刻度。

5. 檢量線製作與品管

5.1 檢量線製作

5.1.1 見通則之檢量線製作與品管。

5.1.2 加已知量的標準品於盛有0.01N H₂SO₄ 100 mL量瓶中。所建立之檢量線濃度範圍約為 1.5~30 $\mu\text{g/mL}$ 。

(註：至少應配製5種不同濃度，以建立檢量線。)

a. 1000 $\mu\text{g NH}_3/\text{mL}$ 儲備溶液：溶解 3.14g氯化銨於 1L 去離子水中(或為1060 $\mu\text{g NH}_4^+/\text{mL}$)。

b. 100 $\mu\text{g NH}_3/\text{mL}$ 氨標準儲備溶液：取100mL氨儲備溶液(1000 $\mu\text{g NH}_3/\text{mL}$)於去離子水中稀釋至1000mL。

c. 氨標準溶液配製：精確量取1.5, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30 mL之標準儲備溶液，依次分別加入 100mL之量瓶內，以0.01N H₂SO₄稀釋至標線備用。(由於每個樣品最終溶液體積為 5.5mL，故此檢量線可量測每個樣品中含 NH_3 量為8.25~165 μg ，或1.56~31.4 $\mu\text{g NH}_4^+/\text{mL}$)。

5.1.3 將樣品與空白樣品一起分析。

5.1.4 以波峰面積(或高度)對分析物的濃度，繪製檢量線。

5.2 品質管制

5.2.1 見通則之檢量線製作與品管。

6. 儀器分析

6.1 儀器分析條件

條 件

儀器	IC/ECD
管柱	分離管 Dionex HPIC CS-1, 4mm× 20cm 預分離管 Dionex HPIC CG-1, 4mm× 5cm 抑制管 Dionex HPIC CMMS-1
流洗液	0.005M HCl水溶液
流率	2 mL/min
再生液	0.04 N TMAOH
流洗液進口壓力	5psi
管柱內壓力	600psi
再生液進口壓力	4psi
注射量	50 μL

註：以Dionex4000為例，亦可使用其它廠牌同級之儀器，但分析條件需另訂之。

6.2 大約滯留時間

化 合 物	滯留時間(分)
氨(NH ₃)	6.7

6.3 回收率

化 合 物	容許濃度 (μg/mL)	添加量 (μg)	平均回收率 (%)	分析變異係數 CVa (%)
氨(NH ₃)	50	11~55	102.6	0.51

6.4 將樣品注入儀器分析前，需先以0.2 μm樣品過濾膜先行過濾樣品，以免分離管柱阻塞。

6.5 將樣品存入自動取樣瓶中，並設定樣品注射體積。若人為之樣品注射，則每次注射2~3mL的樣品，以確保樣品管內充滿樣品。

6.6 測定標準溶液，樣品及空白樣品的波峰面積，並記錄之。

註：若樣品超出檢量線範圍，以流洗液稀釋之，重新分析，計算時將稀釋倍數算入。

6.7 以電子積分器或其他適當之方法計算面積（或高度），分析結果自檢量線上求出。

7. 計算

$$C = \frac{(W - B) K}{t}$$

C：空氣中有害物濃度 (mg/M³)。

W：樣品中之NH₃含量(μg)。

B：空白樣品中NH₃平均含量(μg)

t：採樣時間 (小時)

K：被動式NH₃採樣器之取樣常數 (依廠牌而異；如K = 2.60 ppm-

hr/μg NH₃,
 μgNH₃, 為SKC液體採樣罐所得常數) [2]。
 * 被動式NH₃採樣器之取樣常數K測定方法，詳見附註三。

8. 方法驗證

	測 試 1	測 試 2
儀器	IC/ECD (Dionex2000i)	IC/ECD (Dionex2000i)
管柱 分離管 預分離管 抑制管 再生液 流洗液	Dionex HPIC CS-1 Dionex HPIC CG-1 Dionex HPIC CMMS-1 0.1M TBAOH* 40 mM HCl/4 mM D,L-2,3- diaminopropionic acid monohydrochloride (二氨基丙酸一氯化氫)	Dionex HPIC CS-1 Dionex HPIC CMMS-1 0.04N TMAOH** 0.005M HCl
流率 平均脫附效率	1.0 mL/min 102.2%	2.5 mL/min 99.2%
CVa值	3.0%	2.2%
滯流時間	3.1分鐘	9.9分鐘

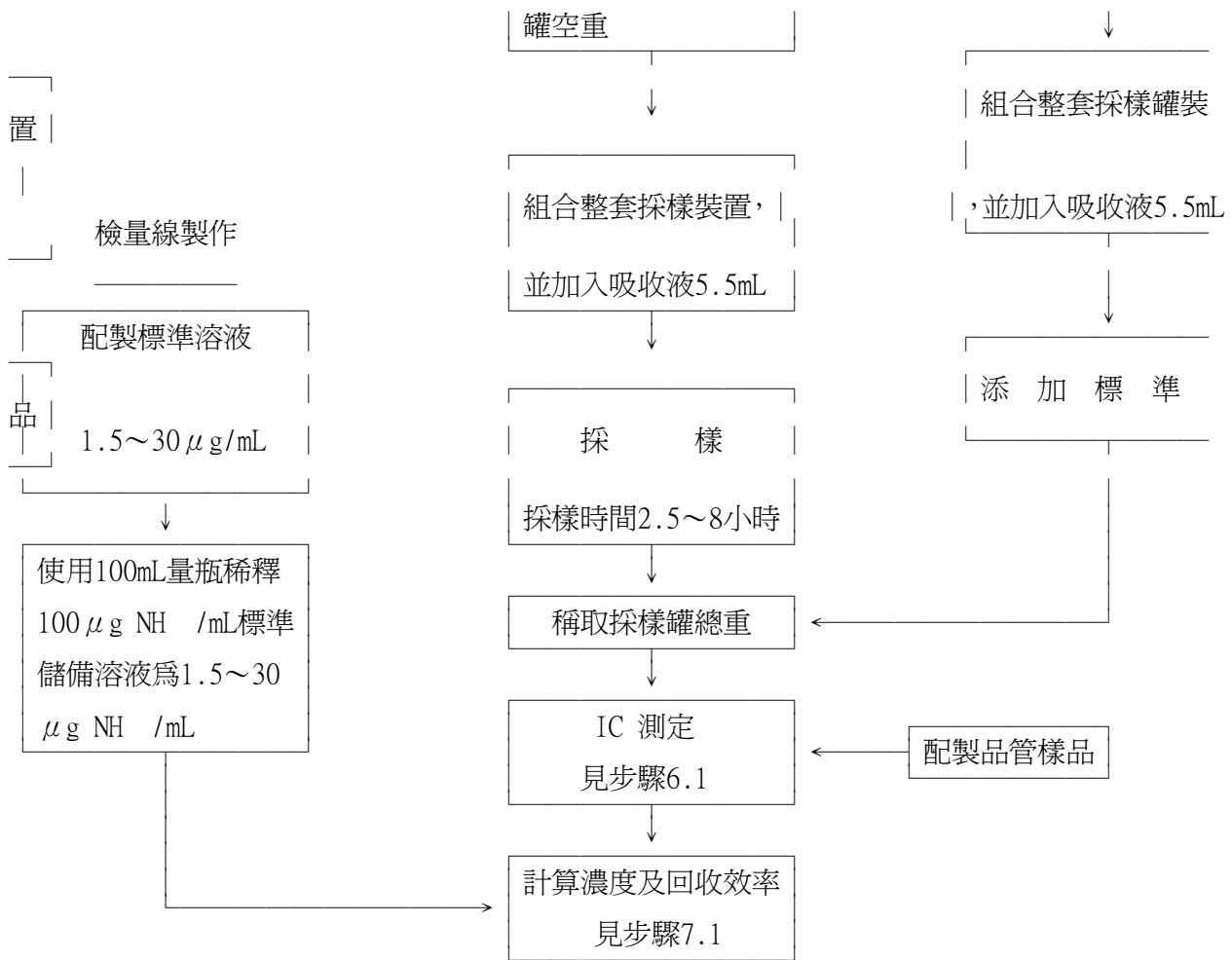
* TBAOH：氫氧化四丁基銨 (tetrabutyl ammonium hydroxide).
 **TMAOH：氫氧化四甲基銨 (tetramethyl ammonium hydroxide).

9. 文獻

- [1] Criteria for a Recommended Standard... Occupational Exposure to Ammonia, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 74-136 (1976)。
- [2] Hull, R. D. Performance of Passive Samplers for Ammonia, NIOSH Internal Report (1984)。
- [3] Perkins, J. UBTL, Inc., personal communication (November, 1984)。
- [4] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd. ed., V. 5, S347, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 79-141 (1979)。
- [5] Ibid, V. 1, P&CAM 205, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-A (1977)。
- [6] 勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準，行政院勞工委員會，民國84年6月。

附註一 採樣分析流程圖





附註二 所參考分析方法之主要數據

1. 本分析方法是參照NIOSH 6701分析方法而成。
2. 儀器分析條件
 - 方法：IC/ECD
 - 分析物：NH₃
 - 注射量：100 µL
 - 流洗液：0.005M HCl；2.6mL/min
 - 管柱：4mm× 5cm 陽離子預分離管
4mm× 20cm 陽離子纖維抑制管
3. 方法評估

本方法是沿用S347分析方法[4]而成，S347方法在實驗室中已進行採樣速率，及最大採樣容量，採樣期間內之樣品穩定性，樣品儲存期間穩定性，溫度影響，精確度，準確度及各種影響之參數評估以現場實際採樣之結果亦印證實驗室評估結果的正確。最大採樣容量為每小時1100ppm。不論在高或低濃度NH₃含量下採樣，都沒有發生NH₃漏失現象。採樣後之樣品保存於25°C可穩定達41天。採樣時之濃度，相對濕度，監測器方向及甲基氨存在下皆不會影響採樣器之採樣效果。若採樣罐之表面流率高且採樣時間少於2.25小時則有正偏差產生。若採樣時間高於2.25小時，則不論採樣罐表面流率高或低皆無明顯偏差產生。若製造商提供採樣校正值，則當採樣溫度在13~39°C之間時，各個獨立之採樣器彼此之間採樣誤差在±10%之內。若NH₃樣品濃度在6.9~148ppm之間時，採樣的相對標準偏差為8.5%。各個獨立的現場採樣其樣品的分析結果之間，並無明顯的偏差，曾對13組現場採樣之樣品，進行其分析結果統計，分析變異係數為

16.2% [2]。

附註三：

被動式 NH₃ 採樣器之取樣常數：

被動式採樣器之取樣常數，K (ppm-小時/μg) 可將數個吸收罐及用其他方法之採樣器，同時暴露於一含均勻 NH₃ 濃度之環境中，分別採集 NH₃ 樣品，分析後，比較其結果。例如用壓縮氨氣—氮氣鋼瓶之氣體，與稀釋用空氣混合作為均勻NH₃樣品來源，以玻璃或PEFE採樣瓶採集樣品，決定取樣常數時取約12個被動式採樣器及12個用其他方法之採樣器（建議使用P&CAM 205 [5]及S347[4]的方法），同時暴露在同一 NH₃濃度下（50ppm），4~8 小時。通過採樣器的表面流率需 > 15cm/sec

$$\text{利用公式 } K = \frac{t \times C}{W - B} \text{ ppm-hr} / \mu\text{g NH}_3, \text{ 求出 } K \text{ 值}$$

W：每一採樣器中所收集之NH₃量(μg)

B：平均之溶液空白(μg)

t：採樣時間 (小時)

C：暴露濃度ppm (用上述建議的其他方法所得)