

排放管道中硫酸液滴檢測方法

中華民國103年11月10日環署檢字第1030094022號公告

自中華民國104年2月15日生效

NIEA A441.12B

一、方法概要

利用等速吸引法抽引排放管道中的氣液樣品，以 80%異丙醇吸收硫酸液滴及三氧化硫氣體，此吸收液藉由過氯酸鉍滴定（Thorin 為指示劑），測定硫酸液滴的含量。

二、適用範圍

本方法適用於測定煙道排氣中之硫酸液滴之含量，對採集於吸收液中之硫酸含量，當採樣體積為 100 L 時，最低可偵測濃度為 0.05 - 0.10 mg / m³。

三、干擾

當採用此法時，氟離子、氯離子、溴離子會造成輕微的正干擾，銨離子造成輕微的負干擾。

四、設備

（一）器材：

- 1.分析天平：可稱至 0.1 mg 者。
- 2.移液管：1.0、10.0、25.0 mL。
- 3.PE 樣品瓶：250、1000 mL。
- 4.量瓶：100、250、500、1000 mL。
- 5.量筒：100、500 mL。
- 6.滴定管：50.0 mL，必要時可用微量滴定管。
- 7.三角錐瓶：250 mL。

（二）採樣設備：

硫酸液滴之採樣裝置如圖一（亦可使用商業化組裝採樣設備），水份吸收裝置如圖二。

- 1.皮托管：使用 S 型或其他已知皮托管係數者。
- 2.傾斜式壓力計。
- 3.熱電偶溫度計。
- 4.ORSAT 分析儀：可分析 CO₂、O₂、CO 者。
- 5.加熱型採樣管：不銹鋼製且可加熱至 120°C 以上。
- 6.硫酸液滴採樣管：內襯硼矽玻璃外套不鏽鋼包覆採樣及加熱裝置，吸氣嘴尖端倒角應小於 30°。
- 7.硫酸液滴吸收裝置：附濾紙固定器及二支吸收瓶，第一支為 Greenburg - Smith 標準吸收瓶，第二支為 Greenburg - Smith 修正吸收瓶。
- 8.攜帶型大氣壓力計：可測至 0.1 mmHg 者。
- 9.水份吸收裝置：附固定架、冷卻槽。
- 10.上皿天平：可秤至 0.01 g。
- 11.真空泵。
- 12.乾式或濕式氣體流量計。
- 13.玻璃纖維濾紙（Glass fiber filter）：收集效率可達 99.95% 以上者。

五、試劑

除有特別規定外，所有試劑均應使用分析試劑級以上之試劑。

- (一) 0.0100 N 鄰苯二甲酸氫鉀（Potassium hydrogen phthalate，簡稱 KHP）之溶液：

取已乾燥（110°C，24 小時）之 KHP 0.210 g（精稱至 0.1 mg）溶解於試劑水，稀釋至 100 mL。

(二) 0.0100 N NaOH 溶液：

將 0.40 g NaOH 溶解於試劑水，稀釋至 1000 mL。

標定方法：取適量配製好之 0.0100 N KHP 溶液滴加酚酞 (Phenolphthalein) 指示劑 3 滴，以 NaOH 溶液滴定至滴定終點 (淡紅色出現)，標定 NaOH 之濃度。

(三) 0.0100 N H₂SO₄ 溶液：

以吸量管取約 0.27 mL 之濃硫酸，移入裝有少許試劑水之 1000 mL 量瓶中，混合均勻後，以試劑水稀釋至刻度。

標定方法：取適量體積，加酚酞指示劑 3 滴，以新標定好之 NaOH 溶液滴定至滴定終點 (淡紅色出現)，標定 H₂SO₄ 溶液之濃度。

(四) 0.0100 N 過氯酸鉬 (Ba(ClO₄)₂) 溶液：

將 1.681 g 過氯酸鉬溶解於 80% 異丙醇，以 80% 異丙醇稀釋至 1000 mL。

標定方法：取適量標定好之硫酸溶液滴加 Thorin 指示劑 3 滴，以過氯酸鉬溶液滴定至滴定終點 (粉紅色出現)，標定過氯酸鉬溶液之濃度。

(五) Thorin 指示劑 (1-(o-arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonic acid, disodium salt)：

溶解 0.2 g Thorin 於 100 mL 水中。

(六) 80% 異丙醇 (Isopropyl alcohol) 溶液：

於 1000 mL 量瓶中，加入 200 mL 水，再加入異丙醇至刻度。

(七) 3% 過氧化氫溶液：

於 1000 mL 量瓶中，加入 100 mL 30% 過氧化氫，再加試劑水至刻度。

(八) 試劑水：

去離子水或純水（電阻值 $\geq 17 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）。

(九) 矽膠：

使用 6 ~ 16 mesh 之矽膠，使用前以 110°C 烘乾 12 小時以上。

(十) 氯化鈣：

使用前以 110°C 烘乾 12 小時以上。

六、採樣與保存

(一) 等速吸引流量測定（註1）

硫酸液滴採樣以移動採樣法執行等速吸引採樣，測定位置、測定孔、測定點數目及其分布，請依照 NIEA A101 之「排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法」。

1. 如圖一，以熱電偶溫度計，量測採樣點之排氣溫度（ θ_s ， $^\circ\text{C}$ ），並以大氣壓力計量測大氣壓（ P_a ，mmHg）。
2. 以皮托管及傾斜式壓力計，量測煙道內所選定採樣點之動壓（ h ）及總壓（ P_T ），代入公式 $P_s = P_T - C^2 \times h$ （ C ：皮托管係數），以計算出靜壓（ P_s ）值。
3. 如圖二，以水份吸收裝置測定煙道內排氣之含水率（ X_w ，%）。以已知重量無水氯化鈣或矽膠吸收水分，計算吸濕前後之重量差（ M_a ，g），記錄流量計上之排氣溫度（ θ_m ， $^\circ\text{C}$ ）及壓差計壓力（ P_m ，mmHg），查表得飽和水蒸氣壓（ P_v ，mmHg），記錄吸引氣體體積（ V_m ，L）。

使用溼式氣體流量計時排氣中含水率之計算方法如公式（1）：

$$X_w = \frac{\frac{22.4}{18} \times M_a}{V_m \times \frac{273}{273 + \theta_m} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} + \frac{22.4}{18} M_a} \times 100 \quad (1)$$

當使用乾式氣體流量計時，則刪除式 (1) 中之 P_v 項，以 V_m 為吸引氣體量（乾式氣體流量計之讀數）計算之。為確定 V_m 為乾基，應於乾式流量計前加裝乾燥設施（如矽膠吸濕筒）。

吸引流量以 10 g 無水氯化鈣吸濕劑為例，其最大吸引流量每分鐘一公升（L / min / 10 g CaCl₂）。

4. 以採樣袋採集煙道內之氣體，請依照 NIEA A003 之「排放管道中氣體組成檢測方法－奧賽德方法」，量測排放管道內之氣體成份之體積百分率（ X_{CO_2} 、 X_{O_2} 、 X_{CO} 、 X_{N_2} ），並代入公式 (2)：

$$\gamma_o = \frac{1}{22.4 \times 100} \times \left[(M_{CO_2} X_{CO_2} + M_{O_2} X_{O_2} + M_{CO} X_{CO} + M_{N_2} X_{N_2}) \times \frac{(100 - X_w)}{100} + 18 X_w \right] \quad (2)$$

計算出標準狀態下（0°C，1 atm）管道內濕排氣密度（ γ_o ，Kg / Nm³），再代入公式 (3)：

$$\gamma = \gamma_o \times \frac{273}{273 + \theta_s} \times \frac{P_a + P_s}{760} \quad (3)$$

求得採樣狀態下管道內濕排氣密度（ γ ，Kg / m³）。

5. 綜合以上 1、2、3、4 四項及皮托管係數、重力加速度（ g ，9.81 m / s²），代入公式 (4)：

$$v = C \times \sqrt{\frac{2gh}{\gamma}} \quad (4)$$

計算出煙道排氣之流速（ v ，m / s）。

6. 根據排氣之流速 (v) 及硫酸液滴採樣管吸氣嘴之內徑 (d , mm)，代入公式 (5) 求出等速吸引之流量 (q_m , L/min)

$$q_m = \frac{\pi}{4} \times d^2 \times v \times \left(1 - \frac{X_w}{100}\right) \times \frac{273 + \theta_m}{273 + \theta_s} \times \frac{P_a + P_s}{P_a + P_m - P_v} \times 60 \times 10^{-3} \quad (5)$$

若使用乾式流量計，且氣體進入流量計前已先經乾燥處理者，則式 (5) 中可略去 P_v 項。

(二) 硫酸液滴之採樣：

1. 調整泵之吸引流量，使與測得之煙道排氣流速相同。
2. 依據圖一組裝成硫酸液滴之採樣裝置；第一個吸收瓶內盛裝 100 mL 80% 之異丙醇溶液，以吸收硫酸 (H_2SO_4) 液滴及三氧化硫 (SO_3)。第二個吸收瓶盛裝矽膠，用以吸收水份。在吸收瓶與泵之間加裝保護裝置 (除酸瓶：200 mL 3% 過氧化氫，吸濕瓶：200 g 矽膠)，以防止水氣及酸性氣體被進入泵浦造成腐蝕或致使泵浦用油劣化變質。
3. 設定採樣速率小於 $0.03 \text{ m}^3 / \text{min}$ ，採樣以 30 分鐘為原則，惟可依硫酸液滴濃度作適當增減，由吸氣嘴至吸引氣體之流速，對在測定點排氣流速之相對誤差應在 $\pm 10\%$ 的範圍。
4. 測漏試驗：塞住吸氣嘴，啟動泵，以採樣時流量進行測漏，流量如小於 4% 採樣流量，即表示通過測漏試驗；未通過時應檢查並修復至通過測漏試驗為止。
5. 將採樣管置入煙道內測定點，記錄流量計之起始讀值 (V_1)，啟動泵開始採樣 (每個採樣點採樣時間需相同)，隨時控制在等速吸引之流量 (q_m) 值。採樣結束後，停止泵，記錄流量計之最終讀值 (V_2)，流量計上之排氣溫度 (θ_m) 及壓差計壓力 (P_m)，將採樣管移動至下一測定點執行採樣，當完成所有測定點之採樣後，計算總採樣之體積 (V_m)。
6. 平均各測定點採樣時測定之流量計上之排氣溫度 (θ_m) 及壓差

計壓力 (P_m)，依式 (6) 求出在標準狀態下所吸引之乾氣體量：

$$V_{m(\text{std})} = Y \times V_m \times \frac{273}{273 + \theta_m} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \quad P \quad (6)$$

其中 Y 係流量計校正係數。

當使用乾式氣體流量計時，則刪除式 (6) 中之 P_v 項，以 V_m 為吸引氣體量 (乾式氣體流量計之讀數) 計算之。惟排氣氣流進入乾式流量計之前，應先經乾燥處理。

採樣後依 (二)、4 執行測漏試驗。

(三) 樣品保存

1. 將第一吸收瓶中之吸收液注入 250 mL 容積之量瓶中，並將圖一中第一、第二吸收瓶間之濾紙取下置入 250 mL PE 樣品瓶中儲存。
2. 以 80% 異丙醇清洗採樣管、第一吸收瓶、濾紙固定器前所有玻璃連接管及前半部濾紙固定器，將清洗液一併注入量瓶中，再以 80% 異丙醇稀釋至 250 mL。
3. 將步驟 2. 之樣品液全數倒入步驟 1. 已內置濾紙之 PE 樣品瓶內，密封並標示液面高度後，於 4°C 以下冷藏，至少 3 小時後始可取出執行分析。
4. 樣品最長保存期限為 30 天。

七、步驟

- (一) 取出六之 (三) 之樣品，輕輕搖動樣品瓶，如發現濾紙破碎，在取出樣品溶液前應先靜置數分鐘使碎片沈降。
- (二) 量取 100 mL 樣品溶液注入 250 mL 錐形瓶，加 2 至 4 滴之 Thorin 指示劑，以過氯酸銀溶液滴定至呈現粉紅色即為滴定終點，記錄過氯酸銀溶液之消耗體積 (V_{t1} , mL)，同時應以 80% 異丙醇進行空白試驗。

八、結果與處理

依下列公式計算煙道排氣中之硫酸液滴含量 CH_2SO_4 (mg / Nm^3)

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = K_1 \times \frac{N(V_{t1} - V_{tb}) \left(\frac{V_a}{V_{sa}} \right)}{V_{m(\text{std})}} \times 10^6 (\text{mg} / \text{Nm}^3)$$

此處 $K_1 = 0.04904$ (g / meq)

N ：過氯酸鉬溶液之當量濃度 (N)

V_{t1} ：樣品消耗過氯酸鉬溶液體積 (mL)

V_{tb} ：空白樣品消耗過氯酸鉬溶液體積 (mL)

V_{sa} ：滴定時取用之樣品體積 (mL)

V_a ：樣品溶液總體積 (mL)

$V_{m(\text{std})}$ ：標準狀態 (0°C ， 1 atm) 下，採樣之氣體樣品之乾基採樣體積 (L)

九、品質管制

(一) 儀器設備之校正：下列儀器設備除另有規定外，應定期依儀器校正方法予以校正。

1. 濕式氣體流量計
2. 溫度計
3. 天平
4. 攜帶型大氣壓力計
5. 採樣管吸氣嘴

(二) 異丙醇之查核

1. A 液：10 mL 異丙醇加 10 mL 10% 碘化鉀 (KI) 溶液。

2.B 液：10 mL 試劑水加 10 mL 10% 碘化鉀溶液。

3.使用 UV / Vis 儀器以 352 nm 波長，測定 A 液、B 液之吸光度，兩者吸光度差異不可超過 0.1 Abs。

4.每一瓶異丙醇於使用前皆須進行查核，若其中過氧化物含量過高而不符合九、(二)、3 之使用規定時，可用蒸餾法處理到合乎使用規定。

(三) 在處理任何樣品，必須先以試劑水做方法空白，其處理過程必須和樣品一樣，以確認分析系統、玻璃器皿、試藥、溶劑均無汙染，方法空白應每一批次或每十個樣品應執行一次；樣品處理與所有檢測過程，均須準備空白樣品以備查。

(四) 採樣時，每批樣品應至少有一個現場空白 (Field blank) 或每 10% 的樣品需有一個現場空白 (二者之間取數量較大者)。另外，每次採樣時至少應有一個旅運空白 (Trip blank)。

1.重複分析：每一批次或每 10 個樣品中應執行一個重複分析，計算其相對差異百分比。

2.樣品添加分析：每一批次或每 10 個樣品中應執行一個添加分析，添加適量的待測物到吸收液樣品中，計算待測物的回收率。

3.品管查核樣品分析：每一批次或每 10 個樣品中應執行一個品管查核分析，以空白吸收液為基質，配製適當濃度之樣品作為品管查核樣品，分析後計算其回收率。

(五) 每次採樣前後皆應作採樣系統及皮托管測漏試驗 (註2)，以防止採樣系統及皮托管漏氣，致造成檢測誤差。

十、精密度與準確度

單一實驗室配製 0.0107 N 硫酸溶液於 50 天內，進行八次分析得其精密度與準確度分別為 3.7% 與 $101 \pm 7.4\%$ 。而經單一實驗室模擬產生硫酸液滴及三氧化硫，採集到的硫酸液滴樣品之平均收集率為 97.5%。(註3)

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，煙道排氣中硫酸液滴測定方法之驗證與研究，EPA - 85 - E3S2 - 09 - 01，中華民國85年。
- (二) 行政院環境保護署，固定污染源及環境空氣採樣方法研究，EPA - 83 - E3S2 - 09 - 04，中華民國83年。
- (三) 行政院環境保護署，管道排氣中空氣污染物採樣程序規範之研定，EPA - 82 - 1107 - 09 - 03 - 02，中華民國82年。
- (四) U.S EPA. Determination of sulfuric acid mist and sulfur dioxide emission from stationary sources. 40 CFR Ch.1 (7 - 1 - 88 Edition) Pt.60, App. A. Meth. 8, 1990.

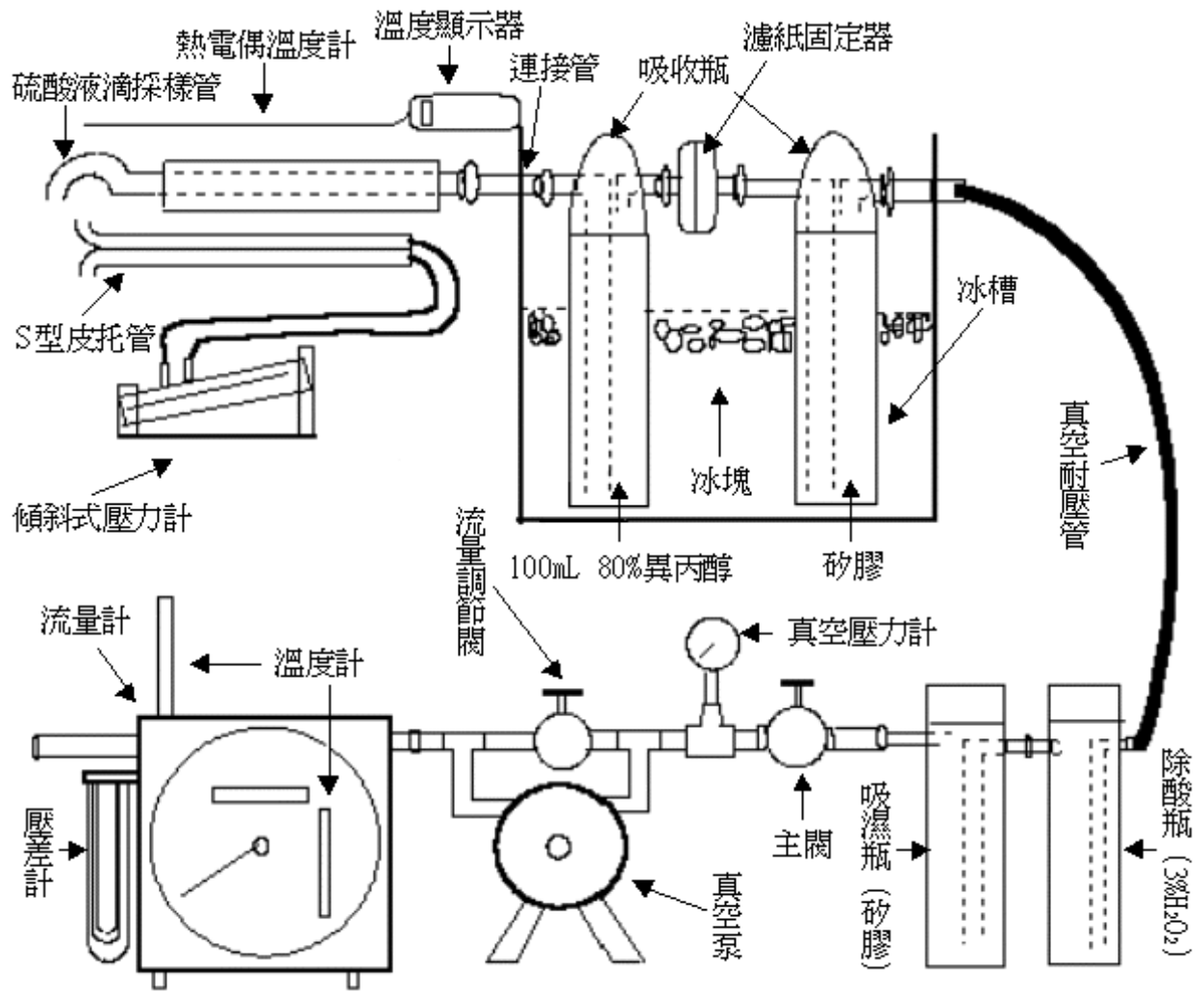
註1：如果使用平衡型自動等速吸引裝置，則可不必另外測定等速吸引流量。

註2：皮托管測漏執行方式係在每次採樣前後吹氣至 7.6 cm水柱（可利用針筒及管件由皮托管注入氣體至斜臂式壓力計顯示 7.6 cm水柱後靜置），維持穩定 15 秒以上，符合前述規範即為通過測漏。

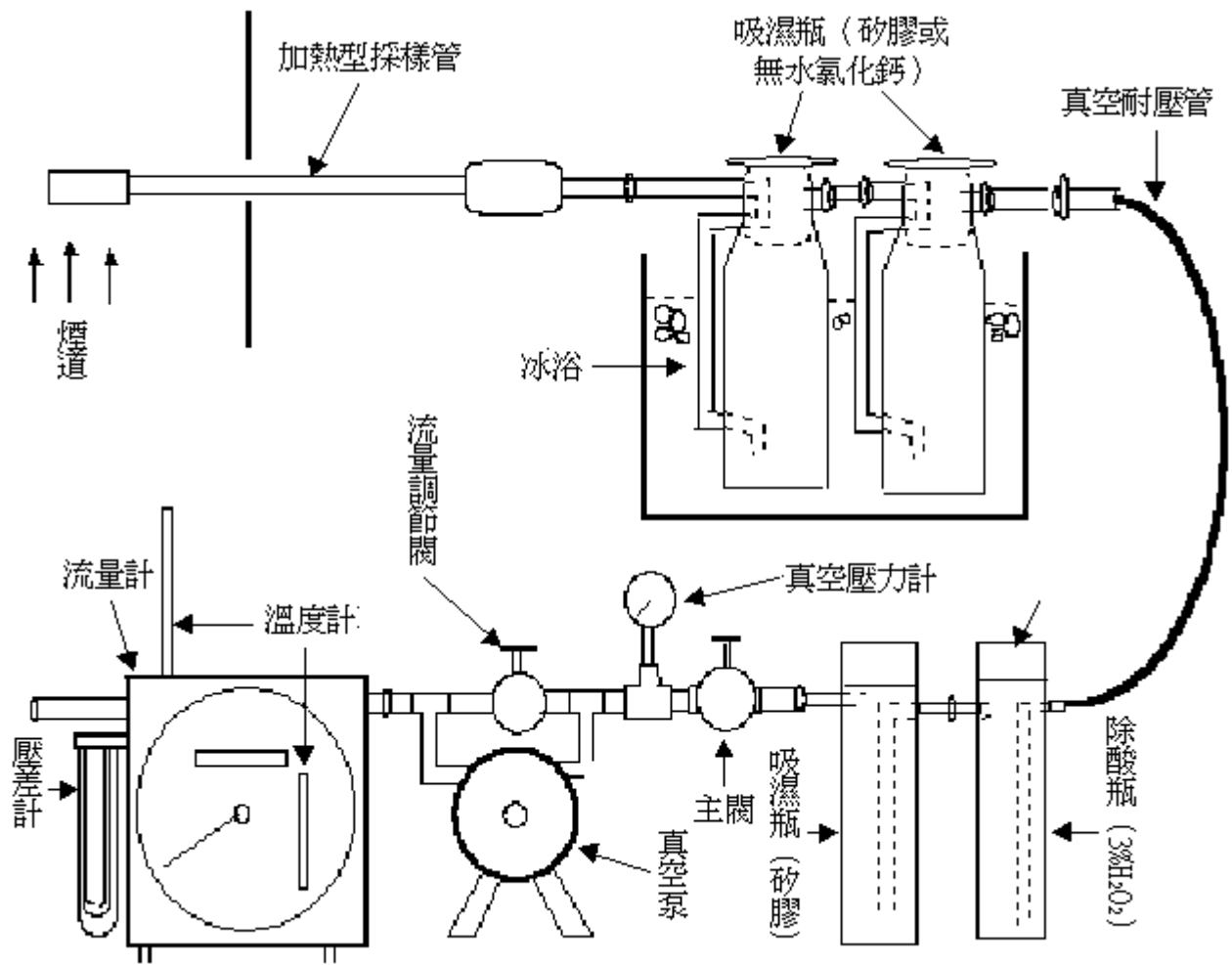
註3：單一實驗室之模擬採集硫酸液滴及三氧化硫之裝置如圖三所示，所有連接管宜使用真空耐壓管。先量取 50 mL 80%異丙醇注入第一吸收瓶，矽膠置入第二吸收瓶。在吸收瓶與泵之間加裝泵保護裝置（除酸瓶內裝 200 mL 10%過氧化氫，吸濕瓶內裝 200 g 矽膠），以防止水氣及酸氣被進入而損害泵浦。採樣瓶前端有一三通管，一由高壓空氣攜帶發煙硫酸所放出之三氧化硫，一由空氣推送水氣進入，使三氧化硫與水結合成硫酸液滴，為第一瓶吸收液及濾紙所吸收。待三氧化硫發生瓶中無白色產生時才停止。比較吸收之三氧化硫含量及發煙硫酸所釋出之三氧化硫含量，即可求得硫酸液滴之收集率。

註4：本檢驗相關樣品廢液，依酸鹼、有機溶劑廢液處理。

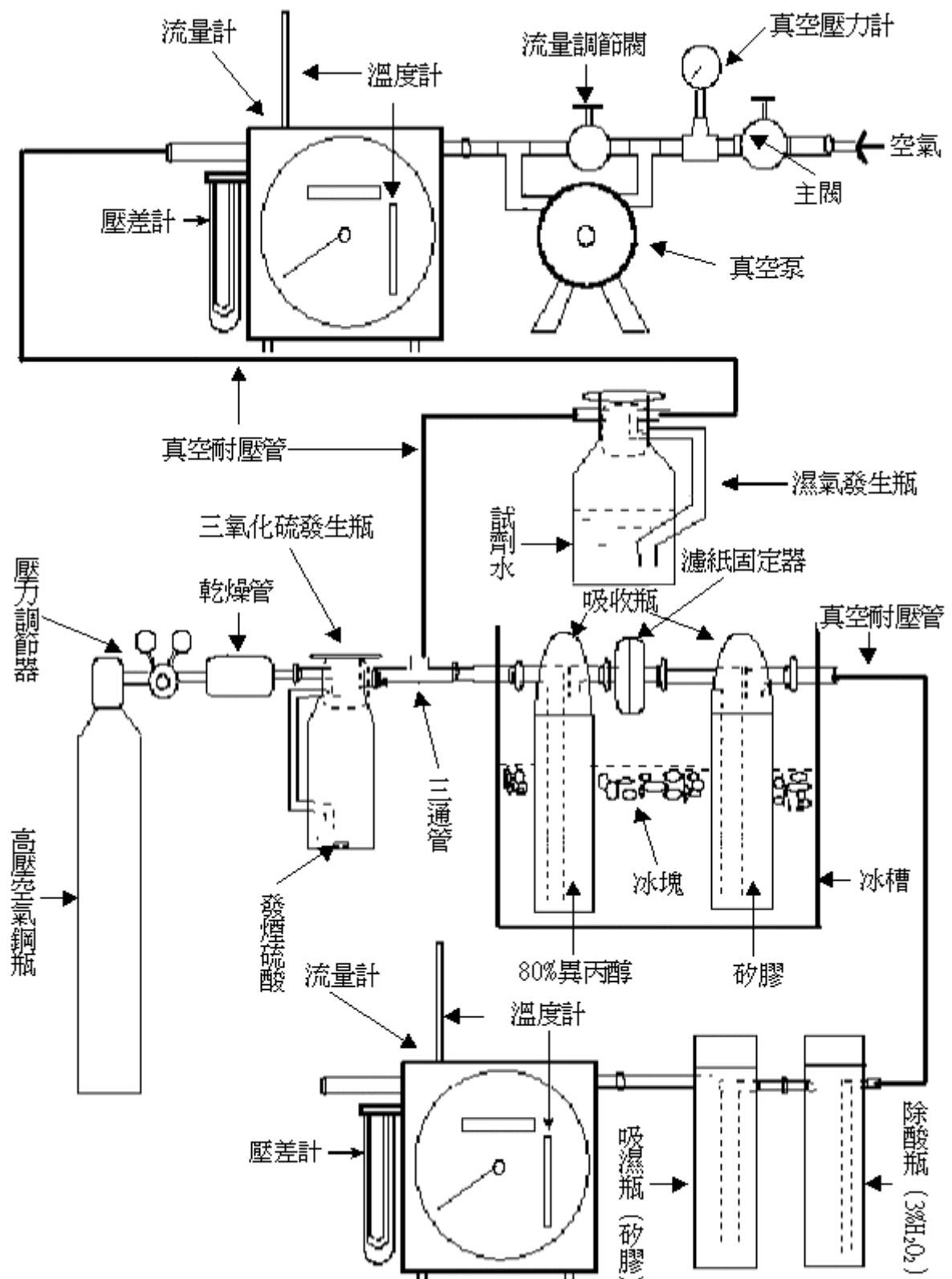
註5：本方法中提及之參考方法內容及編碼以環境保護署最新公告者為準。



圖一 硫酸液滴之採樣裝置



圖二 水份吸收裝置



圖三 硫酸液滴與三氧化硫氣體之產生-收集裝置圖