

排放管道中總硫氧化物檢測方法－沈澱滴定法

中華民國 105 年 3 月 29 日環署檢字第 1050022739 號公告

自中華民國 105 年 7 月 15 日生效

NIEA A405.73A

一、方法概要

含總硫氧化物(SO₂及SO₃)之排氣，導入過氧化氫吸收液後，將形成硫酸根離子。在醋酸之異丙醇溶液中，硫酸根離子與醋酸鋇-醋酸鉛滴定液（醋酸鉛可使滴定終點更鮮明而易於觀察）生成BaSO₄沈澱。當到達滴定終點時，多餘的鋇離子及鉛離子則與砷萘紫Ⅲ指示劑(ArsenazoⅢ indicator)形成錯合物，檢液即由紅紫色轉變成靛藍色。由醋酸鋇-醋酸鉛滴定液之消耗量及其濃度，可算出排氣中總硫氧化物之含量。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道排氣中總硫氧化物之檢驗，其濃度在140~700 ppm之範圍；但增加採氣量或稀釋試樣溶液時，均可使可定量的範圍增大。

三、干擾

分取後之檢液中，其含氮氧化物（以NO₃⁻計之）量在0.5 mg以下時，不致造成干擾。

四、設備與材料

(一) 氣體採樣裝置：詳見圖一。

- 1.採樣管：使用不受排氣中成分腐蝕之材質，如玻璃管、石英管、不銹鋼管，前端應填充與樣品氣體不反應之微粒過濾材料，如石英纖維或無鹼玻璃纖維。
- 2.氣體流量計：刻度可讀取採樣體積值至0.01 L，流量計可裝置溫度計、壓力計。
- 3.大氣壓力計：水銀或其他非水銀可量測大氣壓至2.5 mmHg(0.1 inHg)刻度之氣壓計。
- 4.加熱器：採樣時能維持採樣管的溫度約在160°C，且應在採樣時監測採樣管溫度。
- 5.氣體採樣其他裝置（圖一）包括抽氣幫浦、三通活栓、250 mL吸收瓶、流量調整閥、清洗瓶等。

(二) 微量滴定管：刻度至0.02 mL之滴定管、電子滴定管或自動滴定儀。

(三) 白金坩鍋。

五、試劑

(一) 試劑水：不含待測元素之試劑水，其電阻應大於 10 MΩ·cm。

(二) 過氧化氫吸收液，3%：量取 30% 過氧化氫溶液 50 mL，溶於試劑水，稀釋至 500 mL。貯於褐色瓶並置於暗冷處，吸收液應於採樣當日配製。

(三) 醋酸：試藥級。

(四) 溴酚藍指示劑，0.1%：溴酚藍(Bromophenol blue) 0.1 g 溶於 20 mL 乙醇，並加水稀釋 100 mL。

(五) 硫酸儲備液，0.1 N：量取 3.0 mL 濃硫酸，緩和地流入 800 mL 試劑水中，混合均勻，冷卻後稀釋至 1000 mL。0.1 N 硫酸儲備液之標定：

1. 秤取無水碳酸鈉 (Na_2CO_3 ，試藥級，純度 > 99.8%)，1 ~ 1.5 g，置於白金坩鍋，經 500°C ~ 600°C 加熱約 60 分鐘後，移置於乾燥器中冷卻，精確秤重。

2. 精秤後之無水碳酸鈉，溶於試劑水並移於 250 mL 量瓶，稀釋至標線。

3. 量取碳酸鈉水溶液 25 mL，置於 200 mL 三角燒瓶，加入溴酚藍指示劑 2 ~ 3 滴。

4. 使用 0.1 N 硫酸儲備液，滴定五、(五) 3. 之碳酸鈉溶液，於接近終點時將測定液煮沸，趕出二氧化碳氣體，冷卻後繼續滴定。

5. 當測定液由藍色變為黃色時，即為滴定終點。依下式算出 0.1 N 硫酸溶液之濃度係數(factor)。

$$f' = \frac{W \times \frac{25}{250}}{V_1 \times 0.0053}$$

f'：0.1 N 硫酸溶液之濃度係數。

W：碳酸鈉之取樣量(g)。

V_1 ：所消耗 0.1 N 硫酸滴定液量(mL)

0.0053：1 mL 0.1 N 硫酸相當於碳酸鈉之量(g)

(六) 硫酸標準液，0.004 N：量取 0.1 N 硫酸儲備液 20 mL，置於 500 mL 量瓶，用試劑水稀釋至標線。

(七) 砷萘紫 III 指示劑(Arsenazo III indicator)：秤取 0.2 g 砷萘紫 III

【1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid-2,7-bis- [(azo-2)-phenylarsonic acid] , $C_{22}H_{16}As_2N_4Na_2O_{14}S_2$ 】，加入試劑水 100 mL，充分攪拌使其溶解，過濾後貯於褐色瓶，貯存期不能超過一個月。

(八) 異丙醇 [2-propanol, $CH_3CH(OH)CH_3$] : 試藥級。

(九) 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液，0.01 N : 秤取 1.1 g 醋酸鉍 [barium acetate monohydrate, $Ba(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$]，0.4g 醋酸鉛， [lead acetate trihydrate, $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$]，使溶於 200 mL 試劑水和 3 mL 醋酸之混合液中，使用異丙醇稀釋至 1,000 mL。0.01 N 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液之標定：

1. 量取 0.004 N 硫酸標準液 10 mL，置於 200 mL 三角燒杯。
2. 加入異丙醇 40 mL，醋酸 1 mL 及砷荼紫 III 指示劑 4 ~ 6 滴，溶液呈紅紫色。
3. 使用 0.01 N 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液，滴定硫酸標準液，以溶液轉變成靛藍色且能持續 1 分鐘為滴定終點。依下式算出 0.01 N 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液之濃度係數。

$$f = \frac{10 \times f'}{V_2} \times \frac{100}{250}$$

f : 0.01 N 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液之濃度係數。

f' : 0.004 N 硫酸標準液之濃度係數 (與前 0.1N 硫酸儲備液之濃度係數相同)

V_2 : 所消耗 0.01 N 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液量 (mL)

六、採樣與保存

(一) 採集樣品

1. 連結氣體採樣裝置，如圖一所示。
2. 選擇煙道排氣中氣體流速變化不顯著之位置作為採樣點，採樣管須插入煙道橫截面 1/3 至 1/2 位置，當煙道直徑大於 2.0 m 時，須遠離管壁至少 1.0 m，以採集到具代表性氣體。
3. 為防止排氣中之粒狀污染物混入試樣氣體中，須於採樣管先端之適當位置裝配過濾材料 (如無鹼玻璃纖維)。
4. 若有水分可能冷凝於管路時，採樣管至三通活栓 (P_1) 間之管路均須加熱至 $120^\circ C \sim 160^\circ C$ ，加熱部分之管路連接，須使用磨砂玻璃

接頭或矽膠管。

- 5.使用 3% 過氧化氫溶液作為吸收液，在 2 個吸收瓶內各加入 50 mL 吸收液，（吸收瓶之過濾板面向上，其容量為 250 mL，示例如圖二）；在旁路用之洗淨瓶內加入 3% 50 mL 過氧化氫溶液。
- 6.樣品氣體之吸收裝置，儘可能接近採樣位置，吸收瓶應冰浴。
- 7.採樣方式：

- (1) 採樣前應執行採樣前測漏，採樣完成後亦應執行採樣後測漏，洩漏率不得高於流量 2%。
- (2) 切換三通活栓（ P_1 及 P_2 ）至旁通管路，啟動抽氣幫浦（L），以樣品氣體置換由採樣管（B）至三通活栓（ P_1 ）之管內氣體。以抽氣幫浦（L）使樣本氣體通過吸收瓶（H），以流量調整閥（ K_1 ， K_2 ）調整流量至約 1 L/min。
- (3) 停止抽氣幫浦（L）後，轉動三通活栓（ P_1 ， P_2 ）至吸收瓶（ F_1 ， F_2 ），在氣體流量計（M）上讀取體積值（ V_1 ）至 0.01 L。
- (4) 採集約 20 L 樣品氣體後（可依總硫氧化物之濃度做適宜地增減），停止抽氣幫浦，切換至旁通管路位置，關閉幫浦，在氣體流量計（M）上讀取體積值（ V_2 ）至 0.01L。
- (5) 記錄氣體流量計（M）上之溫度計（N）與壓力計（O）之溫度與壓力測值，並量測大氣壓力。
- (6) 完成六、（一）步驟之操作程序後，將吸收瓶（ F_1 與 F_2 ）之吸收液一併移入單一樣品瓶，以試劑水淋洗吸收瓶，洗液併入樣品瓶，樣品體積不得超過 250 mL。

（二）樣品保存

$4 \pm 2^\circ\text{C}$ 冷藏後儘速送回實驗室分析，保存期限 30 天。

七、步驟

（一）樣品分析

- 1.將六、（一）採氣後之吸收液，移置於 250 mL 量瓶，用試劑水洗淨樣品瓶，並將洗液一併移入量瓶內，稀釋至標線，此即為檢液。
- 2.分取 10 mL 檢液，置於 200 mL 三角燒瓶。
- 3.加入 40 mL 異丙醇，1 mL 醋酸及 4 ~ 6 滴砷萘紫 III 指示劑，溶液呈紅紫色。
- 4.使用 0.01N 醋酸鋇-醋酸鉛滴定液，當測定液呈現靛藍色並維持 1 分鐘時，即達滴定終點，記錄滴定液量（a mL）。

(二) 試劑空白樣品分析

1. 量取 3% 過氧化氫吸收液 100 mL，置於 250 mL 量瓶，加試劑水稀釋至標線，即為試劑空白樣品分析用吸收液。
2. 分取試劑空白樣品分析用吸收液 10 mL，置於 200 mL 三角燒瓶，依七、(一)之步驟求出試劑空白樣品分析所消耗 0.01 N 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液量 (b mL)。

(三) 查核樣品分析

1. 約以檢量線之中點濃度配製查核樣品分析用吸收液。
2. 取查核樣品分析用吸收液 10 mL，置於 200 mL 三角燒瓶，依七、(一)之步驟求出查核樣品分析所消耗 0.01 N 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液量 (b mL)。

八、結果處理

依下式算出標準狀況時(0°C，760 mmHg)，樣品氣體中總硫氧化物之濃度。

$$C = \frac{0.112 \times (a - b) \times f \times \frac{250}{V}}{V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760}} \times 1000$$

C：總硫氧化物濃度 (ppm)

0.112：1 mL 0.01 N 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液相當於總硫氧化物 (SO₂+SO₃) 氣體在標準狀況下之體積 (mL)

a：檢液所消耗 0.01 N 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液量 (mL)

b：試劑空白樣品分析所消耗 0.01 N 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液量 (mL)

f：0.01 N 醋酸鉍-醋酸鉛滴定液之濃度係數

v：分析用檢液之分取量 (mL)

V：採氣量 (L)，步驟六、(一) 7. (3) 及 (4) 之 V₂-V₁

t：氣體流量計上之溫度計顯示之溫度 (°C)

P_a：大氣壓 (mmHg)

P_m：氣體流量計上之壓力計顯示之壓力 (mmHg)

P_v：t °C 之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

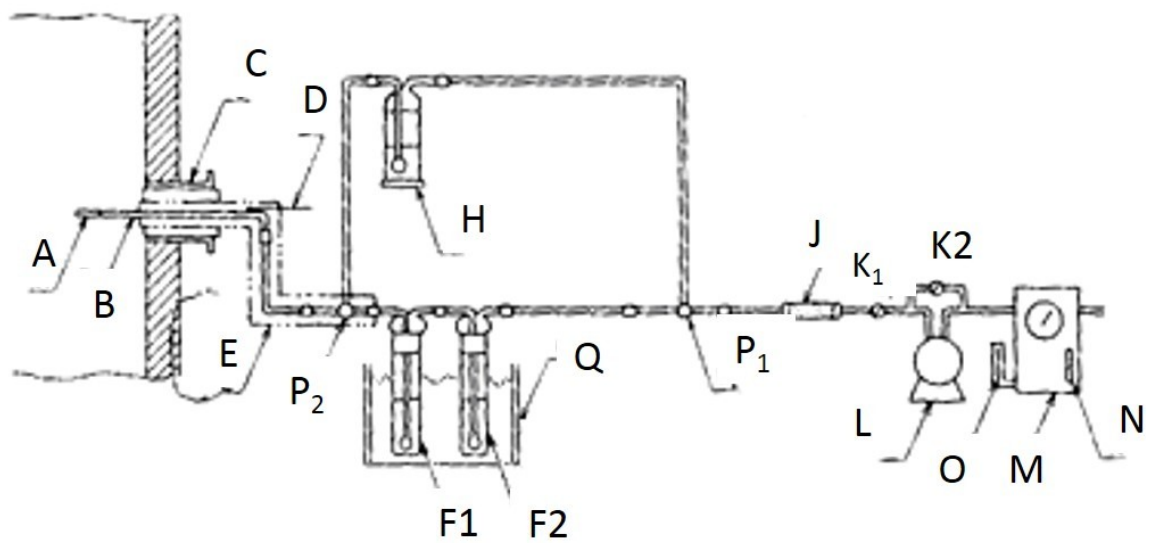
九、品質管制

- (一) 試劑空白樣品分析：每 10 個樣品或每一批次（當每批次樣品少於 10 個時）至少執行一試劑空白樣品分析。分析值可接受標準應低於待測物方法偵測極限之 2 倍。
- (二) 重複樣品分析：每 10 個樣品或每一批次（當每批次樣品少於 10 個時）至少執行一個重複樣品分析，並求其相對差異百分比。差異百分比應在 15 % 以內。
- (三) 查核樣品分析：每 10 個樣品或每一批次（當每批次樣品少於 10 個時）至少執行一個查核樣品分析，並求其回收率應在 85~115 % 範圍內。
- (四) 現場空白樣品分析：每次採樣應執行現場空白樣品，現場空白樣品係指採樣前組裝於系統測漏完成後，不進行採樣即如同樣品回收步驟所收集的樣品，分析值可接受標準應低於待測物方法偵測極限之 2 倍。

十、精密度與準確度：略

十一、參考資料

- (一) 日本規格協會，環境測定 I，排ガス中の硫黃酸化物分析方法，JIS-K0103，2011。
- (二) U.S. EPA. Determination of Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources, 40 CFR, Part 60 APP.A, Method 6, 2016.



圖一 氣體採樣裝置之圖例

A：過濾材料

B：採樣管

C：採樣口

D：溫度計

E：加熱器

F1，F2：250 mL 吸收瓶

H：旁通管路清洗瓶，內裝
50 mL 3% 過氧化氫

Q：冷卻槽

J：乾燥管

K1，K2：流量調整閥

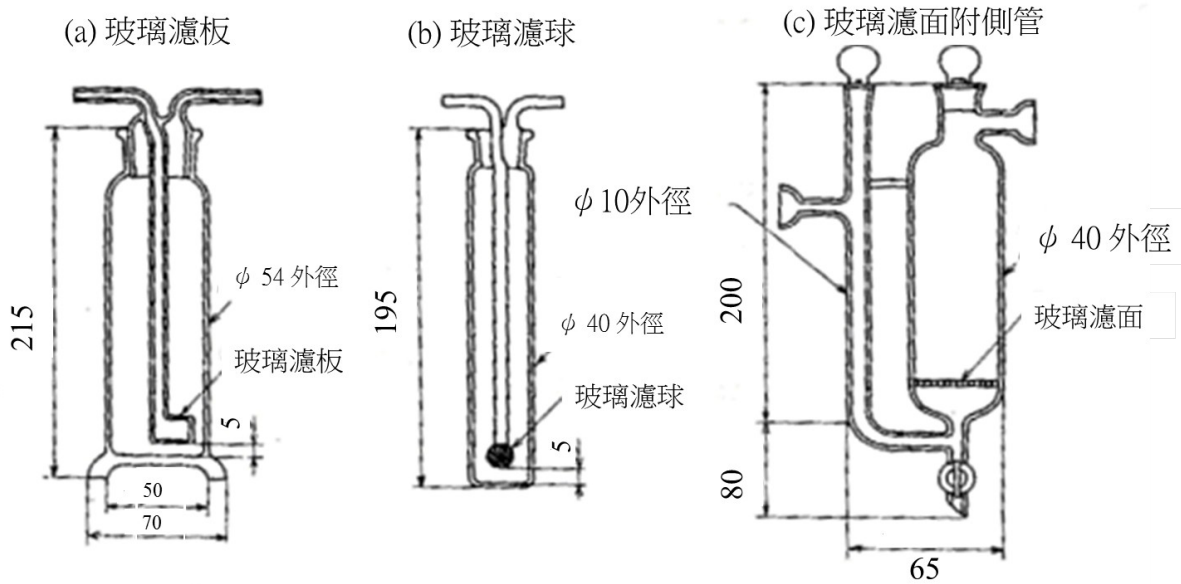
L：抽氣幫浦

M：氣體流量計

N：溫度計

O：壓力計

P₁，P₂：三通活栓



圖二 250 mL 吸收瓶圖例