

# 排放管道中總還原硫檢測方法—氣相層析／火焰光度偵測器法

中華民國86年5月22日（86）環署檢字第28060號公告  
NIEA A439.70C

## 一、方法概要

本方法是先用檸檬酸緩衝溶液將排放管道排氣中的二氧化硫選擇性地除去，次將總還原硫加熱氧化成二氧化硫，最後以氣相層析儀 / 火焰光度偵測器 (Gas Chromatograph / Flame - Photometric Detector, GC/FPD) 測定二氧化硫以求得總還原硫 (Total Reduced Sulfur, TRS) 的含量。此還原硫化合物包括硫化氫 (Hydrogen sulfide)、甲硫醇 (Methyl mercaptan)、硫化甲基 (Dimethyl sulfide)、二硫化甲基 (Dimethyl disulfide)。為使總還原硫能完全氧化成二氧化硫，其煙道氣至少須含有 1% 的氧氣。

## 二、適用範圍

本方法可適用於排放管道排氣中總還原硫之測定。此類總還原硫的化合物包括硫化氫、甲硫醇、硫化甲基、二硫化甲基。

在 1mL 的樣品中，其 GC/FPD 測定二氧化硫的最大極限是 10 ppm。若排放的含量在 10 到 100 ppm 時，測定範圍可藉著降低樣品的量而增大。

## 三、干擾

羰基硫化物 (Carbonyl sulfide) 會部分氧化成二氧化硫而造成正干擾。若煙道中含有碳酸鈣粒狀物質，一但進入含有檸檬酸緩衝溶液之二氧化硫清除器中會造成負干擾；因微粒物質會使 pH 值變大，而使硫化氫在氧化之前即被吸收，故粒狀物質須利用微粒過濾器過濾，以避免干擾。一氧化碳和二氧化碳會使火焰光度計感測失靈，也應在測定二氧化硫之前將其去除。

## 四、設備

(一) 採樣組裝：如圖一

- 1.採樣管：鐵氟龍管，直徑 0.6 公分，纏上抗熱黏著性膠帶，在鐵氟龍管和纖維膠帶之間放置一個可彎曲的熱電偶計。採樣管需用不銹鋼來包覆，以保證在煙道內的堅硬性；在護套前放置一系列不銹鋼配件，以防止水氣和微粒進入採樣管和護套之間。又 0.6 公分有孔的鐵氟龍彎管 (Teflon elbow) 連接在採樣管的入口；而 2.54 公分的鐵氟龍管應連接在彎肘型管之開口端，使採樣管開口能排除微粒的流入，減少微粒吸入採樣組裝中。
- 2.採樣管毛刷：有柄的尼龍豎毛刷，可清洗整支鐵氟龍採樣管。
- 3.微粒過濾器：50 公釐鐵氟龍過濾容器中，內裝孔隙大小為 1 至 2 微米多孔性鐵氟龍過濾器，此過濾容器需置於可防止水氣凝結的熱箱中。
- 4.二氧化硫清除器 (SO<sub>2</sub> scrubber)：300 mL 鐵氟龍吸收瓶三個，和一系列可彎曲且壁厚的鐵氟龍管連接。前面二吸收瓶各含 100 mL 檸檬酸緩衝液，第三個吸收瓶使用前為

一空瓶。其插入溶液之管子尖嘴直徑應小於 3 公釐，且至少深入溶液 5 公分。

5. 燃燒管：直徑 2.5 公分，長 30.54 公分的石英玻璃管，其末端具 0.6 公分外徑，長 15.3 公分。此長度足以使石英玻璃連接器維持在大氣的溫度下，以避免漏氣。或亦可使用其他的設計，在其出口裝上 90° 的玻璃彎管和一個可直接接在第一瓶過氧化氫吸收瓶的接口。
6. 燃燒爐：具有足夠的空間可裝上燃燒管的燃燒室，並具有溫度調節器，可將溫度維持在  $800 \pm 100^\circ\text{C}$ 。而爐子的操作溫度應以熱電偶計來校正，以確保其準確度。
7. 採樣泵：不漏氣且為鐵氟龍塗覆之隔膜式裝置。

## (二) 分析系統

1. 稀釋系統：當高濃度樣品時才需要使用，其材料可使用鐵氟龍或不銹鋼。可升溫至  $120^\circ\text{C}$  且稀釋能力可達到 9:1，如圖二所示。

### 2. 氣相層析儀

- (1) 加熱箱：可維持在  $\pm 1^\circ\text{C}$  範圍內。
- (2) 溫度計：可檢測加熱箱、偵測器和排出口的溫度在  $\pm 1^\circ\text{C}$  範圍內。
- (3) 流速系統：可測樣品、燃料、助燃氣體及載流氣體的流速。
- (4) 火焰光度偵測器：電子計：全信號可放大到  $10^{-9}$  到  $10^{-4}$  安培範圍。

電源：可傳輸到 750 伏特。記錄器：可適合電子計的輸出電壓。旋轉氣閥：配有樣品環圈之多孔鐵氟龍閥。樣品迴路的體積依分析的使用範圍而決定。所有鐵氟龍管及配件之表層須不會與樣品起反應。

(5) 氣相層析管柱：213 公分 Carbosorb B HT100 管柱，或其他管柱可分離二氧化硫與其他的干擾物。

### 3. 校正系統

- (1) 管狀槽：適合滲透管大小之玻璃槽或鐵氟龍槽。
- (2) 流速系統：可測量出通過滲透管之空氣流速的誤差在  $\pm 2\%$  以內者。每次完成實驗後應使用濕式試驗流速計作校正，若校正相差在 5% 以上，該次實驗應放棄。實驗前可選用濕式試驗流速計作校正。
- (3) 恆溫槽：可維持滲透管在校正溫度的  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  內。
- (4) 溫度計：可測恆溫槽的溫度在  $\pm 1^\circ\text{C}$  以內。

## 五、試劑

- (一) 燃料：氫氣，高純度級以上。
- (二) 助燃氣體：此氣體應包含少於 50 ppb 還原硫化物及少於 10 ppm 碳氫化合物才可使用。助燃氣體是由下列的系統所產生：隔膜泵、矽膠乾燥管、活性碳管和流速測量裝置；即氣體是從純淨之空氣系統所產生。又鋼瓶裝壓縮氣體也可以使用。
- (三) 載流氣體：氫氣，高純度級以上。
- (四) 檸檬酸緩衝 (Citrate buffer) 溶液：300 g 檸檬酸鉀 (Potassium citrate) (或 284g 檸檬酸鈉 (Sodium citrate)) 和 41 g 無水檸檬酸 (Anhydrous citric acid) 溶於 1L 的水中，並利用檸檬酸鉀或檸檬酸來調整 pH 在 5.4 到 5.6 之間。
- (五) 校正氣體：二氧化硫滲透管用，或可追溯到美國國家標準技術局 (NIST) 的在氫氣中鋼瓶裝二氧化硫氣體，這校正氣體用來校正 GC/FPD 和稀釋系統用。
- (六) 回收率查核氣體：儲存於鋁製鋼瓶裝在氫氣中的硫化氫，含量約 100 ppm，當作查核及回收率計算用。

- (七) 標準氣體：硫化氫、或甲硫醇、或硫化甲基、或二硫化甲基均確定或公認的氣體，這些氣體亦可校正GC/FPD和稀釋系統。
- (八) 稀釋氣體：空氣中含總還原硫化物應低於 50 ppb和總碳氫化合物低於 10 ppm。

## 六、採樣及保存

在採樣前，依照九(一)節中系統績效查核，以確認採樣組裝及步驟。雖然這個測試是非必須的，但可減少不正確測試而導致測後績效查核之失敗。完成前測試系統績效查核後，將採樣管插入煙道中採樣口適當的位置內，並確定沒有稀釋空氣進入。且在分析前最少要清潔採樣系統 15 分鐘。

## 七、步驟：

- (一) 樣品直接注入氣相層析儀/火焰光度偵測器(GC/FPD)中測定。
- (二) 一次測試的進行應不少於 3 小時或大於 6 小時，且包括 16 次的注入分析，
- (三) 檢查採樣管及過濾器有無堵塞：採樣當中發現樣品的讀數有下降情形時，如果無法以製程來解釋問題，必是採樣管或過濾器發生堵塞，此時應停止採樣。即刻清除採樣管或過濾器堵塞的部份，直到乾淨為止；在重新採樣。必要時一批採樣後應更換採樣管或過濾器。

## 八、結果處理

- (一) 直接從檢量線或利用線性方程式計算出二氧化硫的含量 $C_{SO_2}$ 。

$$(二) C_{TRS} = C_{SO_2} \times d \quad (1)$$

其中

$C_{TRS}$  = 總還原硫濃度，ppm

$C_{SO_2}$  = 二氧化硫濃度，ppm

$d$  = 稀釋因子，無單位

- (三) 平均總還原硫 (Avg. TRS) 濃度

$$Avg. C_{TRS} = \frac{\sum_{i=1}^N C_{TRS}}{N} \quad (2)$$

其中

$N$  = 樣品數目

## 九、品質管制

- (一) 系統績效查核：

執行系統績效查核是 (1) 於測試之前，確認採樣裝置的組合和步驟 (非必須的)，和 (2) 在一次測試後，確認測試操作。測試前至少應作 2 個樣品查核 (非必須的)，並在每 3 小時的操作或每 3 個 1 小時的測試之後，再作另一次查核 (強制性的)。

此查核包括採集已知濃度的硫化氫氣體，並和此已知濃度相互比較。將硫化氫回收率查核氣體和助燃氣體混合在稀釋系統中 (圖二)，調整流速，使獲得硫化氫的濃度

是在煙道氣範圍內或在標準品的 20% 以內和在總流速至少在 2.5L/min 下獲得 1% 的氧氣濃度。可用式 (3)計算回收氣體的濃度。

$$C_{RG} = \frac{(Q_{H2S})(C_{H2S})}{Q_{H2S} + Q_{CG}} \quad (3)$$

其中

$C_{RG}$ = 回收氣體濃度， ppm

$C_{H2S}$ = 硫化氫回收氣體已知濃度， ppm

$Q_{H2S}$ = 硫化氫回收氣體之流速， L/min

$Q_{CG}$ = 燃燒氣體的流速， L/min

為了要準確算出硫化氫的濃度，可以泡沫流量計管作此兩來源之流速校正。收集樣品 30 分鐘，並以七節所述之方法分析。使用多種或其他合適的採樣組裝的採樣管，以確保收集到具有代表性的樣品。

在替換二氧化硫清除器和微粒過濾器等以及清洗採樣管之前，回收查核必須執行；也必須獲得 100±20% 的回收率，才是有效的數據，但不能用來校正數據。並由式 (4) 計算回收率 (R)。每一組樣品均配合執行二氧化硫查核樣品分析。

$$R = \frac{C_{RG}}{C_{RG}} \times 100 \quad (4)$$

(二) 分析系統之校正：

製備一系列三種以上適合 GC/FPD 範圍之此四種主要標準氣體濃度 (對 1mL 樣品約 0.5 到 10 ppm)，注入 GC/FPD 中，每一濃度三次，求其感度 (response)，三次的誤差不可超過平均的 5%，否則重新配製標準樣品。

(三) 校量線製作：

注入不同濃度主要硫化物的標準品，以 GC/FPD 的感度 (或安培電流)與濃度 (ppm) 作圖，求其線性回歸方程式。

(四) 測試前後校正：

以已知濃度的硫化氫查核氣體注入採樣組裝系統，測定採樣管線有無漏失 (如圖三所示)。若漏失 20% 以上，則採樣設備應重新校正。若漏失在 0 至 20%，則其濃度換算應考慮其回收率。

## 十、精密度與準確度

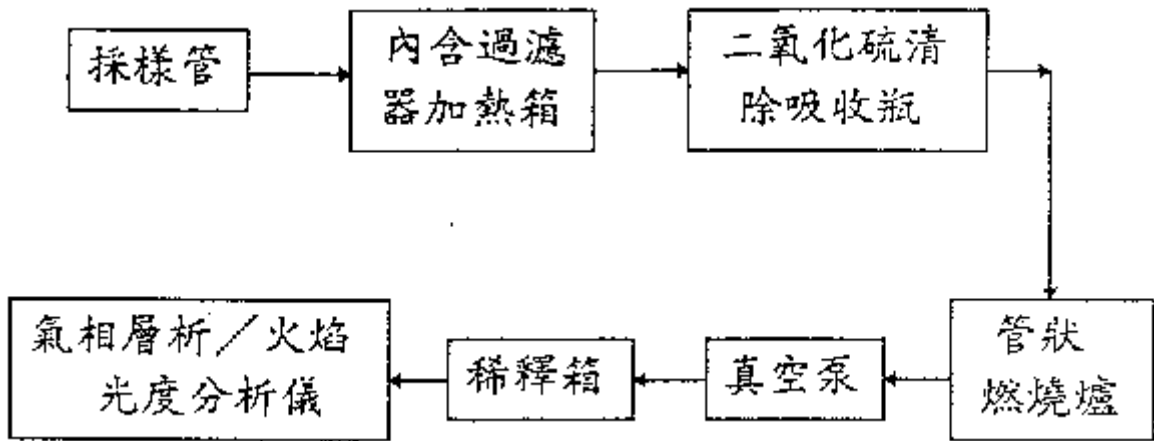
與吸收瓶比較，其平均偏差在 4% 以內。又 GC/FPD 和稀釋系統之精密度為 ±5%，校正偏差在 3 次注入為 5% (24 小時內)，而系統校正準確度在無漏失狀況應接近 100%。

## 十一、參考資料

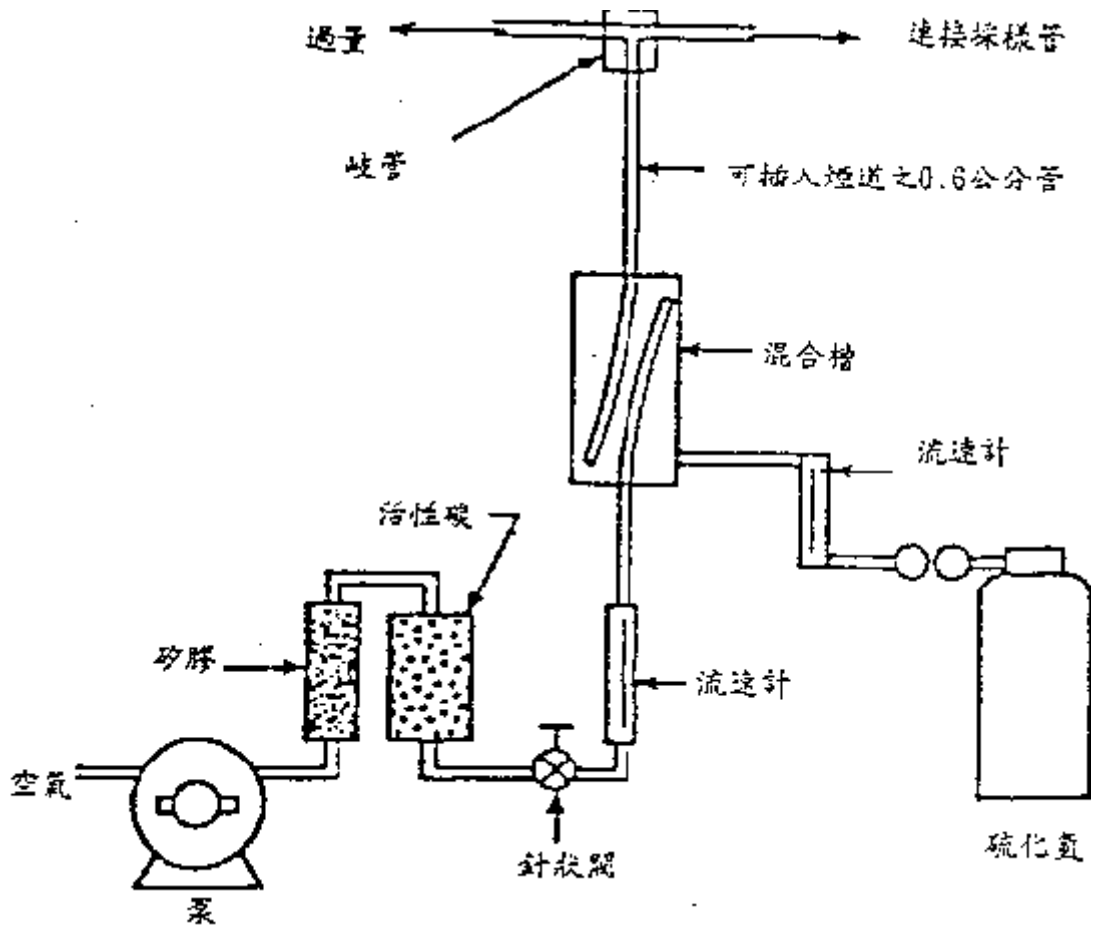
- (一) US EPA 40 CFR Ch.1 Pt.60 App.A, Meth.16B, Determination of Total Reduced Sulfur Emissions From Stationary Sources pp 773-775 (7-1-94 Edition).
- (二) US EPA 40 CFR Ch.1 Pt.60 App.A, Meth.16A, Determination of Total Reduced Sulfur Emissions From Stationary Sources (Impinger Technique) pp 760-773 (7-1-94 Edition).
- (三) National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc. A Study of TRS Measurement Methods. Technical Bulletin No.434. New York, NY, May 1984.12p.
- (四) Margeson, J.H., J.E. Knoll, and M.R. Midgett. A Manual Method for TRS Determination. Draft Available from the authors. Source Branch, Quality Assurance Division, U.S. Environmental

Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711.

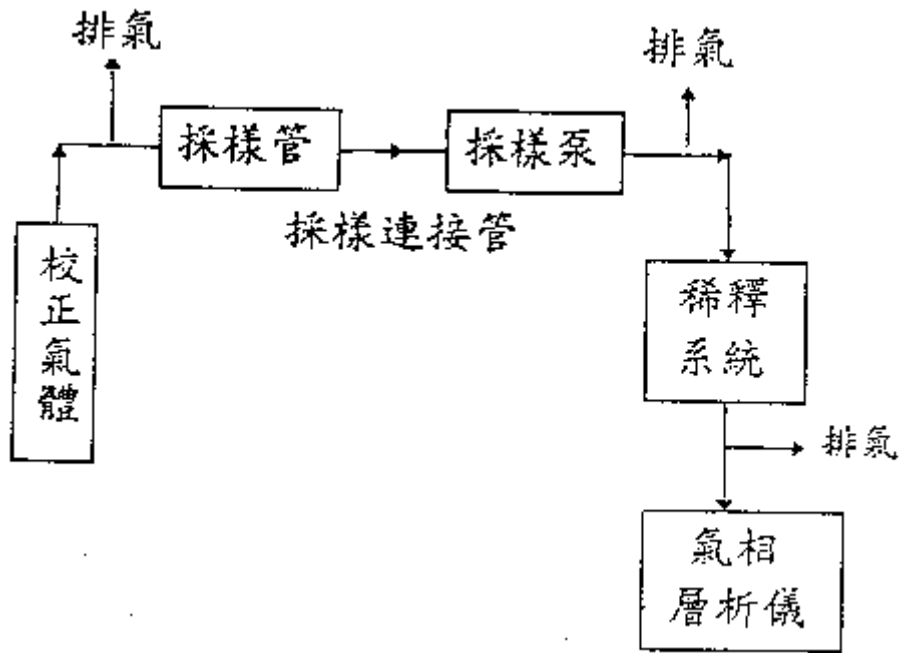
(五) US EPA 40 CFR Ch.1 Pt.60 App.A, Meth.16, Semicontinuous determination of sulfur emissions From Stationary Sources pp753-760 (7-1-94 Edition).



圖一、採樣組裝



圖二、回收氣體稀釋系統



圖三、採樣線路漏失測定