

# 初級固體生質燃料中硫、氯含量檢測方法草案

NIEA A219.00C

## 一、方法概要

將前處理至粒徑小於 1 mm 之初級固體生質燃料樣品，在含有氧氣之燃燒容器中燃燒或密閉容器中消化，使用離子層析儀定量所產生吸收液或消化液中的硫酸根離子及氯離子，再換算成樣品中含硫量%及含氯量%；亦可使用自動分析設備，將樣品在充滿氧氣的燃燒管內燃燒成氣態二氧化硫，去除燃燒產生氣體中水分和微粒後，以紅外線偵測器測量氣態二氧化硫的濃度可得含硫量 (mg)，換算成含硫量 (%)。

## 二、適用範圍

本方法適用於初級固體生質燃料（註 1）中硫、氯含量檢測。

## 三、干擾

略

## 四、設備與材料

（一）分析天平，可精稱至 0.1 mg。

（二）方法 A

1. 壓錠機：能以液壓或機械方式施加約 10 噸的力，並具有適合壓製直徑約 13 mm 顆粒之模具。
2. 燃燒容器：可使用與檢測發熱量相同之燃燒彈筒（參照「初級固體生質燃料發熱量檢測方法 (NIEA A218)」(註 2)），或其他適用檢測樣品中含硫量及含氯量之密閉式氧氣燃燒容器，在分析過程不得洩漏且燃燒冷卻後之液體可完全回收，燃燒容器內部由不鏽鋼或其他不受燃燒程序或產物影響之材質製成。

（三）方法 B

1. 加熱爐 (Heating oven) 或加熱板塊 (Heating block)：電阻式，加熱溫度可達 220°C 且準確度在  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。
2. 微波爐：實驗室用並具有溫度控制功能。
3. 樣品消化瓶：密閉式，一般為含氟聚合物材質製成。
4. 塑膠定量瓶。

（四）方法 C：自動分析設備—紅外線偵測含硫量測定儀（註 3）

- (五) 離子層析儀：參照「水中陰離子檢測方法－離子層析法 (NIEA W415)」。

## 五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則至少為分析試藥級。

- (一) 試劑水：電阻率  $\geq 10 \text{ M}\Omega\text{-cm}$  之試劑水。
- (二) 氧氣：純度  $\geq 99.5\%$  之氧氣，氣體鋼瓶配有適合之壓力調節器及氣體流量控制閥。
- (三) 苯甲酸：粒狀，做為空白樣品分析用，由可追溯至國家或國際標準。
- (四) 助燃劑：如苯甲酸、石蠟油、乙醯丁酸膠囊 (Acetobutyrate capsules)、聚乙烯袋。
- (五) 吸收液：離子層析儀所使用之移動相溶液（如：碳酸鹽/碳酸氫鹽）。
- (六) 濃硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )： $\geq 65\%$  (w/w)。
- (七) 過氧化氫 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )：30% (w/w)。
- (八) 氫氟酸 (HF)：40% (w/w)。
- (九) 硼酸，4% (w/w)：溶解 4 g 硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 於試劑水中，使最終重量為 100 g。
- (十) 固體生質燃料參考物質：須為 CRM 或 SRM 等級，附成分證明文件，可追溯至國家或國際標準。

## 六、採樣與保存

- (一) 樣品採集依據「初級固體生質燃料採樣方法 (NIEA A104)」規定執行，所採集樣品須具代表性，採集之樣品以密封袋（或桶）保存。
- (二) 潮濕樣品須於 24 小時內進行分析，或貯藏於  $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，最長保存期限 7 天，或者依「初級固體生質燃料中水分測定方法 (NIEA A217)」七、(一) 步驟進行預乾燥處理，乾燥或預乾燥後樣品，保存於乾燥陰涼處，最長保存期限 180 天。保存期間若有發黴、蕈類或昆蟲等生物滋生現象，則需立即分析樣品。

## 七、步驟

- (一) 樣品依「初級固體生質燃料中水分檢測方法 (NIEA A217)」七、(一) 進行樣品預乾燥（視需要）、破碎及過篩等前處理，至粒徑小於 1 mm 之樣品。

(二) 方法 A：在含有氧氣之燃燒容器中燃燒

1. 樣品通常以顆粒形式進行燃燒，取約 1 g 粒徑小於 1 mm 之樣品（精稱至 0.1 mg，或依儀器說明書取用其他樣品量），置於壓錠機施加適當的力製備成緊實不易破碎顆粒，若與發熱量同時進行量測，則樣品量需依據「初級固體生質燃料發熱量檢測方法 (NIEA A218)」進行調整。
2. 同時另取一份粒徑小於 1 mm 之樣品，依「初級固體生質燃料中水分檢測方法 (NIEA A217)」檢測水分含量，或將粒徑小於 1 mm 之樣品保存在有效密封之小容器中，直至進行水分含量測定。
3. 將樣品置入石英玻璃或金屬坩堝中(註 4)。
4. 若同時檢測發熱量，添加 1 mL 至 5 mL 試劑水至燃燒容器，也可省略添加試劑水。分析空白樣品與一般樣品時，須使用相同量之試劑水及吸收液，吸收溶液可改為離子層析儀所使用之移動相溶液（如：碳酸鹽/碳酸氫鹽）。檢測方法建立與空白樣品分析必須與樣品相同，添加等量之試劑水或吸收溶液。
5. 將坩堝置於燃燒容器中並安裝點火線，組裝燃燒容器確保無洩漏條件下，先充填 30 bar 之氧氣後點火燃燒。(註 5)
6. 燃燒後，依儀器使用手冊操作緩慢洩壓，再打開燃燒容器。
7. 以試劑水沖洗燃燒容器、上蓋及坩堝（包含坩堝中燃燒殘留物），沖洗時，注意須將所有燃燒殘留物一併收集，收集所有洗液至定量瓶（50 mL 或 100 mL），定容前先以 0.45  $\mu\text{m}$  孔徑之濾紙過濾並以試劑水定容至標線。
8. 如果樣品含有高濃度的硫或氯 (>2%)，燃燒後氣體應通過具濾片之洗氣瓶 (Gas washing bottle)，以確保所有酸性氣體成分溶解。洗氣瓶溶液及燃燒容器之洗液可合併分析或各別分析(註 6、註 7)
9. 空白樣品分析：以苯甲酸當作空白樣品分析。

(三) 方法 B:在密閉容器中消化 (註 8)

1. 稱取約 500 mg 粒徑小於 1 mm 之樣品，精稱至 1 mg 置入消化瓶中。
2. 同時另取一份粒徑小於 1 mm 之樣品，依「初級固體生質燃料中水分檢測方法 (NIEA A217)」檢測水分含量，或將粒徑小於 1 mm 之樣品保存在有效密封之小容器中，直至進行水分含量測定。

3. 消化瓶加入 4.0 mL 過氧化氫、8.0 mL 濃硝酸及 1.0 mL 氫氟酸（如果預期樣品的灰份含量高於 10%，則加 2.0 mL 氫氟酸），靜置 5 分鐘。
  4. 蓋上消化瓶蓋子，依使用設備設定加熱程式：
    - (1) 加熱爐或加熱板塊
      - 步驟 1：1 小時內，升溫至 220°C。
      - 步驟 2：在 220°C，維持加熱 1 小時。
    - (2) 微波爐
      - 步驟 1：15 分鐘內升溫至 190°C。
      - 步驟 2：在 190°C 維持加熱 20 分鐘。
  5. 冷卻至室溫後，打開消化瓶蓋子加入 10 mL 4% 硼酸溶液以中和氫氟酸(如果加入 2.0 mL 氫氟酸，則加 20 mL 4% 硼酸溶液)。
  6. 蓋上消化瓶蓋子，重新設定加熱程式以中和氫氟酸。
    - (1) 加熱爐或加熱板塊
      - 步驟 1：快速升溫至 180°C。
      - 步驟 2：在 180°C，維持 15 分鐘。
    - (2) 微波爐
      - 步驟 1：快速升溫至 150°C。
      - 步驟 2：在 150°C，維持 15 分鐘。
  7. 冷卻後，將消化液置入定量瓶中，並以試劑水淋洗消化瓶壁並將淋洗液轉移到定量瓶中，再以試劑水定容至適當體積（視使用之分析儀器而定）。
- (四) 方法 C：自動分析設備，參照「煤炭中含硫量檢測方法—高溫管爐(NIEA M209)」測定含硫量%。
- (五) 方法 A 或 B 之樣品消化液分析：參照「水中陰離子檢測方法—離子層析法(NIEA W415)」，同時定量樣品分解後之吸收液中氯離子及硫酸根離子含量。

## 八、結果處理

每個樣品必須執行重複樣品分析，以平均值出具報告，依下列公式計算硫及氯含量。

$$\text{含硫量(乾基)}(\%) = \frac{(C_s - C_0) \times V}{m} \times 0.3338 \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

$$\text{含氯量(乾基)}(\%) = \frac{(C_{Cl} - C_0) \times V}{m} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

$C_s$ ：樣品吸收液中硫酸根離子濃度 (mg/L)。

$C_{Cl}$ ：樣品吸收液中氯離子濃度 (mg/L)。

$C_0$ ：空白樣品吸收液中硫酸根離子或氯離子濃度 (mg/L)。

$V$ ：樣品吸收液定量體積 (L)。

0.3338：為硫及硫酸根離子相對莫耳質量之化學計算比率。

$m$ ：樣品取樣量 (mg)。

$M_{ad}$ ：樣品水分含量 (%)，參照「初級固體生質燃料中水分檢測方法 (NIEA A217)」測定。

## 九、品質管制

- (一) 檢量線：檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。檢量線確認相對誤差值應在 15% 以內。
- (二) 檢量線查核：移動相溶液重新配製、每批次或每 12 小時為週期之樣品分析前及分析後，應執行檢量線查核，其相對誤差值應在 15% 以內。
- (三) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次，以儀器校正濃度範圍內生質燃料參考物質進行查核，取樣量不超過儀器校正時之最大取樣量，回收率應在 80% 至 120% 範圍內。
- (四) 空白樣品分析：對於硫和氯元素含量高之粒徑小於 1 mm 之樣品，其空白樣品吸收液中的測值則必須要小於等於樣品吸收液中的 10%；對於元素含量低的樣品（如含量在 500 mg/kg 以下），其空白樣品測值則必須要小於等於樣品測值的 30%。
- (五) 重複樣品分析：每個樣品必須執行重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。

## 十、精密度與準確度

不同實驗室分析木屑及廢棄橄欖殘餘物中硫和氯含量分析數據 (乾基) 如表一及表二。

## 十一、參考資料

- (一) International Standard ISO 16994.Solid biofuels—Determination of total content of sulfur and chlorine, 2016-07-01.
- (二) International Standard ISO 16967.Solid biofuels—Determination of major elements—Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti. 2015-04-15

- 註 1：初級固體生質燃料：指農林植物、木材及其殘留物未經化學處理、膠合或表面塗裝程序作為燃料使用者，且非屬廢棄物再利用燃料者。
- 註 2：並非所有彈卡計皆可作為燃燒容器使用，因燃燒之原理、燃燒之材料或燃燒容器表面，可能會吸附或與燃燒所產生之酸性氣體反應，而無法將容器清除乾淨。
- 註 3：因濃度範圍不同及未知的基質效應影響，自動分析設備須使用性質相近之固體生質燃料確認後使用，如草本生質物參考物質不適合作為木本生植物驗證用。
- 註 4：如有需要，可添加助燃劑增進劑幫助完全燃燒，添加方式如下：
- 1.液體助燃劑：當樣品顆粒質量確定之後，液體助燃劑以逐滴的方式加入在坩堝上的顆粒（允許液體被吸附）；添加量必須要精準稱重。
  - 2.燃燒袋或膠囊：樣品以粉狀的形式裝填於燃燒袋或膠囊中，精確稱重樣品裝填前後的質量，以計算樣品之裝填質量。
  - 3.固體助燃劑：當樣品顆粒質量確定之後，添加適當量的固體助燃劑（如：苯甲酸）並精確稱重添加量。小心混和樣品與固體助燃劑，並將混和物壓錠成顆粒。確認顆粒之重量為樣品與固體助燃劑總和。
- 註 5：若樣品含氯量非常低，通常用於點火之棉線可能會貢獻含氯量而影響測值，可使用不需棉線之高純度可燃樣品支架來避免。
- 註 6：若樣品含有高量灰分 (> 5%)，則硫和氯有可能被捕捉於燃燒後之殘留物中，須減少樣品量並添加助燃劑使燃燒完全。
- 註 7：若接續在分析含高濃度硫或氯樣品（如：草本樣品與廢棄物樣品）後分析含有低濃度硫或氯樣品（如：原木），需特別注意避免跨樣污染。最有效率之清洗燃燒容器方式為利用純苯甲酸進行多次燃燒。
- 註 8：有些消化彈系統使用含氟聚合物容器而容許溫度無法超過 170 °C，當有此情形，若以相同初級固體生質燃料參考物質以此溫度，並保持更長消化時間得到測出相近結果，則可採用較低溫度進行消化。

表一 生質燃料中含硫量分析數據

樣品	n	l	o %	x %	S <sub>R</sub> %	CV <sub>R</sub> %	S <sub>r</sub> %	CV <sub>r</sub> %
木屑	20	90	5.2	0.009	0.003	34	0.001	12
廢棄橄欖殘餘物	23	111	1.8	0.12	0.021	17	0.007	5.4

表二 生質燃料中含氮量分析數據

樣品	n	l	o %	x %	S <sub>R</sub> %	CV <sub>R</sub> %	S <sub>r</sub> %	CV <sub>r</sub> %
木屑	17	75	7.4	0.006	0.003	52	0.001	13
廢棄橄欖殘餘物	16	75	0	0.20	0.02	8.0	0.01	2.8

符號說明：

- n 去除異常值後之實驗室數量
- l 無異常分析值之數量
- o 重複分析異常值百分比
- x 全部平均值
- S<sub>R</sub> 再現性之標準偏差值
- CV<sub>R</sub> 再現性之變異係數
- S<sub>r</sub> 重複性之標準偏差
- CV<sub>r</sub> 重複性之變異係數

資料來源：參考資料(一)