

# 碳、氫、硫、氧、氮元素含量檢測方法—元素分析儀法草案

NIEA M403.02B

## 一、方法概要

樣品在純氧環境下燃燒，將碳、氫、硫、氮等元素完全轉換成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$  及  $\text{NO}_x$  等混合氣體，以載送氣體將燃燒後之氣體載送至銅還原管，將  $\text{NO}_x$  還原成  $\text{N}_2$ ， $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  及  $\text{SO}_2$  等氣體經過  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  吸附/脫附管各別吸附及脫附，或經 GC-column 分離。最後通過偵測系統如熱傳導偵測器(Thermal conductivity detector) 或非分散性紅外線偵測器(Non-dispersive infrared sensor)，測定  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  等氣體之濃度，然後求得碳、氫、硫、氮元素含量。

氧元素利用含高碳之化合物與樣品混合，在約  $1100^\circ\text{C}$  時將氧裂解並完全轉換生成  $\text{CO}$  或  $\text{CO}_2$ ，再利用偵測系統測定  $\text{CO}$  或  $\text{CO}_2$  之濃度，換算後可求得樣品中氧元素之含量。

## 二、適用範圍

本方法適用於廢棄物樣品中碳、氫、硫、氧、氮及煤炭中碳、氫、氮元素含量分析。

## 三、干擾

略

## 四、設備與材料

- (一) 烘箱：附排氣設備，且能控溫在  $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。
- (二) 乾燥器。
- (三) 分析天平：能精稱至  $0.1 \text{ mg}$ 。
- (四) 元素分析儀：含高溫爐溫度可達  $900^\circ\text{C}$  至  $1150^\circ\text{C}$ 、熱傳導偵測器或非分散性紅外線光度計，可設定燃燒及裂解條件（如：溫度、時間、氧化劑等）使樣品完全燃燒或裂解，並自動計算樣品中碳、氫、硫、氧及氮等元素含量。

- (五) 研磨器：以瑪瑙、氧化鋯或其他不干擾分析之材質製成。
- (六) 標準篩：孔徑 1 mm (18 mesh)。
- (七) 高強度剪刀、粉碎機（可將樣品切割及粉碎至 1 mm 以下）。

## 五、試劑

檢測時使用的試劑除非另有說明，否則必須為試藥級。

- (一) 載送氣體：氦氣或氬氣，品質符合儀器原廠規定。
- (二) 氧氣：品質符合儀器原廠規定。
- (三) 添加劑：其種類及品質符合儀器原廠規定。
- (四) 檢量線及檢量線查核標準品：具純度證明文件之純物質，若文件中未提供各元素的指定值，則可利用證書所述的純度來計算各元素之含量理論值(註1)。標準品依儀器原廠建議使用，且檢量線標準品應不同於檢量線查核標準品，於乾燥箱中保存於乾燥箱中保存(註2)。
- (五) 煤標準品：可使用煤驗證參考物質 (CRM) 或煤參考物質 (RM)，調整感應訊號及查核用。附成分證明，最大粒徑 0.250 mm (60 mesh)，以乾基表示，元素含量與參考資料分析方法相符之確認值。
- (六) 錫箔、錫囊：裝填樣品用，其他符合儀器原廠規定之材質亦可。

## 六、採樣與保存

### (一) 廢棄物樣品

1. 必須視樣品種類，分別依據「一般廢棄物（垃圾）採樣方法 NIEA R124」、「事業廢棄物採樣方法 NIEA R118」、「廢棄物焚化灰渣採樣方法 NIEA R119」或其他基質適用之採樣方法，所採集樣品必須具有代表性。
2. 為避免大氣濕度之干擾，樣品需妥善以乾燥器保存，實驗過程樣品應儘量避免與大氣接觸。

## (二) 煤炭樣品

- 1.於進入燃燒設備前適當位置採集足夠煤炭樣品(依煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208) 中表一)，如有混燒煤炭以外之其他燃料，則在煤炭堆置場採集煤炭樣品(靜態堆置煤炭會有粒度偏析現象，取樣位置數可酌予增加)。如混燒不同來源煤炭，則分別採不同來源煤炭樣品。
- 2.採集之煤炭樣品，全部帶回檢驗室進行後續破碎、過篩與縮分。
- 3.採集後之樣品，以不透氣的密封袋或罐密封保存，並盡量避免樣品暴露於雨、雪、風和陽光下或接觸吸水材料，以避免樣品中水分變化。

## 七、步驟

### (一) 樣品製備

#### 1.廢棄物樣品

- (1) 依據一般廢棄物(垃圾)檢測方法總則(NIEA R125)分類烘乾後，將顆粒減小至直徑小於 1 mm；或將固態樣品烘乾粉碎研磨。
- (2) 將粉碎後之樣品約 5 g 至 10 g (精稱至 0.1 mg)，於  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  烘箱中乾燥 2 小時，再取出並移入乾燥器中冷卻。
- (3) 依據一般廢棄物(垃圾)水分測定方法—間接測定法(NIEA R213)測定樣品之總水分。

#### 2.煤炭樣品

依據煤炭中水分檢測方法(NIEA M208)七、(一)2 前處理之 0.250 mm 風乾細煤炭樣品，測定煤炭及煤標準品中氫元素含量後，需於 48 小時內另取 1 份進行煤炭中水分測定。

### (二) 儀器準備：

- 1.因各廠牌儀器之構造設計不同，詳細之操作步驟(包含所使用試劑種類、試劑規格、檢測所需樣品粒徑大小、重量及空白分析方式)請依儀器廠商操作說明書執行。以下為分析碳、氫、硫、氮

含量之一般操作步驟，若要分析氧含量請依儀器原廠操作說明更換相關耗材及設定儀器條件。

- 2.以煤炭樣品或標準品進行儀器感應訊號調整：選擇乾基碳含量大於75%且水分低於3%之煤炭樣品或標準品，依儀器操作手冊分析感應訊號標準品4次，捨棄第1次測值，其餘3次的碳、氫或氮元素含量測值間差異%，必須小於表二重複性限值之1.2倍。

### (三) 檢量線製備

#### 1.初始校正：

儀器開始使用或任何重要儀器參數有所改變（如高溫爐、偵測器更換）時必須執行，取6個不同重量之標準品，進行檢量線製備，製備方式依儀器原廠規範執行，以線性回歸方式建立檢量線。

### (四) 樣品分析

樣品及參考物質分析前，取適當量（精稱至0.1 mg）置於錫箔或錫囊壓錠，將壓錠後之樣品置入元素分析儀樣品槽，設定儀器條件進行元素分析。

## 八、結果處理

- (一) 廢棄物樣品：由元素分析儀讀出樣品中各元素含量為（乾基）%，經下列公式換算為濕基%。

$$\text{各元素含量（濕基）\%} = \text{各元素含量（乾基）\%} \times \frac{100 - W_{H_2O}}{100}$$

$W_{H_2O}$ ：廢棄物水分%，依事業廢棄物水分測定方法—間接測定法（NIEA R203）

- (二) 煤炭中碳、氫及氮元素含量：由元素分析儀讀出樣品中的元素含量為風乾基%，經下列公式換算為乾基%。

$$\text{煤炭中碳元素含量（乾基）\%} = \text{Cad} \times \frac{100}{(100 - R)}$$

$$\text{煤炭中氫元素含量（乾基）\%} = (\text{Had} - 0.1119 \times R) \times \frac{100}{(100 - R)}$$

$$\text{煤炭中氮元素含量 (乾基) \%} = \text{Nad} \times \frac{100}{100 - R}$$

Cad：煤炭中碳元素含量(風乾基)%

Had：煤炭中氫元素含量(風乾基)%

Nad：煤炭中氮元素含量(風乾基)%

R：煤炭水分含量%，依煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208)

## 九、品質管制

### (一) 廢棄物樣品

- 1.檢量線:線性相關係數 (r 值) 應為 0.995 以上，檢量線建立後，使用不同來源或不同批號之查核標準品進行檢量線確認，相對誤差值應在 ±10% 以內。
- 2.檢量線查核:每 10 個樣品或每批次樣品分析結束時，應以檢量線標準品進行查核，相對誤差值應在 ±10% 以內。
- 3.空白樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品分析結束時，至少執行 1 次空白樣品分析，空白樣品分析值應符合儀器原廠建議之規範。
- 4.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，並以平均值出具報告。

### (二) 煤炭樣品

- 1.檢量線:線性相關係數 (r 值) 應為 0.995 以上，檢量線建立後及完成樣品分析後，使用不同來源或不同批號之查核標準品進行檢量線確認，碳、氫及氮元素的測值與確認值之相對誤差值分別應在 1.2%、2.1%及 1.8% 內。
- 2.檢量線查核:每 10 個樣品或每批次樣品分析結束時，應以查核標準品進行查核，碳、氫及氮元素的測值與確認值之相對誤差值分別應在 1.2%、2.1%及 1.8% 內。
- 3.煤標準品查核：每日分析前、每 10 個樣品或每批次樣品分析結束時，應以煤標準品進行查核，碳、氫及氮元素乾基值與煤標準

品成分證明確認值之絕對差值分別應在 0.7%、0.2%及 0.11% 內。

4. 空白樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品分析結束時，至少執行 1 次空白樣品分析，空白樣品訊號值應小於檢量線最低點之 1%。
5. 重複樣品分析：每個樣品必須執行重複樣品分析，其重複差異應符合表二，並以平均值出具報告。

#### 十、精密度與準確度

- (一) 煤炭樣品中碳、氫及氮元素含量、重複性與再現性如表二。
- (二) 國內某單一實驗室執行三種廢棄物碳、氫、硫、氮及氧元素檢測結果如表三。

#### 十一、參考資料

- (一) Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke, ASTM D5373, 2016.
- (二) Japanese Industrial Standard, Coal and Coke - Determination of constituents, JIS M8813, 2006.

註 1：一般發電用煤之氫含量介於 4.5%至 6.1%間。使用者可利用此信息選擇適當之檢量線標準品及建立檢量線範圍。氮含量則介於 0.5%至 1.8%間，表一所列標準品皆無法滿足發電用煤的氮含量預期範圍，可於檢量線建立後以煤標準品查核氮元素乾基值與成分證明確認值之絕對差值在 0.11%內。

註 2：常用檢量線及檢量線查核標準品如表一

註 3：實驗室人員應減少或消除廢棄物的量或毒性，本檢測方法產生之廢液，依重金屬廢液處理原則處理。

註 4：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新者為準。

表一 常用檢量線及檢量線查核標準品及元素含量理論值

標準品名稱	中文名稱	化學式	C %	H %	N %
EDTA	乙二胺四乙酸	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	41.1	5.5	9.6
Phenylalanine	苯丙氨酸	$C_9H_{11}NO_2$	65.4	6.7	8.5
Acetanilide	乙酰苯胺	$C_8H_9NO$	71.1	6.7	10.4
BBOT	双叔丁基苯甲噻吩	$C_{26}H_{26}N_2O_2S$	72.5	6.1	6.5
Graphite	石墨	C	100	—	—

表二 本方法檢測煤炭樣品碳、氫及氮元素含量、重複性與再現性

煤炭	含量	重複性%(r)	再現性%(R)
碳	54.9 ~ 84.7	0.45	1.00
氫	3.25 ~ 5.10	0.10	0.25
氮	0.57 ~ 1.80	0.05	0.15

表三 三種廢棄物碳、氫、硫、氮及氧元素檢測結果

廢棄物	碳	氫	硫	氮	氧
廢 檢測平均值%	44.0	6.87	0.17	1.39	32.8
棄 標準偏差%	0.78	0.26	0.01	0.05	2.19
物 相對標準偏差%	1.77	3.72	2.93	3.91	6.68
一 測定次數	5	5	5	5	7
廢 檢測平均值%	49.3	7.97	0.11	1.30	33.3
棄 標準偏差%	0.49	0.13	0.01	0.08	1.72
物 相對標準偏差%	0.99	1.67	5.54	6.49	5.18
二 測定次數	5	5	5	5	5
廢 檢測平均值%	48.0	7.93	0.24	1.33	30.2
棄 標準偏差%	1.90	0.25	0.02	0.07	1.45
物 相對標準偏差%	3.96	3.11	7.17	5.07	4.81
三 測定次數	5	5	4	5	4