

初級固體生質燃料中硫、氯含量檢測方法

中華民國 110 年 10 月 29 日環署授檢字第 1101005695 號

自公告日生效

NIEA A219.01B

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濃度，換算成樣品中含硫量及含氯量；自動分析設備，如紅外線偵測含硫量測定儀或元素分析儀，亦可作為使用之儀器測量分析樣品中含硫量及含氯量。

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 0.01 mg。

（二）含有氧氣之燃燒式消化容器

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彈卡計（參照「初級固體生質燃料發熱量檢測方法 (NIEA A218.0)」（註 2、註 3、註 4）），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，在分析過程中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。
3. 石英或金屬坩堝。

（三）密閉式消化容器

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 ± 10 °C。
2. 微波消化裝置：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) 自動分析設備

1. 紅外線偵測含硫量測定儀：參照「煤炭中含硫量檢測方法—高溫管爐燃燒法 (NIEA M209.0)」四、設備與材料。
2. 元素分析儀：含高溫爐（溫度可達 900 °C 至 1150 °C）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，並利用熱傳導偵測器、非分散性紅外線偵測器或電化學偵測器等執行檢測。

(五) 離子層析儀：包括注入閥、樣品迴路、保護管柱、陰離子層析管柱、抑制裝置、具溫度補償之電導度偵測器及數據處理設備，且可提供 1 mL/min 至 5 mL/min 移動相溶液流量及 1400 kpa 至 6900 kpa 壓力或適用於各廠牌儀器之特殊規定。

1. 陰離子層析管柱：具苯乙烯—二乙烯基苯 (Styrene divinyl benzene-based) 或類似材質之層析管柱，對待測陰離子有良好分離效果者。
2. 保護管柱：與層析管柱具有相同材質，用以保護陰離子層析管柱，避免污染或損壞。
3. 抑制裝置：具陽離子交換樹脂薄膜或纖維，能連續將待測陰離子及移動相溶液轉換成酸之型態，或其它類似有效之背景抑制裝置（註 5）。

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 $\geq 10 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
- (二) 氧氣：純度 $\geq 99.5\%$ ，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，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 (HNO_3)： $\geq 65\%$ (w/w)。
- (七) 過氧化氫 (H_2O_2)：30% (w/w)。
- (八) 氫氟酸 (HF)：40% (w/w)，特別留意氫氟酸會造成健康之危害。

(九) 硼酸，4 % (w/w)：溶解 4 g 硼酸 (H_3BO_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 A104.0)」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) 目視或觸感潮濕樣品須於 24 小時內進行分析，或貯藏於 $4\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ，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 A217.0)」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。保存期間定期檢查樣品，若有真菌或其他生物活性增加之跡象，則需立即分析樣品。

七、步驟

(一) 依「初級固體生質燃料中水分檢測方法 (NIEA A217.0)」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，樣品分析依下列方式擇一使用。

(二) 在含有氧氣之燃燒容器中消化，消化液以離子層析儀上機分析

1. 稱取約 1 g（精稱至 0.1 mg）粒徑小於 1 mm 之樣品，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 A218.0)」進行調整，且燃燒容器之使用須注意操作安全（註 4）。

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 A217.0)」七、(三) 檢測水分含量。

3. 將樣品置入石英或金屬坩堝中（註 6）。

4. 添加 1 mL 至 5 mL 試劑水至燃燒容器，分析空白樣品與一般樣品時，須使用相同量之試劑水作為吸收液，亦可使用離子層析儀所使用之移動相溶液（如：碳酸鹽/碳酸氫鹽）作為吸收液。

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 7）。

6. 燃燒後靜置（註 8），依儀器使用手冊操作緩慢洩壓，再打開燃燒容器。

7. 以試劑水澈底沖洗燃燒容器、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，並以 0.45 μm 孔徑之濾紙過濾後，以試劑水定容至 50 mL 或 100 mL。
8. 若樣品含有高濃度硫或氯 (> 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個別分析（註 9、註 10）。
9. 離子層析儀之準備及檢量線製備：參照「水中陰離子檢測方法—離子層析法 (NIEA W415.5)」七、（一）及七、（二），檢量線之相關係數應大於或等於 0.995，檢量線製備完成後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度，進行檢量線確認，檢量線確認相對誤差值應在 15% 以內。
10. 樣品消化液分析：選擇適當體積之樣品迴路 (Sample loop)，用乾淨注射針筒將樣品消化液以手動方式注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣品，打開注入樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液流入離子層析儀中（亦可依個別儀器之自動化樣品注入設備操作），並依波峰面積、高度或感應強度，由檢量線求得樣品消化液中待測硫酸鹽及氯離子濃度。
11. 空白樣品分析：以苯甲酸當作空白樣品分析。

(三) 在密閉容器中消化（註 11），消化液以離子層析儀上機分析

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 A217.0)」七、（三）檢測水分含量。
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，若樣品在不添加氫氟酸之情形下，其測值與添加氫氟酸之測值相同，則可不添加氫氟酸及中和氫氟酸之步驟。
4. 蓋上消化瓶蓋子，依使用設備設定加熱程式，或依儀器說明書設定：
 - (1) 加熱爐或加熱板塊（註 12）：1 小時內，升溫至 220 $^{\circ}\text{C}$ ，在 220 $^{\circ}\text{C}$ 維持加熱 1 小時。
 - (2) 微波消化裝置（註 13）：15 分鐘內升溫至 190 $^{\circ}\text{C}$ ，在 190 $^{\circ}\text{C}$ 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（若加入 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：快速升溫至 180 °C，在 180 °C 維持加熱 15 分鐘。

(2) 微波消化裝置：快速升溫至 150 °C，在 150 °C 維持加熱 15 分鐘。

7. 冷卻後，以 0.45 μm 孔徑之濾紙過濾後，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）。

8. 離子層析儀之準備及檢量線製備：參照「水中陰離子檢測方法—離子層析法 (NIEA W415.5)」七、(一) 及七、(二)，檢量線之相關係數應大於或等於 0.995，檢量線製備完成後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度，進行檢量線確認，檢量線確認相對誤差值應在 15 % 以內。

9. 樣品消化液分析：選擇適當體積之樣品迴路 (Sample loop)，用乾淨注射針筒將樣品消化液以手動方式注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣品，打開注入樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液流入離子層析儀中（亦可依個別儀器之自動化樣品注入設備操作），並依波峰面積、高度或感應強度，由檢量線求得樣品消化液中待測硫酸鹽及氯離子濃度。

(四) 使用自動分析設備分析

1. 取一份粒徑小於 1 mm（註 14）之樣品及檢量線建立用之固體生質燃料參考物質，依「初級固體生質燃料中水分檢測方法 (NIEA A217.0)」七、(三) 檢測水分含量。

2. 下列自動分析設備擇一使用（註 15）

(1) 紅外線偵測含硫量測定儀

A. 儀器調校：依照儀器使用手冊調校儀器。

B. 檢量線製備：依儀器使用手冊或依下列方式執行

a. 稱取 5 個不同重量之固體生質燃料參考物質，根據成分證明的含硫量（乾基）(%)，依下列公式計算含硫量（風乾基）(%) 及含量 (mg)。

$$\begin{aligned} & \text{固體生質燃料參考物質含硫量 (風乾基) (\%)} \\ & = \text{成分證明之含硫量 (乾基) (\%)} \times \frac{(100-R)}{100} \end{aligned}$$

固體生質燃料參考物質含硫量 (mg)

$$= \text{固體生質燃料參考物質含硫量 (風乾基) (\%)} \\ \times \frac{(\text{取樣量(風乾基)}(\text{mg}))}{100}$$

R：固體生質燃料參考物質水分含量 (%)。

b. 以參考物質稱取量換算之含硫量 (mg) 與紅外線偵測器測得之二氧化硫吸光度繪製成檢量線，其相關係數應大於或等於 0.995。

c. 檢量線確認：檢量線製備完成應即以第二來源之固體生質燃料參考物質進行重複分析，其平均值與標準值之相對誤差應在 ± 15 % 以內。

C. 樣品分析：參照「煤炭中含硫量檢測方法—高溫管爐燃燒法 (NIEA M209.0)」七、(三) 2 或七、(三) 3。

(2) 元素分析儀偵測含硫量或含氮量

A. 儀器調校：依照儀器使用手冊調校儀器。

B. 檢量線製備 (註 16)：依儀器使用手冊或依下列方式執行

a. 稱取 5 個不同重量之固體生質燃料參考物質，根據成分證明的含硫量或含氮量 (乾基) (%)，依下列公式計算含硫量或含氮量 (風乾基) (%) 及 (mg)。

$$\text{固體生質燃料參考物質含硫量或含氮量 (風乾基) (\%)} \\ = \text{成分證明之含硫量或含氮量 (乾基) (\%)} \times \frac{(100-R)}{100}$$

固體生質燃料參考物質含硫量或含氮量 (mg)

$$= \text{固體生質燃料參考物質含硫量或含氮量 (風乾基) (\%)} \\ \times \frac{(\text{取樣量(風乾基)}(\text{mg}))}{100}$$

R：固體生質燃料參考物質水分含量 (%)。

b. 以參考物質稱取量換算之含硫量或含氮量 (mg) 與元素分析儀測得之訊號值繪製成檢量線，其相關係數應大於或等於 0.995。

c. 檢量線確認：檢量線製備完成應即以第二來源之固體生質燃料參考物質進行重複分析，其平均值與標準值相對誤差應在±15%以內。

C. 樣品分析：依儀器使用手冊執行樣品分析及定量，或依下列方式執行：

稱取適量樣品（精稱至0.01 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，與儀器校正相同條件進行分析。分析完成後，將訊號值帶入檢量線以求取含硫量或含氯量(mg)。

八、結果處理

(一) 在含有氧氣之燃燒容器中消化及在密閉容器中消化：每個樣品均須執行重複樣品分析，其相對差異百分比須符合九、品質管制規定，以平均值出具報告，依下列公式計算硫及氯含量。

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

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

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 (%)。

(二) 使用自動分析設備分析：每個樣品均須執行重複樣品分析，其相對差異百分比須符合九、品質管制規定，以平均值出具報告，依下列公式計算樣品含硫量或含氯量。

$$\text{樣品含硫量或含氯量 (風乾基) (\%)} = \frac{T}{m} \times 100 (\%)$$

$$\text{樣品含硫量或含氯量 (乾基) (\%)} = \frac{T}{m} \times 100 (\%) \times \frac{100}{(100 - M_{ad})}$$

T：自動分析設備所測得含硫量或含氯量 (mg)。

m：樣品取樣量 (風乾基) (mg)。

M_{ad}：樣品水分含量 (%)。

九、品質管制

(一) 在含有氧氣之燃燒容器中消化及在密閉容器中消化

1. 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。
2. 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個固體生質燃料參考物質查核分析，其回收率應在 75 % 至 125 % 範圍內。
3. 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個空白樣品分析，對於硫和氯元素含量高之樣品，空白分析值須小於等於樣品測值之 10 %；對於硫和氯元素含量低之樣品（如含量在 500 mg/kg 以下），空白分析值須小於等於樣品測值之 30 %。
4. 重複樣品分析：每個樣品均須執行重複分析，其相對差異百分比應在 20 % 以內。

(二) 使用自動分析設備分析

1. 檢量線查核（註 16）：每批次或每 12 小時為週期之樣品分析前及分析後，應以固體生質燃料參考物質進行重複分析，其平均值之相對誤差值應在 20 % 以內。
2. 重複樣品分析：每個樣品均須執行重複分析，其相對差異百分比應在 20 % 以內。

十、精密度與準確度

(一) 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。

(二) 國內 2 家實驗室以元素分析儀檢測生質燃料參考物質數據（乾基）如表三。

十一、參考資料

- (一) International Standard, Solid biofuels – Determination of total content of sulfur and chlorine, ISO 16994, 2016.
- (二) International Standard, Solid biofuels – Determination of major elements—Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti, ISO 16967, 2015.
- (三) International Standard, Solid biofuels – Determination of total content of carbon, hydrogen, and nitrogen, ISO 16948, 2015.

- 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，或符合中華民國國家標準 (CNS 17225-1、CNS 17225-2、CNS 17225-6) 規範之固態生質燃料者。
- 註 2：本文引用之所有公告方法名稱及編碼，以行政院環境保護署最新公告者為準。
- 註 3：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 4：燃燒彈筒零件應定期檢查是否磨損或腐蝕；應特別注意主蓋之螺紋狀況。須遵守製造商指示及有關安全操作。
- 註 5：抑制裝置若有需要，應依廠商之說明進行再生步驟。
- 註 6：如有需要，可添加助燃劑幫助完全燃燒，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。小心混合樣品與固體助燃劑，並將混合物壓錠成顆粒。確認顆粒之重量為樣品與固體助燃劑總和。
- 註 7：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 8：靜置時間可能因所使用設備不同而有差異，實驗室須以固體生質燃料參考物質進行燃燒後，找出最佳靜置時間，並保留紀錄，作為方法執行之依據。
- 註 9：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 10：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），需特別注意避免交叉污染。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 11：有些消化容器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依此溫度保持更長消化時間可得到相近結果，則可採用較低溫度進行消化。
- 註 12：所列溫度為加熱爐或加熱板塊之設定溫度。
- 註 13：所列溫度為微波消化裝置消化液溫度。
- 註 14：對於某些自動分析設備，可能需製備粒徑小於 1 mm 之樣品（例如 0.25 mm），以確保所需之精密度。
- 註 15：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質物驗證用。
- 註 16：若自動分析設備（如使用庫侖滴定法測定之分析儀）無須製備檢量線，則無須執行檢量線確認及檢量線查核。

表一 生質燃料中含硫量分析數據

樣品	n	l	o %	x %	S _R %	CV _R %	S _r %	CV _r %
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 生質燃料中含氯量分析數據

樣品	n	l	o %	x %	S _R %	CV _R %	S _r %	CV _r %
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 去除離群值後之實驗室數量
- l 去除離群值之數量
- o 重複分析異常值百分比
- x 全部平均值
- S_R 再現性之標準偏差值
- CV_R 再現性之變異係數
- S_r 重複性之標準偏差
- CV_r 重複性之變異係數

資料來源：參考資料（一）

表三 國內實驗室使用自動分析設備元素分析儀分析
生質燃料參考物質之精密度及準確度 (n = 4)

含硫量	NIST 1570a (S 含量參考值：0.5 %)			NIST 1573a (S 含量參考值：0.96 %)		
實驗室 編號	分析平均 值(%)	平均回收 率(%)	相對標準 偏差(%)	分析平均 值(%)	平均回收 率(%)	相對標準 偏差(%)
1	0.483	97	3.50	0.910	95	3.04
2	0.489	98	2.23	0.943	98	3.19
含氯量	NIST 1570a (Cl 含量參考值：無)			NIST 1573a (Cl 含量參考值：0.66 %)		
實驗室 編號	分析平均 值(%)	平均回收 率(%)	相對標準 偏差(%)	分析平均 值(%)	平均回收 率(%)	相對標準 偏差(%)
1	0.614	—	3.33	0.639	97	2.05