

煤炭中含硫量檢測方法－高溫管爐燃燒法（草案）

NIEA M209.00C

一、方法概要

取經「煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208)」研磨及通過 0.250 mm 篩網 (60 mesh) 前處理後之煤炭 (Coal) 樣品稱重置於於船形坩堝中，將坩堝送入充滿氧氣的燃燒管內燃燒，煤炭中各種硫化合物幾乎完全分解並氧化成氣態二氧化硫，經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)，與樣品稱取量 (g) 換算含硫量%。

二、適用範圍

本方法適用於煤炭樣品之含硫量檢測。

三、干擾

略

四、設備與材料

（一）紅外線偵測含硫量測定儀

1. 燃燒方法 A (1350°C)：（如圖一）

- (1) 管式爐：於燃燒管內部熱區、外部表面或兩者進行加熱，溫度須達 1350°C 以上，通常使用電阻棒，電阻絲或二矽化鉬元件的電加熱。
- (2) 燃燒管：由氧化鋁、瓷或鋯石製成，附能承受 1350°C 的網狀陶瓷製成的船擋。
- (3) 樣品燃燒船：由不含鐵之材料製成，須配合燃燒管的尺寸須能加熱至 1350°C 以上。
- (4) 燃燒船推桿：使用耐熱材料製成，前端為彎曲或盤狀，便於樣品燃燒船在燃燒管中推拉。
- (5) 天平：獨立天平或儀器內建天平，可精稱至 0.1 mg。

2. 燃燒方法 B (1150°C)：（如圖二）

- (1) 管式爐：於燃燒管內部熱區、外部表面或兩者進行加熱，

溫度須達 1150°C 以上，通常使用電阻絲進行電加熱。

(2) 燃燒管：由石英材質製成。

(3) 樣品燃燒船：由不含鐵的錫材料製成，須配合燃燒管的尺寸。

五、試劑

(一) 過氯酸鎂：試藥級，去除燃燒產生氣體之水分（註1）。

(二) 氧氣：純度需達 99.5%，壓縮氣體鋼瓶配有適合的壓力調節器和氣體流量控制閥（註2）。

(三) 煤炭參考物質：須為 CRM 等級取用前應充分混合，當參考物質容器中留存量少於 2 g 時，不要使用於校正或查核，可用於儀器調理。

(四) 硫參考物質：雙叔丁基苯甲噻吩 BBOT (2,5-di (5-tert-butylbenzoxazol-2-yl) thiophene, $C_{26}H_{26}N_2O_2S$)，含硫量 7.47%，純物質且具追溯成分證明。

(五) 氧化鎢 (WO_3)：試藥級，作為燃燒促進劑和助融劑（註3）。

六、採樣與保存

採集具代表性之樣品，經縮分後之樣品量如以人工縮分法進行時應至少 2 公斤以上，如以機械縮分法進行時應至少 4 公斤以上（參考「煤炭中水分檢測方法」(NIEA M208) 表一）。採集後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) 儀器準備：依照儀器使用手冊執行設備設定及系統檢查。

(二) 紅外線偵測系統的校正：依儀器使用手冊執行校正或依下列方式擇一校正。

1. 使用煤炭參考物質校正：依據煤炭樣品的分析範圍選擇至少三個不同含硫量之煤炭參考物質，選擇一個含硫量至少與預計測試最高點相當的參考物質。選擇另外二個參考物質，一個大約在範圍的中點，還有一個低於預計範圍的最低含硫量。

(1) 儀器校正前調理：使用含硫量接近預期校正範圍中點的物

質（如測試煤樣），並以儀器原廠建議的取樣量，在儀器校正前至少進行3次測定以調理儀器。

- (2) 每個用於校正的煤炭參考物質，使用前先依煤炭中水分檢測方法 NIEA M208 進行水分含量測定，根據成分證明的含硫量（乾基）%，依八、（一）計算含硫量（風乾基）% 及 mg。
 - (3) 依儀器說明書建議的煤炭參考物質重量和校正程序建立檢量線，煤炭參考物質稱重時應平均分散於樣品燃燒船中。再以推桿將樣品船推至管式爐熱區並以船擋定位後開始分析，直到儀器顯示之分析圖譜中二氧化硫吸光度之值返回基線為止。如果分析時間超過儀器說明書建議的最長分析時間，應依儀器商的建議採取改正措施。
 - (4) 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。
2. 使用 BBOT 校正：稱取六個不同重量的 BBOT 硫參考物質製作檢量線。取樣量以 BBOT 換算含硫量 (mg)，須涵蓋待測樣品含硫量之最高點、最低點，其他各取樣量均勻分佈在含硫量最高和最低之間（註4）。
 3. 校正標準品的取樣量可使用下列公式計算

$$M_c = M_T \times \frac{S_{ad}}{S_c}$$

M_c ：校正標準品的取樣量 (g)

M_T ：儀器使用手冊建議待測樣品的正常取樣量 (g)

S_{ad} ：待測樣品中的含硫量（風乾基）(%)

S_c ：校正標準品中的含硫量 (%)

（三）樣品分析

1. 本法適用於經煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208) 前處理之 0.250 mm 粒徑 (60 mesh) 風乾細煤樣，前處理後之樣品必須儘速分析。
2. 燃燒方法 A (1350°C)
 - (1) 依儀器廠商建議設定爐溫到至少 1350°C。稱取樣品於樣品燃燒船量不超過校正時參考物質的最大取樣量，與儀器校

正相同條件進行分析。

- (2) 分析完成後，利用樣品二氧化硫吸光度帶入檢量線以求取含硫量 (mg)，依八、(二) 計算含硫量 (乾基%)。

3. 燃燒方法 B (1150°C)

- (1) 依儀器廠商建議設定爐溫到至少 1150°C。
- (2) 先稱氧化鎢，稱取量與待測樣品的目標稱取量相同 (約 100 mg，但不可超過校正時參考物質的最大重量)，均勻分配於樣品燃燒船。
- (3) 稱取與氧化鎢的相同重量 (± 10 mg) 的樣品，將樣品均勻地分配在樣品燃燒船中。
- (4) 若測試樣品為高等級煙煤樣品，視需要再額外添加氧化鎢以確保氧化鎢的重量超過樣品約 10 mg (± 5 mg)。
- (5) 若測試樣品為低等級亞煙煤、褐煤、高灰分或任何未知熱值的樣品，再額外添加氧化鎢以確保氧化鎢的重量至少為樣品重之兩倍 (± 10 mg)。
- (6) 與儀器校正相同條件，將樣品放入管式爐的熱區並開始進行樣品分析，分析完成後，利用樣品二氧化硫吸光度帶入檢量線以求取含硫量 (mg)，依八、(二) 計算含硫量 (乾基%)。

八、結果處理

(一) 煤炭參考物質含硫量 (風乾基) %

$$= \text{成分證明之含硫量 (乾基) \%} \times \left(\frac{100-R}{100} \right)$$

煤炭參考物質含硫量 (mg)

$$= \text{煤炭參考物質含硫量 (風乾基) \%} \times \text{取樣量(風乾基) (mg)}$$

(二) 煤炭含硫量 (風乾基) % = $\frac{T}{W} \times 100\%$

$$\text{煤炭含硫量 (乾基) \%} = \frac{T}{W} \times 100\% \times \frac{100}{(100-R)}$$

T：煤炭樣品含硫量 (mg)

W：煤炭樣品取樣量（風乾基）(mg)

R：樣品水分含量%，參考煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208C)

九、品質管制

- (一) 查核樣品分析：樣品檢測前及完成檢測後以第二來源 CRM 等級含硫量在儀器校正範圍內的煤炭參考物質進行查核，取樣量不超過儀器校正時的最大取樣量。如含硫量之測值無法符合成分證明的規範時，應重新進行儀器校正，且自上次成功查核樣品分析後的所有樣品須重新分析。
- (二) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次，重複分析的允收範圍須符合表二重複性限值。

十、精密度與準確度

同一試驗室、同一試驗員、對同一煤炭樣品重複性限值及在不同實驗室之再現性限值如表一、表二和表三。

十一、參考資料

- (一) Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High temperature Tube Furnace Combustion, D4239, 2017.
- (二) Standards Practice for Preparing Coal Samples for Analysis, ASTM D2013/D2013M, 2012.
- (三) Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke, D3173/D3173M-17a, 2017.
- (四) Standard Test Method for Total Moisture in Coal, ASTM D3302/D3302M, 2017.
- (五) 行政院環境保護署，煤炭中水分檢測方法 NIEA M208.00C，中華民國 108 年。
- (六) 行政院環境保護署，硫、氯元素含量檢測方法—燃燒管法 NIEA M402.00C，中華民國 102 年。

註 1：過氯酸鎂是一種強氧化劑，不要再生使用，且不要接觸有機物質或

還原劑。

註 2：純氧具強力加速燃燒功能，必須確認所有調節器、線路和閥門沒有油脂和油。

註 3：請注意，氧化鎢 (WO_3) 是強氧化劑。

註 4：每次 BBOT 校正樣品取用量約 15 mg 至 80 mg，有些分析儀可能會使用更大取用量。

表一 方法 A (以煤炭參考物質校正) 0.250 mm 煤樣含硫量重複性與再現性

重複性限值 (r)	再現性限值 (R)
$0.02 + 0.03 X$	$0.02 + 0.09 X$

註：X 是單一樣品兩次測試結果平均值

表二 方法 A (以 BBOT 校正) 0.250 mm 煤樣含硫量重複性與再現性

含 S 範圍 %	重複性限值 (r)	再現性限值 (R)
0.37 ~ 5.48	$0.053 + 0.019 X$	$0.125 + 0.053 X$

註：X 是單一樣品兩次測試結果平均值

表三 方法 B 0.250 mm 煤炭含硫量重複性與再現性

含 S 範圍 %	重複性限值 (r)	再現性限值 (R)
0.38 ~ 5.6	$0.04 + 0.05 X$	$0.07 + 0.07 X$

註：X 是單一樣品兩次測試結果平均值