

排放管道中總硫氧化物檢測方法—沈澱滴定法

中華民國113年10月18日環部授研字第1135113515號

自中華民國114年2月15日生效

NIEA A405.75A

一、方法概要

排放管道排氣中總硫氧化物（ SO_2 及 SO_3 ）導入過氧化氫吸收液形成硫酸根離子，在醋酸鋇—醋酸鉛滴定液中，硫酸根離子與醋酸鋇生成硫酸鋇（ BaSO_4 ）沈澱。當到達滴定終點時，多餘的鋇離子及鉛離子與砷萘紫 III 指示劑（Arsenazo III indicator）形成錯合物，檢液即由紅紫色轉變成靛藍色。由醋酸鋇—醋酸鉛滴定液之消耗量及其濃度，可算出排放管道中總硫氧化物之含量。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道中總硫氧化物之檢測，一般檢測範圍為數個 ppm 至 700 ppm；但增加採氣量或稀釋檢液時，均可使可定量範圍增大。

三、干擾

分取後之檢液中，其含氮氧化物（以 NO_3^- 計之）之含量在 0.5 mg 以下時，不致造成干擾。

四、設備與材料

（一）氣體採樣裝置：詳見圖一。

- 1.採樣管：使用不受排氣中成分腐蝕之材質，如玻璃管、石英管、不銹鋼管，前端應填充與樣品氣體不反應之微粒過濾材料，如石英纖維或無鹼玻璃纖維。
- 2.氣體流量計：刻度可讀取採樣體積值至 0.01 L，流率計可裝置溫度計、壓力計。
- 3.加熱器：採樣時能維持採樣管的溫度約在 120 °C 至 160 °C，且應在採樣時顯示採樣管溫度。
- 4.氣體採樣其他裝置（圖一）包括抽氣幫浦、三通活栓、250 mL 吸收瓶、流率調整閥、清洗瓶等。

- (二) 大氣壓力計：可量測大氣壓至 2.5 mmHg (0.1 inHg) 刻度之氣壓計。
- (三) 微量滴定管：至少可讀至 0.02 mL 之滴定管、電子滴定管或自動滴定儀。
- (四) 白金坩鍋。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則至少為試藥級，使用之溶液或指示劑，可依試藥配製比例製備所需使用體積。

- (一) 試劑水：不含待測物之試劑水，其電阻率 $\geq 10 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
- (二) 過氧化氫吸收液，3%：量取 30% 過氧化氫溶液 50 mL，溶於試劑水，稀釋至 500 mL。貯於褐色瓶並置於暗冷處，吸收液應於採樣當日配製。
- (三) 醋酸。
- (四) 溴酚藍指示劑，0.1%：溴酚藍 (Bromophenol blue) 0.1 g 溶於 20 mL 乙醇，以試劑水定容至 100 mL。
- (五) 硫酸儲備液，0.05 M：量取 3.0 mL 濃硫酸，緩和地流入 800 mL 試劑水中，混合均勻，冷卻後定容至 1000 mL。標定方法如下：
 1. 稱取無水碳酸鈉 (Na_2CO_3 ，試藥級，純度 $> 99.8\%$)，1 g 至 1.5 g，置於白金坩鍋，經 500°C 至 600°C 加熱約 60 分鐘後，移置於乾燥器中冷卻，精確稱重。
 2. 精稱後之無水碳酸鈉，溶於試劑水並移入 250 mL 量瓶，定容至標線。
 3. 量取無水碳酸鈉水溶液 25 mL，置於 200 mL 三角燒瓶，加入溴酚藍指示劑 2 滴至 3 滴。
 4. 使用 0.05 M 硫酸儲備液，滴定五、(五) 3. 之無水碳酸鈉溶液，於接近終點時將測定液煮沸，趕出二氧化碳氣體，冷卻後繼續滴定。
 5. 當測定液由藍色變為黃色時，即為滴定終點。依下式算出硫酸儲

備液之濃度係數(Factor)。

$$f' = \frac{W \times \frac{25}{250}}{V_1 \times 0.0053}$$

f' ：硫酸儲備液之濃度係數

W ：碳酸鈉之取樣量(g)

V_1 ：所消耗 0.05 M 硫酸滴定液量(mL)

0.0053：1 mL 0.05 M 硫酸相當於碳酸鈉之量(g)

(六) 硫酸標準液，0.002 M：量取 0.05 M 硫酸儲備液 20 mL，以試劑水定容至 500 mL。

(七) 砷萘紫 III 指示劑 (Arsenazo III indicator)：稱取 0.2 g 砷萘紫 III 【1,8-Dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid-2,7-bis [(azo-2)-phenylarsonic acid]， $C_{22}H_{16}As_2N_4Na_2O_{14}S_2$ 】，加入試劑水 100 mL，充分攪拌使其溶解，過濾後貯於褐色瓶，貯存期不能超過一個月。

(八) 異丙醇 (2-Propanol, $CH_3CH(OH)CH_3$)。

(九) 醋酸鋇—醋酸鉛滴定液，0.005 M：稱取 1.1 g 醋酸鋇 [Barium acetate monohydrate, $Ba(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$]，0.4 g 醋酸鉛 [Lead acetate trihydrate, $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$]，使溶於 200 mL 試劑水和 3 mL 醋酸之混合液中，使用異丙醇定容至 1,000 mL。標定方法如下：

1. 量取 0.002 M 硫酸標準液 10 mL，置於 200 mL 三角燒杯。
2. 加入異丙醇 40 mL，醋酸 1 mL 及砷萘紫 III 指示劑 4 滴至 6 滴，溶液呈紅紫色。
3. 使用 0.005 M 醋酸鋇—醋酸鉛滴定液，滴定硫酸標準液，以溶液轉變成靛藍色且能持續 1 分鐘為滴定終點。依下式算出 0.005 M 醋酸鋇—醋酸鉛滴定液之濃度係數。

$$f = \frac{10 \times f'}{V_2} \times \frac{100}{250}$$

f : 0.005 M 醋酸鋇—醋酸鉛滴定液之濃度係數

f' : 0.002 M 硫酸標準液之濃度係數 (與前 0.05 M 硫酸儲備液之濃度係數相同)

V_2 : 所消耗 0.005 M 醋酸鋇—醋酸鉛滴定液量 (mL)

六、採樣與保存

(一) 採集樣品

1. 連結氣體採樣裝置，如圖一所示。
2. 採樣管需插入排放管道橫截面 1/3 至 1/2 位置，或距離排放管道內壁 1 公尺以上，以採集到具代表性氣體。
3. 為防止排氣中之粒狀污染物混入試樣氣體中，須於採樣管前端之適當位置裝配過濾材料 (如無鹼玻璃纖維)。
4. 若有水分可能冷凝於管路時，採樣管至三通活栓間之管路均須加熱 120 °C 至 160 °C，加熱部分之管路連接，須使用磨砂玻璃接頭或矽膠管。
5. 使用 3 % 過氧化氫溶液作為吸收液，在 2 個吸收瓶內各加入約 50 mL 吸收液 (吸收瓶之過濾板面向上，其容量為 250 mL，示例如圖二)；在旁路用之清洗瓶內加入約 50 mL 3 % 過氧化氫溶液。
6. 樣品氣體之吸收裝置，儘可能接近採樣位置，吸收瓶應冰水浴。
7. 採樣方式：
 - (1) 採樣前應執行採樣前測漏，採樣完成後亦應執行採樣後測漏，洩漏率不得高於流率 2 %。
 - (2) 將三通活栓轉至旁路，並調整採氣流率為約 1 L/min。

- (3) 打開三通活栓的同時讀取氣體流量計之數值，並記錄至 0.01 L。
- (4) 採集約 20 L 樣品氣體後（可依總硫氧化物之濃度做適宜地增減），停止抽氣幫浦及關掉三通活栓，並同時讀取氣體流量計之數值，記錄至 0.01 L。
- (5) 記錄大氣壓力、流量計之氣體溫度及壓力。
- (6) 完成上述步驟之操作程序後，將吸收瓶之吸收液一併移入單一樣品瓶，以試劑水淋洗吸收瓶，洗液併入樣品瓶，樣品體積不得超過 250 mL。

（二）樣品保存

樣品須保存於大於 0 °C 至 6 °C 以下冷藏，保存期限 30 天。

七、步驟

（一）樣品分析

1. 將六、（一）採氣後之吸收液，移置於 250 mL 量瓶，用試劑水洗淨樣品瓶，並將洗液一併移入量瓶內，稀釋至標線，此即為檢液。
2. 分取 10 mL 檢液，置於 200 mL 三角燒瓶。
3. 加入 40 mL 異丙醇，1 mL 醋酸及 4 滴至 6 滴砷萘紫 III 指示劑，溶液呈紅紫色。
4. 使用 0.005 M 醋酸鋇—醋酸鉛滴定液，當測定液呈現靛藍色並維持 1 分鐘時，即達滴定終點，記錄滴定液量 (a mL)。

（二）試劑空白樣品分析

1. 量取 3 % 過氧化氫吸收液 100 mL，置於 250 mL 量瓶，加試劑水稀釋至標線，即為試劑空白樣品分析用吸收液。
2. 分取試劑空白樣品分析用吸收液 10 mL，置於 200 mL 三角燒瓶，依七、（一）之步驟求出試劑空白樣品分析所消耗 0.005 M 醋酸鋇—醋酸鉛滴定液量 (b mL)。

八、結果處理

依下式算出標準狀況時 (0 °C , 760 mmHg) , 樣品氣體中總硫氧化物之濃度。

$$C = \frac{0.112 \times (a-b) \times f \times \frac{250}{v}}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760}} \times 1000$$

C : 總硫氧化物濃度 (ppm)

0.112 : 1 mL 0.005 M 醋酸鋇—醋酸鉛滴定液相當於總硫氧化物 (SO₂+SO₃) 氣體在標準狀況下之體積 (mL)

a : 檢液所消耗 0.005 M 醋酸鋇—醋酸鉛滴定液量 (mL)

b : 試劑空白樣品分析所消耗 0.005 M 醋酸鋇—醋酸鉛滴定液量 (mL)

f : 0.005 M 醋酸鋇—醋酸鉛滴定液之濃度係數

v : 分析用檢液之分取量 (mL)

V : 採氣量 (L)

t : 氣體流量計上之溫度計顯示之溫度 (°C)

P_a : 大氣壓 (mmHg)

P_m : 氣體流量計上之壓力計顯示之壓力 (mmHg)

P_v : t °C 之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

九、品質管制

(一) 試劑空白樣品分析：每 10 個樣品或每一批次 (當每批次樣品少於 10 個時) 至少執行 1 次試劑空白樣品分析。試劑空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。

(二) 重複樣品分析：每 10 個樣品或每一批次 (當每批次樣品少於

10 個時) 至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 15 % 以內。

(三) 查核樣品分析：每 10 個樣品或每一批次 (當每批次樣品少於 10 個時) 至少執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 85 % 至 115 % 範圍內。

(四) 現場空白樣品分析：每次採樣應執行現場空白樣品，現場空白樣品係指採樣前組裝於系統測漏完成後，不進行採樣即如同樣品回收步驟所收集的樣品，現場空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。

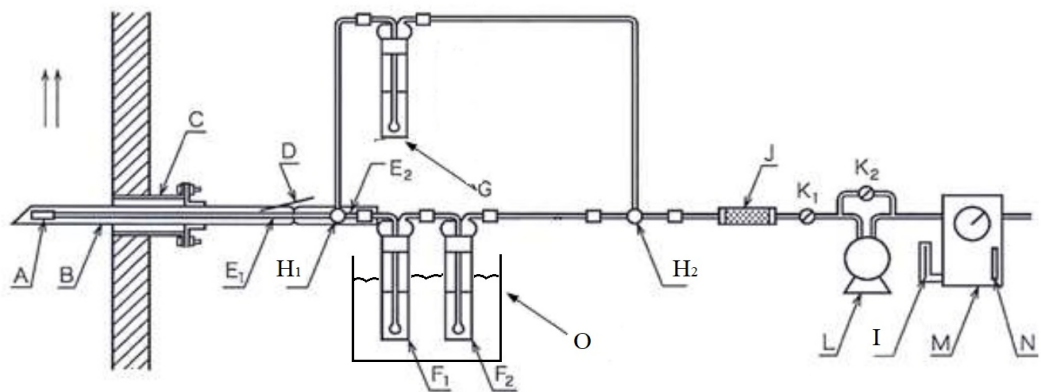
十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

(一) 日本規格協會，Methods for determination of sulfur oxides in flue gas，JIS K 0103，2011。

(二) U.S. EPA Methods. Determination of Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources, 40 CFR, Part 60 APP.A, Method 6, 2017.



A：過濾材料

B：採樣管

C：採樣口

D：溫度計

E₁, E₂：加熱器

F₁, F₂：250 mL 吸收瓶，
內裝約 50 mL 3 % 過氧化氫

G：旁通管路清洗瓶，
內裝約 50 mL 3 % 過氧化氫

H₁, H₂：三通活栓

I：壓力計

J：乾燥管

K₁, K₂：流率調整閥

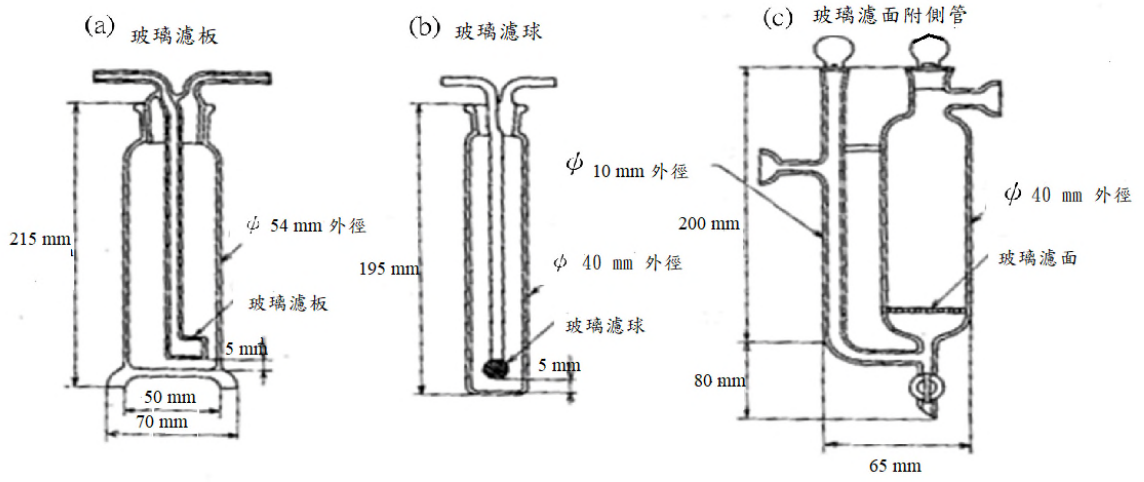
L：抽氣幫浦

M：氣體流量計

N：溫度計

O：冰水浴

圖一 氣體採樣裝置之圖例



圖二 250 mL 吸收瓶圖例