

廢棄物及燃料中元素含量檢測方法－元素分析儀法

中華民國113年12月27日環部授研字第1135117554號函公告

自中華民國114年4月15日生效

NIEA M403.03B

一、方法概要

樣品經前處理後在足夠的氧環境下燃燒，將碳、氫、硫、氮等元素完全轉換成 CO_2 、 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 、 SO_2 及 NO_x 等混合氣體，以載流氣體載送至銅還原管，將 NO_x 還原成 N_2 後，與 CO_2 、 H_2O 及 SO_2 等氣體進入元素分析儀分析，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 $1,100^\circ\text{C}$ 時將氧裂解並完全轉換生成 CO 或 CO_2 ，再利用偵測系統測定 CO 或 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中碳、氫、硫、氮、氧及煤炭、石油焦中碳、氫、氮、氧元素含量分析(註1)及固態生質燃料、固體再生燃料中碳、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 0.01 mg 。
- (四) 元素分析儀：含高溫爐溫度可達 900°C 至 $1,150^\circ\text{C}$ 、熱傳導偵測器或非分散性紅外線偵測器，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) 錫箔(或錫囊)：裝填樣品及添加劑用，其他符合儀器原廠規定之材質亦可。
- (六) 研磨器：以瑪瑙、氧化鋯或其他不干擾分析之材質製成。
- (七) 標準篩：孔徑 1.00 mm (18 mesh)、 0.250 mm (60 mesh)。
- (八) 高強度剪刀、粉碎機、冷凍研磨設備或其他研磨設備，可將樣品切割及粉碎至 1.00 mm 以下。

五、試劑

檢測時所使用試劑除非另有說明，否則必須至少為試藥級。

- (一) 載流氣體：氮氣或氫氣，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：種類及品質符合儀器原廠規定。
- (四) 標準品：常用標準品如表一，具純度證明文件，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2）。標準品依儀器原廠建議使用，於乾燥箱中保存。
- (五) 參考標準品：煤炭或石油焦或固態生質燃料驗證參考物質 (CRM) 或標準參考物質 (SRM)，附成分證明。

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 R124.0)」(註3)、「事業廢棄物採樣方法 (NIEA R118.0)」、「廢棄物焚化灰渣採樣方法 (NIEA R119.0)」，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) 煤炭及石油焦樣品

1. 於進入燃燒設施前適當位置採集足夠樣品（依「煤炭中水分檢測方法 (NIEA M208.0)」中表一或「石油焦中水分檢測方法 (NIEA M211.0)」中表一），如有混合其他燃料，則在堆置場採集樣品（靜態堆置若有粒度偏析現象，取樣位置數可酌予增加，且採樣點儘可能平均分布於料堆）。如有不同來源煤炭或石油焦，則分別採不同來源煤炭或石油焦樣品。
2. 採集之樣品，以密封袋（或罐）保存，避免樣品中水分變化，攜回檢驗室進行後續破碎、過篩與縮分。

(三) 固態生質燃料及固體再生燃料樣品

1. 樣品採集依據「固態生質燃料採樣方法 (NIEA A104.0)」或「固體再生燃料採樣方法 (NIEA M195.0)」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。

2. 目視或觸感潮濕樣品須於 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「燃料中水分檢測方法(NIEA M214.0)」七、(一)步驟進行預乾燥處理(須記錄預乾燥過程水分損失百分率，以利樣品總水分含量計算)。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(註 4)。

七、步驟

(一) 樣品前處理

1. 廢棄物樣品

- (1) 依據一般廢棄物(垃圾)水分測定方法—間接測定法(NIEA R213.2)或其他基質適用之水分測定方法進行水分測定。
- (2) 將測完總水分之樣品粉碎至 1.00 mm (18 mesh)以下，混合均勻後以四分法縮分至 0.5 kg 至 1 kg。
- (3) 為確保樣品分析前為不含水分狀態，將上述粉碎後之樣品，置於 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘箱中乾燥 2 小時後移入乾燥器中冷卻，取樣前須混合均勻，乾燥後於元素含量檢測之時間間隔不得超過 48 小時。

2. 煤炭及石油焦樣品

依據煤炭或石油焦中水分檢測方法進行樣品風乾、研磨及過篩等前處理，使成 0.250 mm (60 mesh) 以下風乾樣品。取 1 份樣品進行元素含量測定，另取 1 份樣品依「煤炭中水分檢測方法(NIEA M208.0)」或「石油焦中水分檢測方法(NIEA M211.0)」進行水分含量測定，水分含量與元素含量檢測之時間間隔不得超過 48 小時。

3. 固態生質燃料及固體再生燃料樣品

依據燃料中水分檢測方法進行樣品風乾、研磨及過篩等前處理，1.00 mm 粒徑樣品以低溫冷凍脆化後再研磨均質化。取 1 份樣品進行元素含量測定，另取 1 份樣品依「燃料中水分檢測方法(NIEA M214.0)」進行水分含量測定，水分含量與元素含量檢測之時間間隔不得超過 48 小時。

- (二) 儀器準備：因各廠牌儀器之構造設計不同，詳細之儀器感應訊號調整及操作步驟(包含所使用試劑種類、試劑規格、檢測所需樣品粒徑大小、重量及試劑空白分析方式)請依儀器廠商操作說明書執行。

(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，線性相關係數（r 值）應大於或等於 0.995，檢量線製備完成應即以第二來源標準品確認。

2. 檢量線查核

使用儀器分析前，須以標準品確認檢量線之有效性。

（四）樣品分析

取適當量（精稱至 0.01 mg）經前處理之樣品，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（乾基）（%），經以下公式換算元素含量（濕基）（%）。

$$\text{各元素含量(濕基)(\%)} = \text{各元素含量(乾基)(\%)} \times \frac{100 - W_{\text{H}_2\text{O}}}{100}$$

$W_{\text{H}_2\text{O}}$ ：廢棄物樣品水分含量（%）

（二）煤炭或石油焦樣品：由元素分析儀讀出樣品中各元素含量（風乾基）（%），經由下列公式換算元素含量（乾基）（%）。

$$C_d = C_{\text{ad,R}} \times \frac{100}{100 - R}$$

$$H_d = (H_{\text{ad,R}} - 0.1119R) \times \frac{100}{100 - R}$$

$$O_d = (O_{\text{ad,R}} - 0.8881R) \times \frac{100}{100 - R}$$

$$N_d = N_{\text{ad,R}} \times \frac{100}{100 - R}$$

C_d ：樣品中碳元素含量（乾基）（%）

H_d ：樣品中氫元素含量（乾基）（%）

O_d ：樣品中氧元素含量（乾基）（%）

N_d ：樣品中氮元素含量（乾基）（%）

$C_{ad,R}$ ：碳含量儀器測值（%）

$H_{ad,R}$ ：氫含量儀器測值（%）

$O_{ad,R}$ ：氧含量儀器測值（%）

$N_{ad,R}$ ：氮含量儀器測值（%）

R ：煤炭或石油焦樣品水分含量（%）

（三）固態生質燃料及固體再生燃料樣品：由元素分析儀讀出樣品中各元素含量（%），經由下列公式換算元素含量（乾基）（%）。

$$C_d = C_{ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

$$H_d = (H_{ad} - 0.1119 M_{ad}) \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

$$N_d = N_{ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

C_d ：樣品中碳元素含量（乾基）（%）

H_d ：樣品中氫元素含量（乾基）（%）

N_d ：樣品中氮元素含量（乾基）（%）

C_{ad} ：碳含量儀器測值（%）

H_{ad} ：氫含量儀器測值（%）

N_{ad} ：氮含量儀器測值（%）

M_{ad} ：粒徑小於1 mm 樣品之水分含量（%）

九、品質管制

（一）廢棄物樣品

1. 檢量線製作完成應即以第2來源標準品進行確認，其碳、氫、氮、氧及硫元素的測值與標準品之相對誤差值應在2.1%內。
2. 檢量線查核：每10個樣品及每批次分析結束時，執行1次檢量線

查核，碳、氫、氮、氧及硫元素的測值與標準品之相對誤差值應在 2.1 % 內。

3. 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品個樣品，應至少執行 1 次空白樣品分析，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，並以重複分析計算平均值。

(二) 煤炭及石油焦樣品

1. 檢量線製作完成應即以第 2 來源標準品進行確認，其碳、氫、氮及氧元素的測值與標準品之相對誤差值應在 2.1 % 內。
2. 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行 1 次檢量線查核，碳、氫、氮及氧元素的測值與標準品之相對誤差值應在 2.1 % 內。
3. 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個參考標準品分析，碳元素乾基值與參考標準品確認值之絕對差值應在 0.7 % 內，氫、氮、氧元素元素乾基值與參考標準品確認值之絕對差值應在 0.2 % 內。
4. 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品個樣品，應至少執行 1 次空白樣品分析，分析值應符合儀器原廠建議之規範。
5. 重複樣品分析：每個樣品必須執行重複樣品分析，碳元素重複分析絕對差值分別應在 0.45 %，氫、氮、氧元素重複分析絕對差值分別應在 0.10 % 內，並以重複分析計算平均值。

(三) 固態生質燃料及固體再生燃料樣品

1. 檢量線製作完成應即以第 2 來源標準品進行確認，其碳、氫、氮元素的測值與標準品之相對誤差值應在 2.1 % 內。
2. 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行 1 次檢量線查核，碳、氫、氮的測值與標準品之相對誤差值應在 2.1 % 內。
3. 查核樣品分析：固態生質燃料每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個參考標準品分析，碳元素乾基值與參考標準品確認值之絕對差值應在 0.7 % 內，氫、氮元素元素乾基值與參考標準品確認值之絕對差值應在 0.2 % 內，固體再生燃料樣品若無市售參考標準品則不用執行查核樣品分析。
4. 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品個樣品，應至少執行 1 次空白樣品分析，分析值應符合儀器原廠建議之規範。
5. 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，並以重複分析計算平均值。

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。
- (三) 固態生質燃料及固體再生燃料樣品中碳、氫及氮元素平均值、重複性與再現性如表四及表五。

十一、參考資料

- (一) ASTM International. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke , ASTM D5373, 2016.
- (二) ISO International Standard, Solid recovered fuels – Methods for the determination of carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N) and sulphur (S) by the instrumental method, ISO 21663, 2020-11.
- (三) ISO International Standard, Solid biofuels – Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen, ISO 16948, 2015-05-15.

註 1：煤炭或石油焦中含硫量檢測，依「煤炭中含硫量檢測方法－高溫管爐法(NIEA M209.0)」或「石油焦中含硫量檢測方法－高溫管爐燃燒法(NIEA M212.0)」。

註 2：一般發電用煤炭之氫含量介於 4.5 % 至 6.1 % 間。使用者可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 0.2 % 內。

註 3：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環境部最新者為準。

註 4：保存期間若有真菌（黴菌）出現或其他生物活性增加之跡象，則需立即分析樣品。

表一 常用標準品及其元素含量理論值 (註2)

| 英文名稱 | 中文名稱 | 化學式 | C % | H % | N % | S % | O % |
|--|----------|---|------|-----|------|------|------|
| EDTA | 乙二胺四乙酸 | C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ | 41.1 | 5.5 | 9.6 | — | 43.8 |
| Phenylalanine | 苯丙氨酸 | C ₉ H ₁₁ NO ₂ | 65.4 | 6.7 | 8.5 | — | 19.4 |
| Acetanilide | 乙酰苯胺 | C ₈ H ₉ NO | 71.1 | 6.7 | 10.4 | — | 11.8 |
| 2,5-di(5-tert-butylbenzoxazol-2-yl)thiophene(BBOT) | 双叔丁基苯甲噻吩 | C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ S | 72.5 | 6.1 | 6.5 | 7.45 | 7.45 |
| 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 |

資料來源:本方法參考資料 (一)

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 |
|------|------------|------|------|------|------|------|
| 樣品 1 | 檢測平均值 (%) | 44.0 | 6.87 | 0.17 | 1.39 | 32.8 |
| | 標準偏差 (%) | 0.78 | 0.26 | 0.01 | 0.05 | 2.19 |
| | 相對標準偏差 (%) | 1.77 | 3.72 | 2.93 | 3.91 | 6.68 |
| | 測定次數 | 5 | 5 | 5 | 5 | 7 |
| 樣品 2 | 檢測平均值 (%) | 49.3 | 7.97 | 0.11 | 1.30 | 33.3 |
| | 標準偏差 (%) | 0.49 | 0.13 | 0.01 | 0.08 | 1.72 |
| | 相對標準偏差 (%) | 0.99 | 1.67 | 5.54 | 6.49 | 5.18 |
| | 測定次數 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 樣品 3 | 檢測平均值 (%) | 48.0 | 7.93 | 0.24 | 1.33 | 30.2 |
| | 標準偏差 (%) | 1.90 | 0.25 | 0.02 | 0.07 | 1.45 |
| | 相對標準偏差 (%) | 3.96 | 3.11 | 7.17 | 5.07 | 4.81 |
| | 測定次數 | 5 | 5 | 4 | 5 | 4 |

表四 固態生質燃料樣品碳、氫及氮元素含量平均值、重複性與再現性

| 固態生質燃料 | 實驗室數量 | 平均值 | % 重複性 % (r) | 再現性 % (R) | |
|--------|-------|-----|-------------|-----------|------|
| 碳 | 木屑 | 27 | 50.3 | 0.14 | 0.55 |
| | 橄欖渣料 | 26 | 48.0 | 0.27 | 0.55 |
| 氫 | 木屑 | 28 | 6.1 | 0.07 | 0.36 |
| | 橄欖渣料 | 24 | 5.7 | 0.06 | 0.32 |
| 氮 | 木屑 | 18 | 0.1 | 0.01 | 0.04 |
| | 橄欖渣料 | 25 | 1.4 | 0.04 | 0.11 |

資料來源:本方法參考資料(三)

表五 固體再生燃料樣品碳、氫及氮元素含量平均值（乾基）、
重復性與再現性

| 固體再生燃料 | 實驗室數量 | 平均值 % (乾基) | 重復性 %(r) | 再現性 %(R) | |
|--------|---------|------------|----------|----------|------|
| 碳 | 碎輪胎 | 14 | 71.6 | 5.12 | 5.12 |
| | 拆木 | 14 | 47.7 | 0.26 | 2.33 |
| | 乾燥污泥 | 14 | 30.5 | 0.43 | 0.43 |
| | 一般廢棄物 | 14 | 46.4 | 1.63 | 2.23 |
| | 塑膠/紙蓬鬆物 | 14 | 45.4 | 1.71 | 2.97 |
| 氫 | 碎輪胎 | 12 | 6.83 | 0.30 | 0.91 |
| | 拆木 | 13 | 6.14 | 0.07 | 0.73 |
| | 乾燥污泥 | 12 | 2.28 | 0.04 | 0.04 |
| | 一般廢棄物 | 13 | 6.53 | 0.24 | 0.76 |
| | 塑膠/紙蓬鬆物 | 13 | 6.73 | 0.43 | 1.20 |
| 氮 | 碎輪胎 | 12 | 0.55 | 0.07 | 0.20 |
| | 拆木 | 13 | 0.71 | 0.06 | 0.18 |
| | 乾燥污泥 | 12 | 1.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 一般廢棄物 | 13 | 1.83 | 0.12 | 0.12 |
| | 塑膠/紙蓬鬆物 | 13 | 0.95 | 0.06 | 0.14 |

資料來源:本方法參考資料(二)