

硫、氯元素含量檢測方法－燃燒管法

NIEA M402.02B

一、方法概要

樣品通入足夠氧氣，使其在 800 °C 至 850 °C 密閉燃燒管中加熱燃燒，樣品中的硫、氯氧化成酸性氣體被 3% 過氧化氫溶液吸收。吸收液定量後經滴定法或離子層析法分析即得硫酸根與氯離子產生量，再予以換算求出樣品中之硫、氯等元素含量。

二、適用範圍

本方法適用於廢棄物樣品中硫、氯等元素含量檢測。

三、干擾

- (一) 管狀燃燒爐不須加裝銀網，以免造成負偏差。
- (二) 以加熱器加熱管狀燃燒爐外之管壁，可防止水氣凝結，以減少負偏差。

四、設備與材料

- (一) 烘箱：附排氣設備，且能控溫在 $105\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ 。
- (二) 乾燥器。
- (三) 分析天平：能精稱至 0.001 g。
- (四) 燃燒管：石英材質，內徑約 48 mm，長度約 120 cm。
- (五) 管狀燃燒爐：長約 84 cm，由電力加熱，附溫度監控系統，操作溫度範圍由 400 °C 至 1000 °C，並可維持 800 °C 至 850 °C 之間。
- (六) 吸收瓶：250 mL。
- (七) 純化氧氣吸收瓶。
- (八) 玻璃接頭。
- (九) 防熱橡膠導管。
- (十) 瓷舟(Porcelain boat)：約長 80 mm × 寬 15 mm × 高 10 mm 或具相同功能之設備。
- (十一) 氣體流量計。
- (十二) 標準篩：1 mm (18 mesh)。
- (十三) 研磨器：以瑪瑙、氧化鋁或其他不干擾分析之材質製成，可將乾燥樣品研磨至粒徑小於 1 mm 且容易清理者。

(十四) 定量設備

1. 滴定裝置：參照「水中氯鹽檢測方法—硝酸銀滴定法 (NIEA W407.5)」(註1)或「排放管道中總硫氧化物檢測方法—沈澱滴定法 (NIEA A405.7)」。
2. 離子層析儀：參照水中陰離子檢測方法—離子層析法 (NIEA W415.5)。

五、試劑

檢測時使用的試劑除非另有說明，否則至少為分析試藥級。

- (一) 試劑水：電阻率 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
- (二) 過氧化氫 (H_2O_2) 溶液，3%：使用前配製。
- (三) 無水氯化鈣 (Anhydrous calcium chloride)。
- (四) 無水過氯酸鎂 (Anhydrous magnesium perchlorate)。
- (五) 二氧化碳吸收劑：市售燒鹼石棉劑 (Sodium hydroxide-coated silica)，粒徑 0.550 mm 至 2.36 mm，亦可使用市售二氧化碳捕捉填充劑 (Carbon dioxide trap refill)。
- (六) 氧氣：純度 99.99% 以上。

六、採樣與保存

採樣與保存應依據「一般廢棄物 (垃圾) 採樣方法 (NIEA R124.0)」或「事業廢棄物採樣方法 (NIEA R118.0)」，採集之樣品重量應足以進行初步評估或品質管制所需的樣品分析。

七、步驟

- (一) 將設備及材料依附圖方式組裝。
- (二) 將已研磨粒徑小於 1 mm 且均勻化固態樣品，於 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中乾燥 2 小時，再取出並移入乾燥器中冷卻 (註2)，取約 0.5 g 至 1.0 g 樣品，精稱重量至 0.001 g (W)；液態樣品如油類及油漆類等明顯無法過篩之樣品，經攪拌均勻後直接取樣，精稱重量至 0.001 g (W)，將已稱重之樣品置於瓷舟中 (為防止爆管產生危險，稱取高熱值樣品時最好不要超過 0.15 g)。
- (三) 將管狀燃燒爐電源開關打開，使其溫度達 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 至 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 之間。
- (四) 為了純化氧氣，分別以無水氯化鈣或無水過氯酸鎂、二氧化碳吸收劑填充於吸收瓶串聯接於氧氣瓶及氣體流量計之間，以去除氧氣中水分及二氧化碳。

- (五) 在管狀燃燒爐出口處接上玻璃接頭，並於玻璃接頭下方放置加熱器加熱，防止水氣凝結。
- (六) 將兩支分別裝填 3% 過氧化氫（約八分滿）的吸收瓶 I、II 串連後接上導管。
- (七) 打開氧氣，以氣體流量計控制流量約 1500 mL/min，並以橡膠塞子將氧氣管塞在石英管前頭，並檢查整個燃燒流程是否只有最後一支吸收瓶有氣體排出，若有洩漏氣體，應設法排除。
- (八) 將含樣品之瓷舟放入燃燒管緩慢推送至管狀燃燒爐前端（350 °C 至 400 °C），著火後保持 5 分鐘至 10 分鐘，使揮發性固體物燃燒。若樣品含有高量之揮發性固體物時，為避免爆炸之虞，可考慮採以分批漸進推送方式或降低管狀燃燒爐起始燃燒溫度及緩慢升溫方式（註 3）。
- (九) 再將含樣品之瓷舟送入管狀燃燒爐中央，樣品應會氣化，再使其燃燒並通氧氣保持約 30 分鐘，以確定燃燒完全。
- (十) 待爐溫降至 300 °C 時，再將吸收瓶 I、II 卸下，將吸收液蒐集並定量至一定體積 (V)。
- (十一) 定量分析
 1. 滴定法：參照「水中氯鹽檢測方法－硝酸銀滴定法 (NIEA W407.5)」，可定量吸收液中氯離子濃度；「排放管道中總硫氧化物檢測方法－沈澱滴定法 (NIEA A405.7)」，可定量吸收液中硫酸根濃度。
 2. 離子層析法：參照「水中陰離子檢測方法－離子層析法 (NIEA W415.5)」，可同時定量吸收液中氯離子及硫酸根濃度。

八、結果處理

- (一) 滴定法：參照水「中氯鹽檢測方法－硝酸銀滴定法 (NIEA W407.5)」或「排放管道中總硫氧化物檢測方法－沈澱滴定法 (NIEA A405.7)」。
- (二) 離子層析法：參照「水中陰離子檢測方法－離子層析法 (NIEA W415.5)」。
- (三) 元素含量計算：

$$W_s(g) = \frac{(\text{SO}_4^{2-} \times V)}{1000} \times \left(\frac{32}{96}\right)$$

$$W_{Cl}(\text{g}) = \frac{Cl \times V}{1000}$$

$$S(\%) = \frac{W_s}{W} \times 100\%$$

$$Cl(\%) = \frac{W_{Cl}}{W} \times 100\%$$

W_s ：硫元素重量 (g)

W_{Cl} ：氯元素重量 (g)

V ：吸收液定量體積 (L)

SO_4^{2-} ：由滴定法或離子層析法測得吸收液中硫酸根濃度 (mg/L)

Cl ：由滴定法或離子層析法測得吸收液中氯離子濃度 (mg/L)

S ：硫元素含量 (%)

Cl ：氯元素含量 (%)

W ：樣品乾重 (g)

九、品質管制

- (一) 重複樣品分析：每個樣品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) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白樣品分析值需小於 2 倍方法偵測極限。
- (三) 定量分析品質管制參照「水中氯鹽檢測方法－硝酸銀滴定法 (NIEA W407.5)」、「水中陰離子檢測方法－離子層析法 (NIEA W415.5)」或「排放管道中總硫氧化物檢測方法－沈澱滴定法 (NIEA A405.7)」。

十、精密度與準確度

國內單一實驗室執行查核混合物 (註 4) 重複分析結果如表一。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，一般廢棄物 (垃圾) 採樣及檢測分析技術之訂定期末報告，中華民國 91 年。
- (二) 行政院環境保護署，固體再生燃料中硫、氯、氟及溴含量檢測方法 NIEA M217.00C，中華民國 110 年。

- 註1：本文引用之所有公告方法名稱及編碼，以環境部最新公告者為準。
- 註2：為避免大氣濕度干擾，樣品需妥善以乾燥器保存，實驗步驟與過程應儘量避免樣品與大氣接觸。
- 註3：管狀燃燒爐的溫度須維持在 800 °C 至 850 °C，為確保樣品確實燃燒，必要時可採減量分析方式。
- 註4：查核混合物係參考「固體再生燃料中硫、氯、氟及溴含量檢測方法方法 (NIEA M217.0)」五、(九) 製備，如表二。

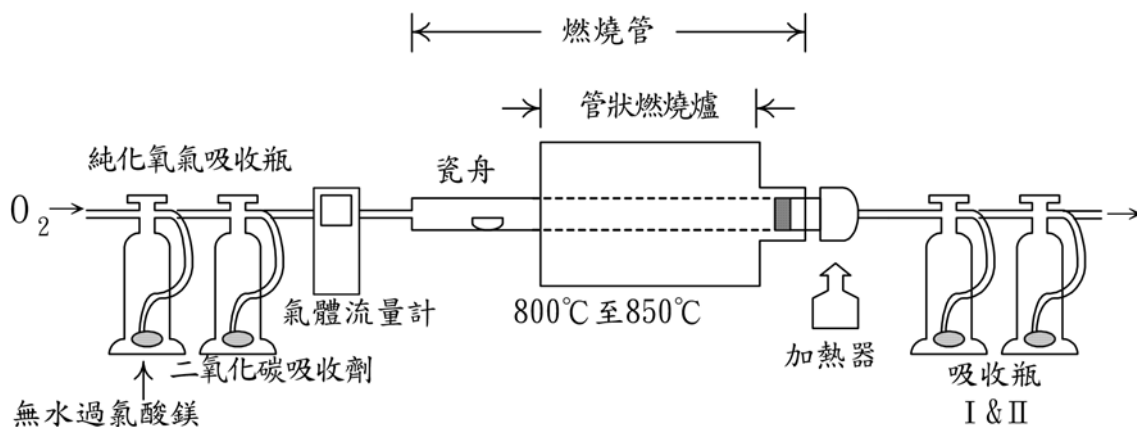
表一 二氧化碳吸收劑驗證查核混合物分析結果

二氧化碳吸收劑種類	硫元素				氯元素			
	參考值 (%)	平均測值 (%)	平均回收率 (%)	相對標準偏差 (%)	參考值 (%)	平均測值 (%)	平均回收率 (%)	相對標準偏差 (%)
燒鹼石棉劑 粒徑 0.830 mm 至 2.36 mm	0.617	0.547	88.7	5.8	0.755	0.742	98.3	4.3
燒鹼石棉劑 粒徑 0.550 mm 至 0.830 mm		0.645	104.5	3.4		0.807	106.9	0.6
二氧化碳捕捉填充劑		0.522	84.7	2.2		0.713	94.4	0.7

表二 查核混合物配製

項目	重量 (g)	化合物名稱	配製後各元素含量 (g/kg)
1	0.5	4-氟苯甲酸 4-Fluorobenzoic acid	氟：1.13
2	2.0	4-氯苯甲酸 4-Chlorobenzoic acid	氯：7.547
3	0.25	4-溴苯甲酸 4-Bromobenzoic acid	溴：1.656
4	0.25	4-碘苯甲酸 4 Iodobenzoic acid	碘：2.132
5	2.0	對氨基苯磺酸 Sulphanilic acid	硫：6.17
6	55.0	纖維素 Cellulose	

共 60 克



附圖 廢棄物中硫、氯元素含量檢測組裝示意圖