

石油焦中含硫量檢測方法－高溫管爐燃燒法

中華民國 109 年 4 月 1 日環署授檢字第 1091001736 號公告

自發布日生效

NIEA M212.00C

一、方法概要

稱取經風乾、研磨及過篩等前處理後之石油焦 (Petroleum coke) 樣品，置於樣品燃燒船中，將坩堝送入充滿氧氣之燃燒管內燃燒，石油焦中各種硫化物幾可完全分解，並氧化成氣態二氧化硫，經去除燃燒產生氣體中水分及微粒後，以紅外線偵測器測量氣態二氧化硫濃度可得含硫量 (mg)，與樣品稱取量 (g) 換算含硫量 (%)。

二、適用範圍

本方法適用於石油焦樣品之含硫量檢測。

三、干擾

略

四、設備與材料

(一) 紅外線偵測含硫量測定儀(依據不同燃燒條件選擇使用)

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進行電加熱。
- (2) 燃燒管：由莫來石(Mullite)、瓷或鋁石製成，附能承受 1350°C 之網狀陶瓷製成船擋。
- (3) 樣品燃燒船：由不含鐵之材料製成，須配合燃燒管尺寸，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) 分析天平：獨立或儀器內建分析天平，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：由不含鐵之錫材料製成，須配合燃燒管尺

寸。

五、試劑

- (一) 乾燥劑：過氯酸鎂 ($Mg(ClO_4)_2$) 或五氧化二磷 (P_2O_5)，試藥級，用於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之壓力調節器和氣體流量控制閥 (註2)。
- (三) 紅外線偵測系統校正物質，擇一使用
 1. 煤炭參考物質：CRM 等級，煤炭參考物質具硫參考值及參考值不確定度，取用前應充分混合。當參考物質容器中留存量少於 2 g 時，不可使用於校正或查核，可用於儀器調理。
 2. 硫參考物質：雙叔丁基苯甲噻吩 (2,5-di (5-tert-butylbenzoxazol-2-yl) thiophene, $C_{26}H_{26}N_2O_2S$, BBOT)，含硫量 7.47%，純物質，具成分證明。
- (四) 石油焦參考物質：CRM 等級，具硫參考值及參考值不確定度，取用前應充分混合。
- (五) 燃燒促進劑：氧化鎂 (MgO)、氧化鎢 (WO_3) 或三氧化二鋁 (Al_2O_3)，試藥級，做為燃燒促進劑和助融劑。

六、採樣與保存

- (一) 於進入燃燒設施前適當位置採集足夠石油焦樣品 (依「石油焦中水分檢測方法 (NIEA M211)」中表一)，如有混合石油焦以外之其他燃料，則在石油焦堆置場採集樣品 (靜態堆置石油焦若有粒度偏析現象，取樣位置數可酌予增加，且採樣點儘可能平均分布於料堆)。如有不同來源石油焦，則分別採不同來源石油焦樣品。
- (二) 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。

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：依據石油焦樣品的分析範圍，選擇至少 3 個含硫量為樣品預期測試範圍低、中、高濃度之煤炭參考物質。
 - (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，並以儀器原廠建議之取樣量，於儀器校正前至少進行 3 次測定以調理儀器。

- (2) 每個用於校正之煤炭參考物質，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）（%），依下式計算含硫量（mg）。

煤炭參考物質含硫量（風乾基）（%）

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

R：樣品水分含量（%），依煤炭中水分檢測方法（NIEA M208）

煤炭參考物質含硫量（mg）=

$$\frac{\text{煤炭參考物質含硫量（風乾基）\%}}{100} \times \text{取樣量（風乾基）mg}$$

- (3) 依儀器說明書建議之煤炭參考物質取樣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之最長分析時間，應依儀器商建議採取改正措施。
- (4) 以參考物質取樣量換算之含硫量（mg）與紅外線偵測器測得之二氧化硫吸光度繪製檢量線。
2. 使用硫參考物質 BBOT 校正：稱取 6 個不同重量之硫參考物質製作檢量線（註 3）。以硫參考物質取樣量換算之含硫量（mg），須涵蓋待測樣品最高及最低含硫量，其他各取樣量換算之含硫量（mg）均勻分佈在待測樣品最高及最低含硫量之間。

校正標準品取樣量可使用下列公式計算

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

M_c ：校正標準品取樣量（g）

M_T ：儀器使用手冊建議待測樣品正常取樣量（g）

S_{ad} ：待測樣品中含硫量（風乾基）（%）

S_c ：校正標準品中含硫量（%）

（三）樣品分析

1. 依「石油焦中水分檢測方法 (NIEA M211)」七、(一) 進行樣品風乾、研磨及過篩等前處理，使成 0.250 mm (60 mesh) 風乾之細石油焦樣品，前處理後之樣品必須儘速進行含硫量及水分測定。
2. 燃燒方法 A (1350°C)
 - (1) 依儀器廠商建議設定爐溫至 1350°C 以上。稱取樣品量不超過校正時參考物質之最大取樣量，置於燃燒船中，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、計算樣品含硫量 (mg)。
3. 燃燒方法 B (1150°C)
 - (1) 依儀器廠商建議設定爐溫至 1150°C 以上。
 - (2) 先稱燃燒促進劑，稱取量與待測樣品之目標取樣量相同 (約 100 mg，但不可超過校正時參考物質的最大取樣量)，均勻分布於樣品燃燒船。
 - (3) 稱取與燃燒促進劑相同重量 (± 10 mg) 樣品，將樣品均勻分布在樣品燃燒船中。
 - (4) 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代入檢量線以求取含硫量 (mg)，依八、計算樣品含硫量 (風乾基) (%)。

八、結果處理

$$\text{石油焦含硫量 (風乾基) \%} = \frac{T}{W} \times 100\%$$

$$\text{石油焦含硫量 (乾基) \%} = \frac{T}{W} \times 100\% \times \frac{100}{(100-R)}$$

T：石油焦樣品含硫量 (mg)

W：石油焦樣品取樣量 (風乾基) (mg)

R：石油焦樣品水分含量 (%)，依石油焦中水分檢測方法 (NIEA M211)

九、品質管制

- (一) 查核樣品分析：樣品檢測前、完成檢測後與每 10 個樣品執行 1 次，以第二來源 CRM 等級含硫量在儀器校正範圍內之石油焦

參考物質進行查核，取樣量不超過儀器校正時之最大取樣量。如含硫量測值無法符合成分證明規範時，應重新進行儀器校正，且須重新分析自上次成功查核樣品分析後的所有樣品。

- (二) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個重複樣品分析，兩次測值之絕對差值應小於 $0.04986 X^{0.8267}$ (X 是單一樣品兩次測試結果平均值 %)。

十、精密度與準確度

單一試驗室、不同實驗室間之重複性及再現性如表一。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，煤炭中含硫量檢測方法－高溫管爐燃燒法 NIEA M209.00C，中華民國 108 年。
- (二) Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by High Temperature Combustion and Infrared(IR) Detection or Thermal Conductivity Detection(TCD) ASTM D1552, 2016.
- (三) Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High temperature Tube Furnace Combustion, ASTM D4239, 2017.

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。

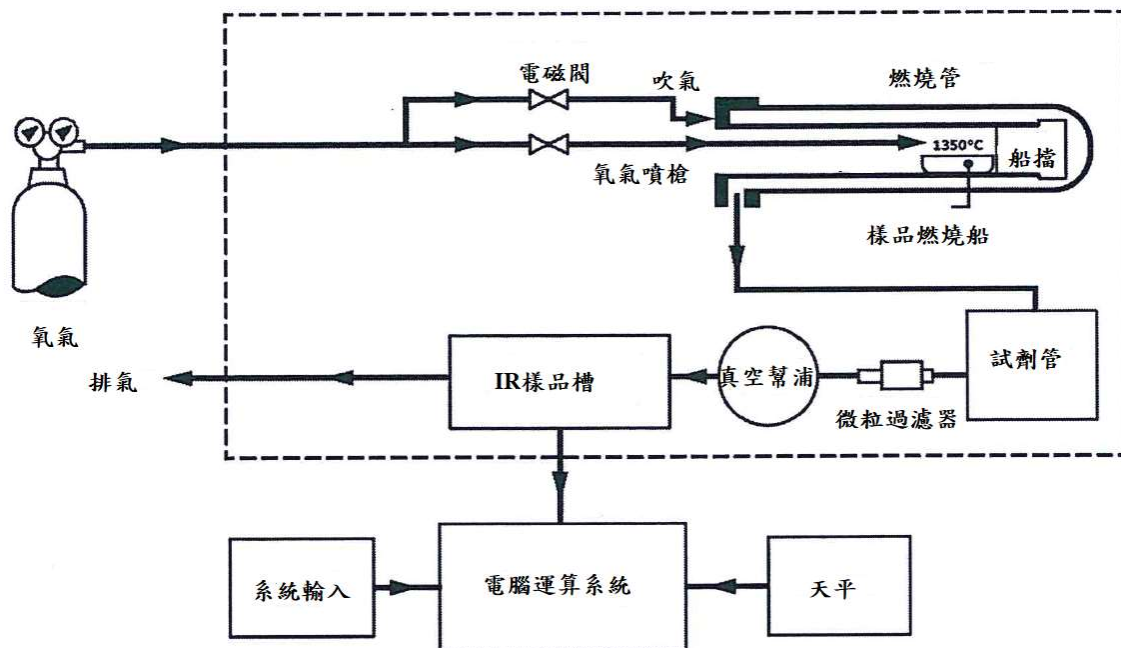
註 2：純氧具強力加速燃燒功能，必須確認所有調節器、線路和閥門沒有油脂和油。

註 3：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 石油焦樣品含硫量重複性與再現性

重複性 (%)	再現性 (%)
$0.04986 X^{0.8267}$	$0.1737 X^{0.8267}$

註：X 是單一樣品兩次測試結果平均值 (%)



圖一 紅外線偵測含硫量測定儀：燃燒方法 A (1350°C)



圖二 紅外線偵測含硫量測定儀：燃燒方法 B (1150°C)