

燃料中硫、氯、氟及溴含量檢測方法

中華民國 113 年 12 月 26 日環部授研字第 1135117370 號公告
自中華民國 114 年 4 月 15 日生效
NIEA M217.01C

一、方法概要

將前處理至粒徑小於 1 mm 之燃料樣品，在含有氧氣之燃燒容器中燃燒，樣品中鹵化物及硫化物燃燒後產物經吸收液吸收後，分別轉換為硫酸鹽、氯鹽、氟鹽及溴鹽。使用離子層析儀或其他適當設備定量吸收液中之硫酸鹽、氯鹽、氟鹽及溴鹽濃度，換算成樣品中硫、氯、氟及溴含量；自動分析設備亦可作為分析替代之儀器使用，如紅外線偵測硫含量測定儀或元素分析儀分析樣品中硫及氯含量。

二、適用範圍

本方法適用於固態生質燃料中硫、氯含量及固體再生燃料中硫、氯、氟及溴含量檢測。

三、干擾

略

四、設備與材料

(一) 含有氧氣之燃燒容器

1. 由不鏽鋼或任何其他不受燃燒程序或燃燒產物影響之材質製，具氧氣入口、安全閥及用以產生火花之電觸點，可使用市售產品或使用與檢測熱值相同之彈卡計（註 1、註 2）。
2. 詳細檢查燃燒容器特性，若檢測氯含量高之樣品，須使用耐氯材質。
3. 燃燒裝置配備自動點火及氧氣供應系統。

(二) 分析天平：可精稱至 0.01 mg。

(三) 離子層析儀：包括注入閥、保護管柱、離子層析管柱、抑制裝置、具溫度補償之電導度偵測器及數據處理系統，移動相溶液流量及壓力依各廠牌儀器之規定。

(四) 滴定裝置：以比色法或電位計作為滴定終點判定之裝置都可使

用。

(五) 電位計：附參考電極、氟選擇性電極。

(六) 自動分析設備

1. 紅外線偵測含硫量測定儀：參照「煤炭中含硫量檢測方法—高溫管爐燃燒法(NIEA M209.0)」(註3)四、設備與材料。
2. 元素分析儀：含高溫爐(溫度可達900°C至1150°C)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，並利用熱傳導偵測器、非分散性紅外線偵測器或電化學偵測器等執行檢測。

(七) 減積設備：使用自動分析設備分析之樣品，參考「燃料中水分檢測方法(NIEA M214.0)」四(二)之設備將樣品再減積至適當粒徑。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則至少為分析試藥級。

(一) 試劑水：電阻率 $\geq 10 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。

(二) 氧氣：純度 $\geq 99.99\%$ ，不含待測物。

(三) 氮氣：層析級，離子層析儀用載流氣體。

(四) 離子層析移動相溶液：常用之移動相溶液有碳酸氫鹽/碳酸鹽($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$)及 OH^- 兩種類型，因針對不同待測陰離子或各廠牌儀器所使用之層析管柱，其材質結構稍有不同，故移動相溶液宜依原廠建議或層析管柱之使用說明書配製。

(五) 苯甲酸(Benzoic acid)：粒狀，做為空白樣品分析用，可追溯至國家或國際標準。

(六) 助燃劑：如苯甲酸、石蠟油、乙醯丁酸膠囊(Acetobutyrate capsules)、聚乙烯袋。

(七) 吸收液

1. 離子層析儀所使用之移動相溶液。
2. 使用 0.2 M 氫氧化鉀溶液(稱取 11.2 g 氫氧化鉀(KOH)，以試劑水溶解後定容至 100 mL)能更有效捕捉氣體。

(八) 標準儲備溶液，1,000 mg/L：可購買市售氯鹽、氟鹽、溴鹽及硫酸鹽標準溶液或參考「水中陰離子檢測方法—離子層析法(NIEA

W415.5)」五、(五)製備。

(九) 混合標準工作溶液：依據待測陰離子濃度或依導電度偵測器之設定，配製成適當濃度之單一或混合標準工作溶液。

(十) 參考物質：

1. 固態生質燃料參考物質：須為驗證參考物質(CRM)或標準參考物質(SRM)等級，附成分證明文件，可追溯至國家或國際標準。
2. 類似固體再生燃料特性之物質（如固體廢棄物參考物質）或儀器使用手冊建議之標準品。

(十一) 查核混合物 (Control mixtures)：以查核物質混合配製適當能代表樣品中待測元素之查核混合物。鹵素及硫含量應在樣品中元素含量相同範圍內，且約在所使用上機方法之工作範圍中間。查核物質之混合須使用研磨機進行均質處理，查核混合物之製備可參考表一。

六、採樣與保存

(一) 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。

(二) 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。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：依「燃料中水分檢測方法 (NIEA M214.0)」七、(一)進行樣品預乾燥（視需要）、破碎及過篩等前處理，使成粒徑小於 1 mm 之樣品。（註 5、註 6）

(二) 取粒徑小於 1 mm 之樣品，依「燃料中水分檢測方法 (NIEA M214.0)」七、(三)檢測水分含量。

(三) 在燃燒容器中燃燒，吸收液以適當設備上機分析

1. 固態生質燃料檢測

(1) 稱取約 1 g（精稱至 0.1 mg）粒徑小於 1 mm 之樣品，或依儀器說明書取用其他樣品量，置於壓錠機施加適當的力製備成

緊實不易破碎顆粒，若與發熱量同時進行量測，則樣品量需依據「燃料熱值檢測方法-彈卡計法(NIEA M216.0)」進行調整，且燃燒容器之使用須注意操作安全。

- (2) 將樣品置入石英或金屬坩堝中。
- (3) 添加 1 mL 至 5 mL 試劑水至燃燒容器，分析空白樣品(以苯甲酸當作空白樣品)與一般樣品時，須使用相同量之試劑水作為吸收液，亦可使用離子層析儀所使用之移動相溶液（如：碳酸鹽/碳酸氫鹽）作為吸收液。
- (4) 將坩堝置於燃燒容器中並安裝點火線，組裝燃燒容器確保無洩漏條件下，先充填 30 bar 之氧氣後點火燃燒。
- (5) 燃燒後靜置，依儀器使用手冊操作緩慢洩壓，再打開燃燒容器。
- (6) 以試劑水澈底沖洗燃燒容器、上蓋及坩堝（包含坩堝中燃燒殘留物），沖洗時，注意須將所有燃燒殘留物一併收集，收集所有洗液，並以 0.45 μm 孔徑之濾紙過濾後，以試劑水定容至 50 mL 或 100 mL。

2. 固體再生燃料檢測

- (1) 依據設備使用手冊安裝燃燒容器，稱取約 1 g（精稱至 0.1 mg）粒徑小於 1 mm 之樣品，下列方式擇一製備：
 - A. 壓錠製備成緊實不破碎顆粒。
 - B. 直接放在膠囊中並稱重（加入 20 % 試劑水或不加水）。
 - C. 直接放在小 PE 袋中並稱重（加入 20 % 試劑水或不加水）。
 - D. 樣品與助燃劑混合（如苯甲酸或任何其他不含明顯待測物者）（註 7）。
- (2) 加入 10 mL 0.2 M 氫氧化鉀溶液，燃燒容器中導入氧氣，並按照設備使用手冊安裝。若樣品氮含量小於 1 % 或不測定溴含量，可以試劑水代替氫氧化鉀溶液(註 8)。
- (3) 點火燃燒，燃燒後在室溫下靜置平衡至少 10 分鐘，依設備使用手冊操作緩慢洩壓，再打開燃燒容器。檢查是否燃燒完

全，如有未完全燃燒情形時應捨棄此樣品重新分析。

(4) 以試劑水澈底沖洗燃燒容器，收集所有洗液，以試劑水定容至 100 mL。

3. 若樣品含有高濃度硫或氯 (> 2%)，燃燒後氣體應通過具濾片之洗氣瓶 (Gas washing bottle)，以確保所有酸性氣體成分溶解。洗氣瓶及燃燒容器之吸收液可合併分析或個別分析。

4. 吸收液分析

(1) 以離子層析法測定硫酸鹽、氯鹽、氟鹽及溴鹽

A. 離子層析儀之準備及檢量線製備：參照「水中陰離子檢測方法—離子層析法 (NIEA W415.5)」七、(一)及七、(二)，檢量線之相關係數應大於或等於 0.995，檢量線製備完成後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度，進行檢量線確認，檢量線確認相對誤差值應在 ± 15% 以內。

B. 選擇適當體積之樣品迴路 (Sample loop)，用乾淨注射針筒將樣品消化液以手動方式注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣品，打開注入樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液流入離子層析儀中（亦可依個別儀器之自動化樣品注入設備操作），並依波峰面積、高度或感應強度，由檢量線求得樣品消化液中待測陰離子濃度。

(2) 以硝酸銀滴定法測定氯鹽（適用固體再生燃料之檢測）：樣品分析參照「水中氯鹽檢測方法—硝酸銀滴定法 (NIEA W407.5)」七、(一)至七、(五)。

(3) 以氟選擇性電極法測定氟鹽

A. 檢量線製備及確認：參照「水中氟鹽檢測方法—氟選擇性電極法 (NIEA W413.5)」七、(四)，檢量線之相關係數應大於或等於 0.995，檢量線製備完成後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度，進行檢量線確認，檢量線確認相對誤差值應在 ± 15% 以內。

B. 樣品分析：參照「水中氟鹽檢測方法—氟選擇性電極法 (NIEA W413.5)」七、(一)至七、(三)。

(四) 以自動分析設備分析樣品中硫或氯含量，下列自動分析設備擇一使用：

1. 紅外線偵測硫含量測定儀

(1) 儀器調校：依照儀器使用手冊調校儀器。

(2) 初始校正：依儀器使用手冊或依下列方式執行校正

A. 稱取 5 個不同重量之參考物質，根據成分證明之硫含量(乾基)(%)，依下列公式計算硫含量(風乾基)(%) 及含量(mg)。

參考物質硫含量(風乾基)(%)

$$= \text{成分證明之硫含量(乾基)(\%)} \times \frac{100-R}{100}$$

參考物質硫含量(mg)

$$= \text{參考物質硫含量(風乾基)(\%)} \times \text{取樣量(風乾基)(mg)}$$

R：參考物質水分含量(%)

B. 以參考物質稱取量換算之硫含量(mg)與紅外線偵測器測得之二氧化硫吸光度繪製成檢量線，其相關係數應大於或等於 0.995。

C. 檢量線製備完成應即以第二來源之參考物質進行重複分析確認(固態生質燃料進行 2 重複分析，固體再生燃料進行 3 重複分析)，其平均值與標準值之相對誤差值應在 ± 15 % 以內

(3) 樣品分析：參照「煤炭中含硫量檢測方法—高溫管爐燃燒法(NIEA M209.0)」七、(三) 2 或七、(三) 3。

2. 元素分析儀(註 9)

(1) 儀器調校：依照儀器使用手冊調校儀器。

(2) 初始校正：依儀器使用手冊或依下列方式執行校正

A. 稱取 5 個不同重量參考物質，根據成分證明的硫含量或氯含量(乾基)(%)，依下列公式計算硫含量或氯含量(風乾基)(%) 及(mg)。

參考物質硫或氯含量（風乾基）（%）

$$= \text{成分證明之硫或氯含量（乾基）（%）} \times \left(\frac{100-R}{100} \right)$$

參考物質硫或氯含量（mg）

$$= \text{參考物質硫或氯含量（風乾基）（%）} \times \text{取樣量（風乾基）（mg）}$$

R：參考物質水分含量（%）

B. 以參考物質稱取量換算之硫含量或氯含量（mg）與元素分析儀測得之訊號值繪製成檢量線，其相關係數應大於或等於 0.995。

C. 檢量線製備完成應即以第二來源之參考物質進行重複分析確認（固態生質燃料進行 2 重複分析，固體再生燃料進行 3 重複分析），其平均值與標準值之相對誤差值應在 ± 15 % 以內。

(3) 樣品分析：依儀器使用手冊執行樣品分析及定量，或依下列方式執行：

稱取適量樣品（精稱至 0.01 mg）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，與儀器校正相同條件進行分析。分析完成後，將訊號值帶入檢量線以求取硫含量或氯含量（mg）。

八、結果處理

(一) 在燃燒容器中消化：每個樣品均須執行重複樣品分析，其相對差異百分比須符合九、品質管制規定，以平均值出具報告，依下列公式計算硫、氯、氟或溴含量。

$$\text{樣品硫含量（乾基）（%）} = \frac{(C_s - C_0) \times V}{m} \times 0.3338 \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \times 100(\%)$$

$$\text{樣品氯、氟或溴含量（乾基）（%）} = \frac{(C - C_0) \times V}{m} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \times 100(\%)$$

C_s ：樣品吸收液中硫酸鹽濃度 (mg/L)

C ：樣品吸收液中氯鹽、氟鹽或溴鹽濃度 (mg/L)

C_0 ：空白樣品吸收液中硫酸鹽、氯鹽、氟鹽或溴鹽濃度 (mg/L)

V ：樣品吸收液定量體積 (L)

0.3338：為硫及硫酸鹽相對莫耳質量之化學計算比率

m ：樣品取樣量 (mg)

M_{ad} ：樣品水分含量 (%), 參照「燃料中水分檢測方法 (NIEA M214.0)」七、(三)測定

(二)使用自動分析設備分析：每個樣品均須執行重複樣品分析(固態生質燃料進行2重複分析, 固體再生燃料執行3重複分析), 其相對差異百分比或相對標準偏差須符合九、品質管制規定, 以平均值出具報告, 依下列公式計算樣品硫、氯、氟或溴含量。

$$\text{樣品硫、氯、氟或溴含量 (乾基) (\%)} = \frac{T}{m} \times \frac{100}{(100 - M_{ad})} \times 100 (\%)$$

T ：自動分析設備所測得硫或氯含量 (mg)

m ：樣品取樣量 (mg)

M_{ad} ：樣品水分含量 (%), 參照「燃料中水分檢測方法 (NIEA M214.0)」七、(三)測定

九、品質管制

(一) 在含有氧氣之燃燒容器中燃燒

1. 檢量線查核(使用離子層析法測定硫酸鹽、氯鹽、氟鹽及溴鹽): 移動相溶液重新配製、每批次或每 12 小時為週期之樣品分析前及分析後, 應執行檢量線查核, 其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

2. 檢量線查核(使用氟選擇性電極法測定氟鹽):每 10 個樣品及每批次分析結束時,以檢量線查核標準溶液進行檢量線查核,其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
3. 空白樣品分析:每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個空白樣品分析,對於元素含量高之樣品,空白樣品分析值須小於等於樣品測值之 10% ;對於元素含量低之樣品(如含量在 500 mg/kg 以下),空白分析值須小於等於樣品測值之 30% 。
4. 查核樣品分析
 - (1) 固態生質燃料:每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個固態生質燃料參考物質查核分析,其回收率應在 75% 至 125% 範圍內。
 - (2) 固體再生燃料:每批次或每 10 個樣品至少執行 2 次查核混合物分析,其平均值回收率應在 80% 至 120% 範圍內,2 次測值之相對差異百分比應在 15% 以內。
5. 重複樣品分析:每個樣品均須執行重複分析,其相對差異百分比應在 20% 以內。

(二) 使用自動分析設備分析

1. 查核樣品分析:每批次或每 12 小時為週期之樣品分析前及分析後,應以參考物質進行重複分析(固態生質燃料進行 2 重複分析,固體再生燃料執行 3 重複分析),其平均值與標準值之相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內。
2. 重複樣品分析:每個樣品均須執行重複分析(固態生質燃料進行 2 重複分析,固體再生燃料執行 3 重複分析),其相對差異百分比或相對標準偏差應在 20% 以內。

十、精密度與準確度

- (一) 不同實驗室固體再生燃料中硫、氯、氟及溴含量分析數據(乾基)如表二至表五。
- (二) 不同實驗室分析木屑及廢棄橄欖殘餘物中硫和氯含量分析數據(乾基)如表六及表七。
- (三) 國內 2 家實驗室以元素分析儀檢測生質燃料參考物質數據(乾基)如表八。

十一、參考資料

- (一) BSI Standards Publication, Solid recovered fuels – Methods for the determination of sulphur (S), Chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content. BS EN 15408, 2011.
- (二) ISO International standards. Solid biofuels – Determination of total content of sulfur and chlorine. ISO 16994:2016.
- (三) ISO International standards. Solid biofuels – Determination of major elements—Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti. ISO 16967:2015.
- (四) ISO International standards. Solid biofuels – Determination of total content of carbon, hydrogen, and nitrogen. ISO 16948:2015.

註1：並非所有彈卡計皆可作為燃燒容器使用，因燃燒之原理、燃燒之材料或燃燒容器表面，可能會吸附或與燃燒所產生之酸性氣體反應，而無法將容器清除乾淨。

註2：燃燒容器零件應定期檢查是否磨損或腐蝕；應特別注意主蓋之螺紋狀況。須遵守製造商指示及有關安全操作。

註3：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。

註5：在某些情況下，當樣品中之含氯顆粒不均勻時，更小之樣品粒徑(例如 0.5 mm)可提高分析之精密度。

註6：對於某些自動分析設備，因取樣量較少，可能需製備粒徑較小之樣品(例如 0.25 mm)，以確保所需之精密度。

註7：當使用助燃劑(苯甲酸, PE袋, 膠囊)時，必須減少樣品取樣量，因為助燃劑會導入更大熱值。基於安全考量及獲得最佳分析效果，升高溫度不能超過燃燒容器之最高升溫。調整樣品及助燃劑量，使溫度上升保持在儀器使用範圍內。

註8：以離子層析法測定氟鹽不可以試劑水當吸收液以避免產生干擾。

註9：若自動分析設備（如使用庫侖滴定法測定之分析儀）無須製備檢量線，則無須執行檢量線確認及檢量線查核。

表一 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		

表二 固體再生燃料中硫含量分析數據

樣品	基質	l	n	o	x	S _R	CV _R	S _r	CV _r
A	碎輪胎	160	14	4.7	1.42	0.181	12.7	0.103	7.30
B	拆木	144	13	7.7	0.03	0.013	43.3	0.007	23.3
C	污水污泥	156	14	7.1	1.06	0.144	13.6	0.059	5.60
D	一般廢棄物	154	14	8.3	0.25	0.029	11.6	0.029	11.6
E	塑膠/紙蓬 鬆物	154	14	8.3	0.13	0.026	20.0	0.013	10.0

表二至表七符號說明：

- l 去除離群值後之數量
 n 去除離群值後之實驗室數量
 o 重複分析異常值百分比 (%)
 x 全部平均值 (%)
 S_R 再現性之標準偏差值 (%)
 CV_R 再現性之變異係數 (%)
 S_r 重複性之標準偏差 (%)
 CV_r 重複性之變異係數 (%)

資料來源：十一、參考資料（一）

表三 固體再生燃料中氯含量分析數據

樣品	基質	l	n	o	x	S_R	CV_R	S_r	CV_r
A	碎輪胎	138	13	11.5	0.05	0.024	48.0	0.016	32.0
B	拆木	156	14	7.1	0.294	0.056	19.0	0.044	15.0
C	污水污泥	156	14	7.1	0.311	0.087	28.0	0.027	8.70
D	一般廢棄物	156	14	7.1	0.571	0.153	26.8	0.102	17.9
E	塑膠/紙蓬鬆物	156	14	7.1	0.932	0.181	19.4	0.099	10.6

表四 固體再生燃料中溴含量分析數據

樣品	基質	l	n	o	x	S _R	CV _R	S _T	CV _T
A	碎輪胎	114	10	5.0	0.030	0.0138	46.0	0.0067	22.2
B	拆木	49	5	18.3	0.0027	0.0012	4.40	0.0006	2.20
C	污水污泥	60	6	16.7	0.0029	0.0008	27.6	0.0003	10.3
D	一般廢棄物	65	7	22.6	0.0065	0.0024	36.9	0.0024	36.9
E	塑膠/紙蓬鬆物	76	7	9.5	0.011	0.0042	38.2	0.0042	38.2

表五 固體再生燃料中氟含量分析數據

樣品	基質	l	n	o	x	S _R	CV _R	S _T	CV _T
A	碎輪胎	92	8	4.2	0.0063	0.0098	156	0.0059	93.7
B	拆木	86	9	20.4	0.0027	0.0005	18.5	0.0005	18.5
C	污水污泥	144	12	0.0	0.0311	0.0106	34.1	0.0051	16.4
D	一般廢棄物	118	11	10.6	0.0009	0.0026	26.5	0.0019	19.4
E	塑膠/紙蓬鬆物	117	11	11.4	0.0100	0.0053	53.0	0.0048	48.0

表六 生質燃料中含硫量分析數據

樣品	n	l	o	x	S _R	CV _R	S _r	CV _r
木屑	20	90	5.2	0.009	0.003	34	0.001	12
廢棄橄欖殘餘物	23	111	1.8	0.12	0.021	17	0.007	5.4

資料來源：十一、參考資料（二）

表七 生質燃料中含氯量分析數據

樣品	n	l	o	x	S _R	CV _R	S _r	CV _r
木屑	17	75	7.4	0.006	0.003	52	0.001	13
廢棄橄欖殘餘物	16	75	0	0.20	0.02	8.0	0.01	2.8

資料來源：十一、參考資料（二）

表八 國內實驗室使用自動分析設備元素分析儀分析
生質燃料參考物質之精密度及準確度(n = 4)

含硫量	NIST 1570a (S 含量參考值：0.5%)			NIST 1573a (S 含量參考值：0.96%)		
	分析平均值(%)	平均回收率(%)	相對標準偏差(%)	分析平均值(%)	平均回收率(%)	相對標準偏差(%)
1	0.483	97	3.50	0.910	95	3.04
2	0.489	98	2.23	0.943	98	3.19
含氯量	NIST 1570a (Cl 含量參考值：無)			NIST 1573a (Cl 含量參考值：0.66%)		
	分析平均值(%)	平均回收率(%)	相對標準偏差(%)	分析平均值(%)	平均回收率(%)	相對標準偏差(%)
1	0.614	—	3.33	0.639	97	2.05