

耐燃建材中氯離子檢驗技術探討

林瑞陽／標準檢驗局花蓮分局技士

蔡修裕／標準檢驗局花蓮分局課長

一、耐燃建材簡介

為了避免建築物因火災而造成損害，許多場所之間隔或牆面會使用耐燃建材，因此耐燃建材品質攸關著建物安全，其中與結構安全相關者即為總氯離子含量。因為台灣地區氣候潮濕，若建材中總氯離子含量過高，則可能藉由滲透，擴散或接觸等方式，造成建物中之鐵件或金屬材質等物件發生鏽蝕現象，故以源頭管理方式檢驗耐燃建材中總氯離子含量，可謂有效控管耐燃建材品質之不二法門。

耐燃建材可分為「耐燃一級」、「耐燃二級」、「耐燃三級」等 3 類，在火災初期及微小火源狀態下，可延緩火災之發生，針對建材以耐燃處理之手法大致可分為下列五種(如下表)：

表 1 耐燃處理方式介紹

耐燃方式	說明
減少可燃物	混入水泥、玻璃纖維等，以降低其發熱量(例：纖維水泥板、F.R.P、木絲水泥板)。
抑制熱傳達	塗布發泡防火塗料等，以降低朝向基材的熱傳達，或利用脫水反應吸熱過程與利用炭化層以降低熱傳達(例：防火塗料)。
抑制氣相反應	將具有抑制燃燒反應效果之物質放出於氣相中。(例：鹵化物難燃藥劑)。
遮斷氧氣	於材料表面以金屬箔片作遮覆，以阻止可燃氣體的放出(例：複層材料)。
其他	另有降低材料熔點，使材料在火焰到達前收縮的方法。

二、耐燃建材總氯離子含量檢驗探討

查新修訂之國家標準 CNS 14164 「一般建築耐燃用板」[1]適用於以水泥或其他黏結材料混以有機/無機材料(石綿除外)，製成具耐燃性能力之板材，並新增「總氯離子含量」規定。鑑於本次研究將探討耐燃建材中總氯離子含量檢驗技術之精進，並提供未來國家標準修訂時之參考，本次試驗試材為水泥板，並以 CNS 14164 第 7.13 節執行總氯離子含量試驗。

(一) 檢驗流程

以下簡要說明一般建築耐燃用板總氯離子含量之檢驗流程：

1. 樣品前處理，取適量之耐燃建材敲碎之後，以研鉢磨成細粉

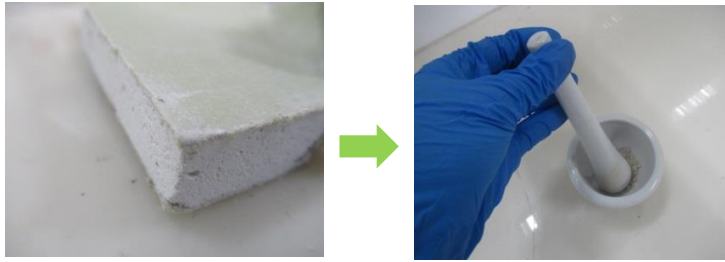


圖 1 研鉢磨成細粉

2. 將磨好的細粉，篩分通過 75 μ m 試驗篩，篩得 20g 以上試粉。



圖 2 試樣篩分

3. 將 20g 試粉放入烘箱中，並保持溫度為(105 \pm 5) $^{\circ}$ C，使之乾燥及排除水分，並維持至恆重(量)後取出。



圖 3 空氣乾燥箱調控

4. 烘乾至恆重取出後，精秤試粉 1g 於燒杯中，加入蒸餾水 100 mL 及硝酸 5 mL，加熱煮沸將氯化物溶出後，待冷卻準備過濾。



圖 4 秤重及加熱溶出

5. 以 CNS 5038「化學分析用濾紙」[3]所規定之第 II 種 E 定量分析用(無灰分試含量 0.01% 以下)或同等級以上濾紙過濾(適用於粗大膠質沉澱物，快濾水速

率)將氯化物溶出液過濾於燒杯中。

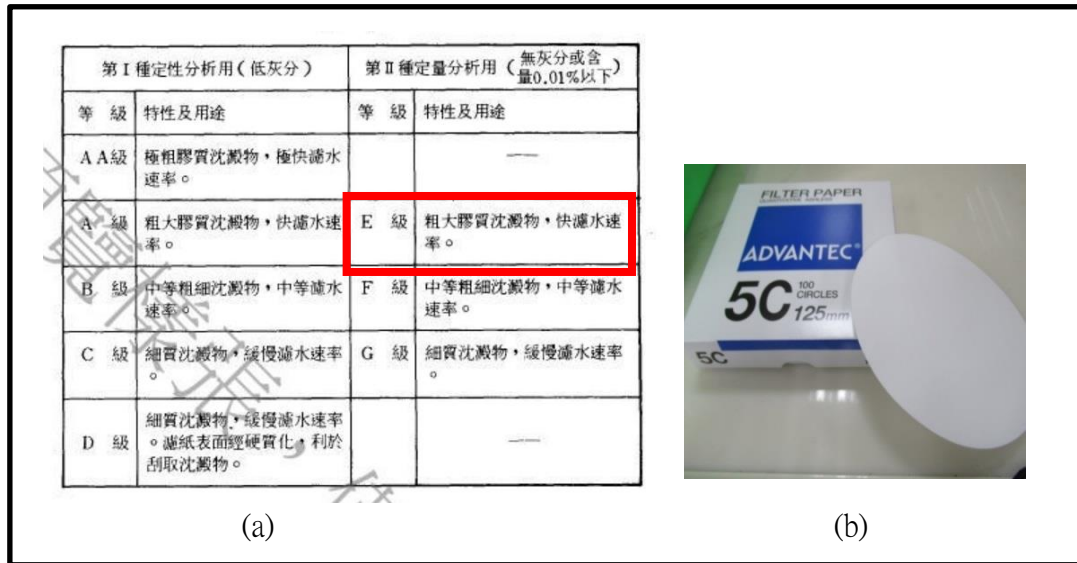


圖 5 (a)CNS 5038「化學分析用濾紙」中規定 (b)定量分析用 5C 濾紙
6. 過濾過程, 用熱蒸餾水洗滌 5 次, 直至原燒杯及濾紙無硝酸根殘留。

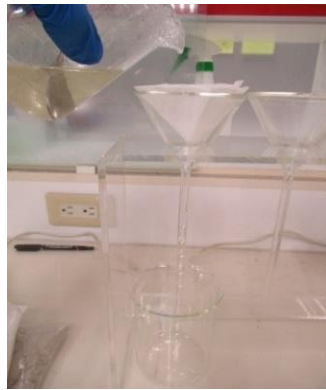


圖 6 過濾過程

7. 於濾液中加入 0.1N AgNO_3 25 mL 及硫酸鐵銨指示劑 2 mL, 並開始以當量濃度(0.1N)之 NH_4SCN 滴定, 滴定至溶液達微紅色時, 即達滴定終點。



圖 7 滴定過程

(二)現行 CNS 14164 逆滴定分析方法

若試樣溶液未含有氯離子，達滴定終點 0.1N NH_4SCN 使用體積(當量數)會與 0.1N AgNO_3 體積(當量數)相等；反之若試樣溶液含有氯離子，溶液中氯離子會先與 AgNO_3 反應，消耗 AgNO_3 中銀離子的量，而使後續滴定步驟使用之 NH_4SCN 滴定體積減少，當 NH_4SCN 滴定量越少，即代表氯離子含量越高，可由以下公式換算出氯離子含量(Cl%)：

$$\text{Cl}\% = [(25 * A - C * B) * (35.45 / 1000) / W] * 100$$

A: AgNO_3 當量濃度(0.1N)； B: NH_4SCN 當量濃度(0.1N)

C: NH_4SCN 使用體積(mL)； W: 試粉重量(以 1.0 克計)；

本測試方法為一逆滴定過程，在實務操作上存在著干擾因子及部分不易判斷之特性，說明如下：

1. 滴定終點之指示劑顯色為微紅色，在磁石攪拌情況下不易明確觀察及判定。
2. 因本法屬逆滴定方式，當滴定結果 0.1N NH_4SCN 的使用量與 AgNO_3 的添加量差約 0.3 mL 時，換算成氯離子含量就已達超標 0.1% 之程度，在實務上不好控制及觀察 (滴定管 1 滴約 0.05 mL)。
3. 滴定終點由操作人員判定，其滴定量受到操作人員經驗及手法之影響程度較大，要作到一致性較不容易。
4. 本法屬逆滴定過程，其步驟較多，容易有失誤之風險。

(三)精進自動滴定儀分析方法

為避免以上缺點，同時優化耐燃建材總氯離子含量檢驗之流程，本分局實驗室參考 CNS 1078 「水硬性水泥化學分析法」[2]第 25 節檢驗水硬性水泥中氯離子含量之方法，以「酸溶法」搭配「自動滴定儀」之方式，將耐燃建材中總氯離子含量以「自動滴定儀」定量出來。本法具有以下優點：

1. 樣品前處理方式均以硝酸溶出樣品中氯離子，在流程方面與 CNS 14164 第 7.13 節並無差異
2. 用儀器替代人工判定，滴定終點判定較為精準。
3. 以自動滴定儀進行滴定，其滴定流程具圖像化，且可記錄及作為文件化資訊之材料。
4. 操作程序中省去以 NH_4SCN 逆滴定的過程，直接以 $[\text{Ag}^+]$ 消耗 $[\text{Cl}^-]$ 形成沈澱之方式判定終點，較為直接及準確。
5. 以儀器判定具可靠性，可精確求出標準差或方法偵測極限(MDL)等數值，以作為檢驗信心之來源。經實測，本方法之氯離子 MDL 約為 100 ppm(mg/kg)。

簡要說明自動滴定儀方法之步驟：

1. 前處理流程即前述檢驗流程 1~6 之步驟。由步驟 6 過濾完畢，待燒杯完全冷卻後以自動滴定儀(搭配鍍硫白金電極)分析，以 0.1N AgNO_3 進行滴定。
2. 本方法原運用於水硬性水泥中氯離子滴定，其原理是利用硝酸把材料中的氯離子溶解出來，再加以滴定；因耐燃建材之重要成分即為卜特蘭水泥或水硬性混合水泥等材料，故「酸溶法」是可以使用的。
3. 本法與 CNS 14164 第 7.13 節不同之處，只有測定的方法不同，本法係使用電位滴定，此為直接測量 $[\text{Ag}^+] + [\text{Cl}^-] \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ 過程的電位變化方法，具直接性及方便性。



圖 8 自動滴定儀設備



圖 9 鍍硫白金電極

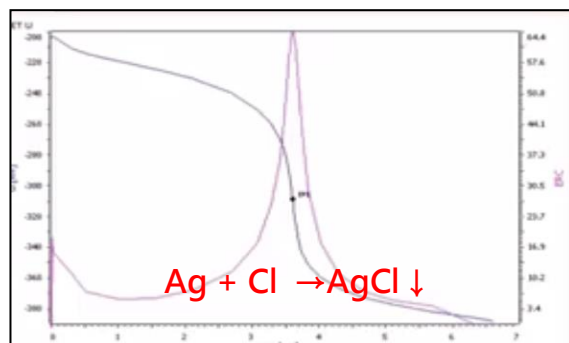


圖 10 滴定過程之電位變化

三、結論

在政府大力推動環境永續發展、資源共生之循環經濟時代，水泥製品中之氯離子含量有上升之趨勢，而水泥則常作是建材使用，為維護消費者居住使用安全，氯離子含量之管控勢在必行。

本研究提供以儀器替代人工予以判定滴定終點，直接以 $[Ag^+]$ 消耗 $[Cl^-]$ 形成沈澱之方式判定，減除逆滴定的過程，不但減少試驗之人為判定誤差，更具有直接性及方便性，據以提升耐燃建材總氯離子含量檢驗正確性，以增加廠商競爭力及保障消費者之權益。

四、參考文獻

1. CNS 14164：2017，一般建築耐燃用板，經濟部標準檢驗局。
2. CNS 1078：2017，水硬性水泥化學分析法，經濟部標準檢驗局。
3. CNS 5038：1987，化學分析用濾紙，經濟部標準檢驗局。