

石油產品硫含量檢測方法—紫外線螢光光譜法草案

NIEA A446.72C

一、方法概要

含硫的碳氫化合物樣品在富含氧氣的燃燒管中被氧化成二氧化硫(SO₂)，樣品在燃燒過程中所產生的水份被移除後，樣品燃燒氣被曝露於紫外線(UV)中，SO₂吸收紫外線能量後轉化成激發態的二氧化硫(SO₂^{*})，當激發態的二氧化硫回至基態時釋放出其特性螢光，由測得到之螢光強度大小，可求得樣品之硫含量。

二、適用範圍

- (一) 本方法適用石油腦(Naphtha)、蒸餾油(Distillates)及機動燃料(Motor fuels)如汽油(Gasoline)、柴油(Diesel)、無鉛汽油(Unlead gasoline)及航空燃油、船舶燃油、燃料用油等石油產品中硫含量分析。其沸點範圍大約在 25 °C 至 400 °C；室溫時，黏度範圍大約在 0.2 cSt 至 20 cSt(mm²/S)。
- (二) 本方法適用於約 1.0 mg/kg 至 8000 mg/kg 石油產品硫含量之分析。由於應用本分析方法之各實驗室，所使用的儀器廠牌型號各異，靈敏度也各不相同，所以當樣品中硫含量低於 1.0 mg/kg 時，需由各實驗室個別量測判定本分析方法之適用性。若濃度範圍能符合本方法所訂之品質管制規範，亦可適用。
- (三) 樣品中硫含量高於 8000 mg/kg 檢量線範圍時，可將樣品稀釋至檢量線適用範圍內再行分析。

三、干擾

此方法分析試樣中鹵素含量必須少於 0.35 %(m/m)。

四、設備與材料

- (一) 高溫電爐(Furnace)：儀器裝置必須配備有加熱爐，能加熱至 (1075 °C ± 25 °C)，使樣品全部熱分解及將硫(S)氧化成二氧化硫(SO₂)。
- (二) 燃燒管(Combustion tube)：石英材質，能使樣品直接注入加熱爐之加熱氧化區或燃燒管末端能承載石英樣品舟。必須要有側臂以導入氧氣和載氣，使樣品於燃燒管中完全燃燒。其它構造的燃燒管只要不會降低分析的精密度也可接受。
- (三) 流量控制器(Flow control)：儀器裝置必須配備有流量控制器，使能維持一定流量的氧氣和載氣供應。

- (四) 乾燥管(Drier tube)：儀器必須配備有去除水氣的裝置。樣品氧化反應所產生的水蒸氣必須在到達檢測器前被移除。此除水氣的動作可經由薄膜乾燥管(Membrane drying tube)或其它同功能的裝置來完成。
- (五) 紫外線螢光檢測器(UV fluorescence detector)：可用以定性及定量測定二氧化硫經紫外線光照射後所釋放出來的螢光強度。
- (六) 微量注射器(Microlitre syringe)：可正確注射 5 μ L 至 20 μ L 樣品的微量注射針，針頭長 50 mm \pm 5 mm。
- (七) 樣品進入系統(Sample inlet system)：二種樣品進入系統可被採用。
 1. 直接注入(Direct injection)：可重複且定量的將試樣送到加熱爐的氧化區。注射針推送試樣進入儀器的速度約 1 μ L/s。
 2. 試樣舟進入系統(Boat inlet system)：使用一延伸的燃燒管接到氧化區的入口，此延伸燃燒管並通以惰性載氣。樣品舟的驅動裝置能夠將試樣舟完全推進到加熱爐最熱的區域。樣品舟及燃燒管使用石英材質。燃燒管有一用來冷卻的部份，從加熱爐被拉回的試樣舟停留在這裡，微量注射針在這裡將試樣注入樣品舟中。有驅動裝置，使試樣舟以可控制及可重複的速度進出加熱爐。
- (八) 冷卻循環器(Refrigerated circulator)：當使用試樣舟進樣法時，能在低到 4 $^{\circ}$ C 的定溫下推送經冷卻的試樣至分析儀中（選擇性設備）。
- (九) 條狀表記錄器(Strip chart recorder)（選擇性設備）。
- (十) 分析天平：可精稱至 \pm 0.01 mg（選擇性設備）。

五、試劑

- (一) 所有測試應使用試劑級之化學藥品。除非另有指明，否則所有試劑應符合美國化學學會分析試劑委員會之陳述。其它等級若須使用，必須確定試劑具備足夠的高純度，並不致減低精確度的決定。
- (二) 惰性載氣(Inert gas)：氬氣或氦氣，高純度（層析或零級；Chromatography or zero grade），純度 99.998 % 以上，濕氣在 5 ppm(w/w)以下。
- (三) 氧氣：高純度（層析或零級；Chromatography or zero grade），純度 99.75 % 以上，濕氣在 5 ppm(w/w)以下，用分子篩乾燥。
- (四) 甲苯、二甲苯、異辛烷：試藥級（其他相似於試樣組成的溶劑也

可接受），標準品配製及試樣以溶劑稀釋時須修正由溶劑（溶劑空白；Solvent blank）來的硫含量貢獻。或者，若相對於樣品，其使用之溶劑無法檢測出硫含量時，則可免做空白校正。上述三種溶劑為易燃性。

- (五) 二丁基硫(Butyl sulfide)：分子量 146.29，21.92 %(m/m)S（註 1）。
- (六) 二苯并噻吩(Dibenzothiophene)：分子量 184.26，17.399 %(m/m)S（註 1）。
- (七) 苯并噻吩(Thionaphthene(benzothiophene))：分子量 134.20，23.90 %(m/m)S（註 1）。
- (八) 石英綿。
- (九) 1000 µg S/mL 硫標準品儲備溶液(Sulfur stock solution)
 - 1. 精稱 0.5748 克的 Dibenzothiophene，或 0.4652 克的 Butyl sulfide 或 0.4184 克的 Thionaphthene 於 100 mL 量瓶中，以所選取的異辛烷、甲苯或二甲苯溶劑稀釋至標線配製成儲備標準品溶液。此儲備溶液可以再稀釋成所需要濃度的硫檢量標準溶液。
 - 2. 工作標準溶液依使用的頻率及已配製時間長短，需要定期的重新配製。典型而言，儲備標準品溶液可用期限約三個月。
 - 3. 以上亦可使用濃度已經過確認之市售各種濃度標準品。
- (十) 查核樣品(Quality control samples, QC)：能代表待測樣品的穩定石油類物質。這些查核樣品，用來確認分析測試過程的有效性。

六、採樣與保存

- (一) 屬應施檢驗石油製品，其運出廠場、輸出入或進入市場前之採樣參照 CNS 1217。
- (二) 非屬前項之相關石油產品，可於儲存桶槽及其相關進樣管線、預熱槽體之開口、閥件與可採得樣品之處進行採樣，採集足夠分析之體積樣品置於深色玻璃瓶中。
- (三) 樣品採集後，汽油樣品應保存於 0 °C 至 5 °C，其餘石油產品可保存於室溫環境下，並於採樣日起三個月內完成分析。

七、步驟

- (一) 儀器校正：依照廠商之儀器操作手冊或標準作業程序執行相關校正程序，儀器應維持在最佳狀態。

1. 依據樣品引入分析儀方法之不同，使用符合如表一的參考操作條件。
2. 依照儀器操作說明調整儀器的靈敏度、基線穩定度及執行儀器空白試驗(Instrument blanking)手續等。

(二) 檢量線建立

1. 判斷待測物之濃度，參考表二配製製作檢量線之標準品濃度或使用市售已驗證之標準品。另可從別的標準品儲備溶液配製標準品。只要達到分析之目的，各次分析使用的標準品數目可以不同。分析檢量線必須涵蓋樣品中待測硫之濃度範圍。
2. 標準品分析前先以微量注射器抽洗數次。如果注射器存有氣泡，去除氣泡重新抽取。
3. 參考表二，選擇標準品注入量。樣品注入燃燒管或試樣舟前，先量測標準品注入量，有以下二種方式：
 - (1) 量測標準品注入的體積：注入材料的體積可以由充填注射器至選定之液位（或刻度）。收回活塞桿以吸入空氣並使液面凹面底部落在 10% 的刻痕處，記錄微量注射器中標準品體積。注射後，再度收回活塞桿，使標準品液凹面位於微量注射器 10% 刻度處，記錄微量注射器中標準品體積。前後二者之體積差即為標準品的注入體積。亦可使用自動取樣及注射裝置。
 - (2) 量測標準品注入的重量：依(1)之步驟，在注射入前與之後，稱取微量注射器的質量以測定注入試樣的量。此方式較體積法正確性高。使用精度到 ± 0.01 mg 的天平。
4. 同一檢量線，使用固定的樣品注入量，以維持樣品燃燒條件的一致性。
5. 注入 10 μ L 的 100 ng/ μ L 標準品，可得到相當於 1000 ng 或 1.0 μ g 的校正點。
6. 也可以用自動進樣分析設備(Autosampler)注射樣品。
7. 正確量測微量注射器的取樣量後，樣品進入分析儀中燃燒也有二種方式可供選擇：樣品以直接注入系統或樣品舟進入系統進行分析。
 - (1) 直接注入方式：小心的將微量注射器插入燃燒管入口，停留一點時間讓針上殘留的樣品燒完，等達到穩定基線，迅速進行分析。當儀器回到穩定的基線後抽出注射針。
 - (2) 試樣舟進入方式：以緩慢的速度將定量的樣品從打入裝有石

英棉的試樣舟中，並小心的卸下最後一滴樣品。然後移開微量注射器，迅速進行分析。儀器在試樣舟進入加熱爐及氣化前一直維持穩定的基線。當分析完，試樣舟完全退出加熱爐前，儀器又回復穩定的基線。當試樣舟完全退回起始位置，等待一分鐘讓其冷卻，再進行下一個樣品分析。

- 8.減慢試樣舟推進的速度或使其短暫停留在加熱爐中以確保樣品完全燃燒可能是必須的。對於揮發性高的硫化物，以直接注入方式，試樣較容易處理及改善其燃燒特性。
- 9.關於試樣舟需要冷卻的程度，和待測試樣的揮發度有關。若樣品的揮發性高，樣品舟有必要較有效的冷卻。可能需要使用冷卻循環裝置去降低樣品的揮發度，或增加試樣舟冷卻的時間。
- 10.使用以下二種方式之一進行儀器校正：

- (1)使用本部分七、(二) 2至9的程序，測量每個檢量線標準品及空白樣品各三次，以每個檢量線標準品強度平均讀數減掉空白樣品分析的平均讀數，得到每個檢量線標準品強度淨讀數，以微克(μg)數的硫含量為橫軸，標準品強度淨讀數為縱軸，建立分析檢量線。此檢量線須為線性，並於每個工作天，以查核樣品，來確認分析測試過程的有效性。其他檢量線的方式，只要不致於減低測定的正確性及精密度，也可以使用。

- (2)如果是使用具有自建檢量線功能之分析儀，使用本部分七、(二) 2至9的程序，測量每個檢量線標準品及空白樣品各三次。如果須要進行空白校正，但儀器沒有提供此項功能，依照儀器指導手冊去產生所要的結果。此檢量線須為線性，並於每個工作天，以查核樣品，來確認分析測試過程的有效性。

- 11.如果所用標準樣濃度與表二不同，選擇與表二檢量線濃度最相近的樣品注入量來建立檢量線。

(三) 樣品分析

- 1.測試樣品濃度必須在所建立的檢量線濃度範圍內。如果樣品濃度太高時，可以用重量或體積的稀釋方式，稀釋後再進行分析。如用重量稀釋法(mass/mass)：記錄樣品的質量及稀釋後樣品和溶劑的總質量。如用容積稀釋法(mass/volume)：記錄樣品的質量及稀釋後樣品和溶劑的總容積。
- 2.依照七、(一)至(二)之規範，選擇一種檢量線建立的做法，進行待測樣品的分析。

3. 觀察燃燒管和其它氣體流過的元件，以確認分析的樣品有完全氧化。
4. 以直接試樣注射系統操作時，如果發現有積碳，應減小注入的樣品量或（和）注射的速度。
5. 以試樣舟推進系統操作時，如果試樣舟上發現積碳，增加試樣舟在加熱爐中停留時間。如果積碳出現於燃燒管出口端，減小試樣舟的試樣量或（和）其推進的速度。
6. 清洗與再校正：依照儀器操作說明清洗結焦積碳的部份。在任何清洗或調整之後，檢查儀器有無洩漏。並於進行樣品分析前重新校正儀器。
7. 每一個樣品都必須測定三次，計算並記錄三次的平均值。
8. 樣品的密度可以車用汽柴油密度檢測方法—數位密度分析儀法 (NIEA A204.7) (註 2)、ASTM D1298、ASTM D4052 或其他相當的方法來測量。

八、結果處理

(一) 以建立之檢量線分析，由以下計算式求得樣品之硫含量。

$$\text{硫, ppm}(\mu\text{g/g}) = (I - Y) / (S \times M \times K_g)$$

$$\text{或硫, ppm}(\mu\text{g/g}) = (I - Y \times 1000) / (S \times V \times K_v)$$

式中：

M：注入樣品質量，由直接量測或由量測注入容量與密度計算得到， $M = V \times D$ ，g。

D：樣品溶液的密度，g/mL。

I：檢測樣品感應讀數的平均值。

K_g ：重量法稀釋因子(Gravimetric dilution factor)，樣品的質量/樣品和溶劑的質量，g/g。

K_v ：容量法稀釋因子(Volumetric dilution factor)，樣品的質量/樣品和溶劑的容量，g/mL。

S：檢量線斜率，讀數/ $\mu\text{g S}$ 。

V：注入樣品的容量， μL ；由直接量測或由 M/D 計算得到。

Y：檢量線的截距，讀數。

1000： μL 至 mL 單位轉換因子。

- (二) 若使用具有空白校正自建檢量線功能之分析儀，由以下計算式求得樣品之硫含量。

$$\text{硫, ppm}(\mu\text{g/g}) = G \times 1000 / M \times K_g$$

$$\text{或硫, ppm}(\mu\text{g/g}) = G \times 1000 / V \times D$$

式中：

D：試樣溶液的密度，g/mL。

K_g：重量法稀釋係數，試樣的質量/試樣和溶劑的質量，g/g。

M：注入試樣質量，由直接量測或由量測注入容量與密度計算得到， $M = V \times D$ ，g。

V：注入試樣的容量，μL；由直接量測或由 M/D 計算得到。

G：試樣測得的硫含量，μg。

1000： μL 至 mL 單位轉換因子。

- (三) 報告單位為重量百分比 (wt %) 或以 SI 制單位 mg/kg 表示。記錄結果至有效數字三位。

九、品質管制

- (一) 每次建立檢量線後及每個工作天，應以查核樣品，來確認儀器性能及分析測試過程的有效性。
- (二) 實驗室可使用自行建立可信賴的品管品保系統(Quality control (QC)/Quality assurance(QA)protocols)運作。
- (三) 若實驗室未建立方法之品管品保系統，可以下列方式實行：
- 1.以查核樣品(QC)，來確認儀器性能及分析測試過程的有效性。
 - 2.在執行分析過程監測之前，實驗室可參照 ASTM D6299 及 MNL 7 的說明，建立查核樣品分析之平均值及管制上下限。
 - 3.記錄查核樣品分析值，並以管制圖或其它相當的統計技巧，來探查檢測過程的統計管制狀態。調查任何超出品質管制值之原因，並視需要決定是否重新校正儀器。
 - 4.查核樣品測試的頻率，依賴測試過程的穩定性及客戶要求等。通常，每個例行性樣品之檢測工作天，應檢測一次查核樣品，當例行分析樣品數量大時，查核樣品測試頻率應增加。當系統維持

在良好管制狀態下測試頻率可減少。

5. 查核樣品(Quality control samples, QC), 須是能代表待測樣品穩定的物質。在設定欲使用的週期內, 查核樣品在所保存的條件下須能維持均勻和穩定。有關更細部之指引, 請參照 ASTM D6299 及 MNL 7 的說明。

(四) 揮發性的樣品, 沒有小心處理會降低分析的精密度。

十、精密度與準確度

(一) 精密度 (表三)

1. 重複性(Repeatability)

相同操作員以相同器材, 在固定條件及相同測試物質下, 於正常及正確的測試方法操作下, 連續兩次測試結果間的差異, 在 20 次中僅有 1 次超出下列數值:

低於 400 mg/kg : $r = 0.1788 X^{(0.75)}$

大於 400 mg/kg : $r = 0.02902 X$

其中

X: 硫份之重量百分比。

2. 再現性(Reproducibility)

不同的操作員在不同的實驗室, 以相同的測試物質所得到的單一及彼此獨立的結果間的差異, 在 20 次中僅 1 次超出下列數值:

低於 400 mg/kg : $R = 0.5797 X^{(0.75)}$

大於 400 mg/kg : $R = 0.1267 X$

(二) 偏差(Bias): 本方法分析標準參考物質(SRMs), 測試結果其差值在分析方法的重複性(Repeatability)範圍內。

十一、參考資料

- (一) 美國材料試驗協會, Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence,

ASTM D5453-03a，2003。

- (二) 行政院環境保護署環境檢驗所，建立汽、柴油中污染物及物理性質檢測標準方法驗證計畫，EPA-89-1601-03-03，中華民國八十九年十二月。
- (三) 中華民國國家標準(CNS)，總號 1217，類號 K6108，2012。

註1：使用五、(五)至(七)硫化物時依其中不純物量，做硫含量校正。

註2：本文引用之公告方法名稱及編碼，以行政院環境保護署最新公告者為準。

表一 儀器參考操作條件

儀器設定	建議操作條件
注射器推桿 (直接注射) 推進速度控制在約(700-750)	1 μ L/s
樣品舟推桿 (樣品舟進入) 推進速度(700-750)	140 mm/min 至 160 mm/min
加熱爐溫度	1075 °C \pm 25 °C
加熱爐氧氣(Furnace Oxygen) 流量設定(3.8-4.1)	450 mL/min 至 500 mL/min
入口氧氣(Inlet Oxygen) 流量設定(0.4-0.8)	10 mL/min 至 30 mL/min
入口載氣(Inlet Carrier) 流量設定(3.4-3.6)	130 mL/min 至 160 mL/min

表二 硫標準濃度 (參考)

檢量線一 硫, ng/μL	檢量線二 硫, ng/μL	檢量線三 硫, ng/μL
0.50	5.00	100.00
1.00	25.00	(250.00)
2.50	50.00	500.00
5.00	100.00	1000.00
10.00	(200.00)	
試樣注入量 10 μL 至 20 μL	試樣注入量 5 μL 至 10 μL	試樣注入量 5 μL

表三 重複性(r)與再現性(R)

濃度(mg/kg S)	r	R
1	0.2	0.6
5	0.6	1.9
10	1.0	3.3
50	3.4	10.9
100	5.7	18.3
400	16.0	51.9