

車用柴油中芳香烴類檢測方法—高效能液相層析/折射率偵測法

中華民國 100 年 8 月 15 日環署檢字第 1000070177 號公告

自中華民國 100 年 11 月 15 日生效

NIEA A504.72C

一、方法概要

本方法係利用配備極性管柱及折射率偵測器之高效能液相層析儀，分析柴油之稀釋樣品其芳香烴類含量。由於極性分離管柱對非芳香烴類化合物具有較小的親和力，而對芳香烴類化合物則具有較大的親和力及選擇性，因此分離過程中將根據其環狀結構，而依序分離成非芳香烴(Non-aromatic hydrocarbons, NAHs)、單環芳香烴(Mono-aromatic hydrocarbons, MAHs)、雙環芳香烴(Di-aromatic hydrocarbons, DAHs)及三環以上之環芳香烴(Tri⁺-aromatic hydrocarbons, TAHs)等四類。樣品檢測結果以質量百分比濃度表示，各芳香烴成分之質量百分比濃度總和代表樣品之總芳香烴質量百分比濃度。

二、適用範圍

本方法適用於分析沸點在 150°C 至 400°C 之間的柴油中芳香烴類成份。其分析之質量百分比濃度範圍如下：單環芳香烴類(MAHs) 4 至 40% (m/m)，雙環芳香烴(DAHs) 0 至 20% (m/m)，三環以上之環芳香烴(TAHs) 0 至 6% (m/m)或經稀釋可檢測更高濃度範圍，及總芳香烴 4 至 65% (m/m)。

三、干擾

- (一) 當樣品中含有硫、氮或氧等化合物時，可能會造成分析干擾。基本上單烯類化合物對本方法並不會干擾，但若有雙烯類或多烯類化合物存在時，則可能影響檢測結果。
- (二) 脂肪酸甲酯(Fatty acid methyl esters, FAME)之存在，將造成樣品中多環芳香烴檢測濃度之高估，此時須另以 CNS K61133(註 1)、K61135 或 CNS K61127 方法檢測樣品中 FAME 含量作多環芳香烴檢測濃度之修正。

四、設備與材料

- (一) 高效能液相層析儀(HPLC): 須具備能使動相流率介於 0.5 至 1.5 mL/min 間其精密度小於 0.5% 且瞬間跳動差值應小於全幅 1.0%

之幫浦。

- (二) 樣品注射系統 (Sample injection system)：具備當注射 10 μ L 之樣品溶液時，其重複性之誤差須小於 1%。且使用的樣品注射迴路 (Sample loop) 為部份充滿時，注射的樣品量應小於樣品迴路的一半。若使用的樣品注射迴路為完全充滿型的，為能確實使樣品充滿樣品迴路，樣品注射體積須為樣品迴路容積的六倍以上。
- (三) 樣品過濾裝置 (Sample filter)：為使有效去除樣品溶液中微粒，建議使用孔徑小於 0.45 μ m 且對於有機溶劑為化學惰性之微孔過濾裝置。
- (四) 分離管柱 (Column)：任何以矽粒鍵結 Amino (或 Amino/Cyano) 靜相之不鏽鋼管柱，或其它可達分離目的之管柱皆適用。管柱規格：長度介於 150 mm 至 300 mm，內徑 4-5 mm 及充填粒徑 3 至 5 μ m 之靜相。
- (五) 高效能液相層析管柱烘箱 (HPLC column oven)：任何能使管柱於 20°C 至 40°C 溫度間維持 $\pm 1^\circ\text{C}$ 之烘箱皆適用 (註：折射率偵測器對溫度相當敏感)。
- (六) 逆洗閥門 (Backflush valve)：任何能在壓力升至 2×10^4 kPa 情況下正常運作的閥門，皆可適用。
- (七) 折射率偵測器 (Refractive index detector)：任何偵測器其折射率範圍可偵測 1.3 至 1.6，在量測範圍內能提供線性關係，及能夠準確量測二苯并噻吩及 9-甲基蔥的尖峰面積，且兩者的雜訊比必須大於 3 比 1。假若折射率偵測器配備溫控系統，則建議溫度設定值與管柱烘箱相同。
- (八) 分析操作控制及數據處理應用軟體：任何數據處理應用軟體，須能與折射率偵測器連接，且其訊號採樣速率 (Sampling rate) 能達 1 Hz。
- (九) 10 mL 及 100 mL 量瓶。
- (十) 天平：可精稱至 0.1 mg。

五、試劑

- (一) 環己烷 (Cyclohexane)：純度 99% 以上。
- (二) 庚烷 (Heptane)：須 HPLC 級，作為動相及溶劑。
- (三) 鄰-二甲苯 (o-Xylene)：純度 98% 以上。
- (四) 1-甲基萘 (1-Methylnaphthalene)：純度 98% 以上。
- (五) 菲 (Phenanthrene)：純度 98% 以上。
- (六) 二苯并噻吩 (Dibenzothiophene)：純度 95% 以上。
- (七) 9-甲基蒽 (9-Methylanthracene)：純度 95% 以上。
- (八) 製備系統績效標準品 (System performance standard, SPS)：將環己烷 (1.0±0.1 g)、鄰-二甲苯 (0.50±0.05g)、二苯并噻吩 (0.050±0.005 g) 及 9-甲基蒽 (0.050±0.005 g) 置入 100 mL 定量瓶中，並以庚烷稀釋至刻度。

註：加入庚烷前須先確認二苯并噻吩及 9-甲基蒽已被環己烷及鄰-二甲苯溶解，可以超音波震盪器輔助。

註：配製好之系統績效標準品須密封，並置於 5 至 25°C 之陰涼處，可保存一年。

六、採樣與保存

- (一) 採樣依 CNS1217、ASTM D4057、D4177 方法執行或其他相似標準方法執行。
- (二) 密封之柴油樣品可保存於室溫下，並於採樣日起三個月內完成分析。

七、步驟

(一) 儀器準備及校正程序

1. 高效能液相層析儀及其週邊設備組裝好後，將分析管柱及逆向閥裝置在管柱烘箱內。並維持樣品注射閥門與樣品溶液在相同的溫度下（一般為室溫）。（如圖一所示）
2. 調整動相流率在 1.0±0.2 mL/min，並確保折射率偵測器中之對照管

(Reference Cell) 充滿動相。

註：為使基線飄移減到最小，最基本的解決方法即是對照管充滿溶劑。其方法則有 1.分析樣品前立即使動相注入對照管中。2.持續穩定添加動相至對照管中，以彌補其蒸發掉的部份。

3.當基線呈現穩定的水平態時，取 10 μ L SPS 注射入層析儀中。

(1) 確認層析圖中 SPS 的所有成分皆分離 (如圖二所示)。

(2) 確認數據處理系統能準確測量得二苯并噻吩及 9-甲基蒽之尖峰面積。

(3) 確認環己烷與鄰二甲苯之解析度須大於 5，管柱解析度是計算環己烷與鄰-二甲苯間的解析，公式如下：

$$\text{解析度} = \frac{2 \times (t_2 - t_1)}{1.699 \times (y_1 + y_2)}$$

其中： t_1 = 環己烷滯留時間 (sec) t_2 = 鄰-二甲苯滯留時間 (sec)

y_1 = 環己烷半波寬 (sec) y_2 = 鄰-二甲苯半波寬 (sec)

若上述解析度小於 5，則須檢查系統中各裝置是否組裝妥當，及 Dead Volume 是否已最小化，並重新調整動相流率，觀察解析度是否有改善。最後查驗動相的純度及使管柱再生 (Regenerate) 或更換新管柱。

4.量測二苯并噻吩及 9-甲基蒽之尖峰的滯留時間。

5.計算逆流時間 (Backflush time) B (sec)，如下式：

$$B = t_A + 0.4 (t_B - t_A)$$

其中 t_A = 二苯并噻吩滯留時間 (sec) t_B = 9-甲基蒽滯留時間 (sec)

註：逆流時間之設定乃使 PAHs 能成為單一尖峰 (Single sharp peak)

6.管柱解析度及逆流時間最適化後，重新取 SPS 10 μ L 注入層析儀中，待 PAHs 流出後，將閥門轉為正向，等基線平穩後才可注射下

一樣品。完成 PAHs 分析後，並再次重複分析實驗流程。計算鄰-二甲苯、二苯并噻吩及 9-甲基蒽的重複性，以求符合方法精密度要求。

(二) 檢量線

1. 製備四種濃度之校正混合標準品 (Calibration standard) A、B、C、D，如表一所示。每種標準品稱重須精確至 0.0001 g，並以庚烷稀釋至 100 mL 刻度。

註：配製好之標準品須密封，並置於 5 至 25°C 之陰涼處，可保存六個月。

2. 當層析儀系統穩定時，取 10 μ L 混合標準品 A 注入層析儀。待分析完成後 (如圖三)，將動相流率轉為正向，待基線穩定後再進行下一個樣品分析。

3. 取混合標準品 B、C 及 D，重複步驟 2。

註：如果混合標準品 D 中，菲之感應值太低而無法正確量測時，則重新配製濃度較高之混合標準品 D。

4. 以濃度及尖峰面積值製作成檢量線，其線性相關係數須達 0.999 以上，且截距須小於 ± 0.01 。

(三) 樣品分析 (註 2)

1. 取 0.9 至 1.1 g 的樣品 (精確至 0.001 g) 至 10 mL 量瓶，以庚烷稀釋至刻度，待完全混合後以微孔過濾器濾除溶液中之未溶物質。

2. 待層析儀穩定後，取 10 μ L 樣品溶液進行分析 (結果如圖四所示)。

3. 為能確認柴油樣品中 MAHs、DAHs 及 TAHs 的含量，正確的建立積分方式是必須的。

4. 如圖五為一般柴油樣品的層析圖譜，圖中在非芳香烴出現前 (A) 及轉閥時間點前 (D)，以這兩點畫一直線。並依序在非芳香烴及 MAHs 波谷間與 MAHs 及 DAHs 波谷間各畫一條垂直線，與 AD 直線各交於 B、C 兩點。圖 6 及圖 7 為國內常見油料樣品層析圖。

5. 當逆向閥門開啟時，層析圖基線穩定時在 TAHs 兩側畫一直線，交 TAHs 尖峰於 E、F 兩點。

6.分別對 B 與 C 兩點間的 MAHs 面積、C 與 D 兩點間的 DAHs 面積及 E 與 F 兩點間的 TAHs 面積作積分運算。

八、結果處理

(一) 各類型芳香烴類質量百分比濃度 (% (m/m)) 計算：運用下列公式計算各成分的質量百分比濃度；

$$\% (m/m) \text{MAHs 或 DAHs 或 TAHs} = \frac{[(A \times S) + I]}{M} \times V$$

其中：

A：樣品中 MAHs 或 DAHs 或 TAHs 的尖峰面積。

S：校正曲線中 MAHs 或 DAHs 或 TAHs 的斜率 (% m/v 與尖峰面積的圖形)。

I：% m/v 校正曲線中 MAHs 或 DAHs 或 TAHs 的截距。

M：分析取樣質量 (g)。

V：樣品溶液總體積。

(二) 總芳香烴含量：為各芳香烴的質量百分比濃度總和，即 % (m/m) MAHs + % (m/m) DAHs + % (m/m) TAHs。

(三) 多環芳香烴含量：% (m/m) DAHs + % (m/m) TAHs。

註：若樣品中含有 FAME，多環芳香烴含量須扣除之。

九、品質管制

(一) 起始檢量線必須符合七、(二)節之規範且須執行檢量線確認；樣品分析前及分析結束前須以檢量線查核標準品執行檢量線查核，當其回收率超出 100±15 % 時，須重新確認管柱解析度及計算逆流時間，並再重新製作檢量線。若重新製作檢量線，仍無法符合品管要求，儀器即須進行維護，並清洗管柱或更換管柱。

(二) 為確保系統處於穩定狀態下，樣品分析時，須先進行空白分析，每批次或至少每 20 個樣品需同時進行一個空白分析、重複分析、查核樣品分析，使用參考油品或任一濃度之校正混合標準品來進行測

試，其檢測濃度差值應符合表二精密度管制要求。查核樣品可為參考油品或以不同廠牌或批號標準品自行配製的混合標準品。

十、精密度與準確度

在檢測結果 95% 信心水準下，精確度可接受之規範如下：

- (一) 重複性 (Repeatability)：在正常且正確操作情形下，同一樣品由同一分析人員使用同一套設備重複分析所得差值，二十次測試中，只能有一次超出表二中規定之值。
- (二) 再現性 (Reproducibility)：在正常且正確操作情形下，相同樣品在兩個獨立的實驗室，由各別的分析人員分別測試，二十次測試中，只能有一次差值超出表二中之值。

十一、參考資料

- (一) ASTM D6591-06, Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates-High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection, 2006.
- (二) ASTM D4057-95, Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products, 1995.
- (三) 經濟部標準檢驗局，中質石油餾分-脂肪酸甲酯含量測定法（紅外光譜法），中華民國國家標準 CNS K61133，民國 97 年。
- (四) 經濟部標準檢驗局，中質石油餾分-分離脂肪酸甲酯及其組成測定法（液相層析法/氣相層析法），中華民國國家標準 CNS K61135，民國 96 年。
- (五) 經濟部標準檢驗局，油脂衍生物（脂肪酸甲酯）- 總脂肪酸甲酯及次亞麻油酸甲酯含量測定法，中華民國國家標準 CNS K61127，民國 96 年。

註 1：以 CNS K61133 方法檢測時，樣品中若含其他酯類干擾物，會造成 FAME 檢測結果偏高。

註 2：本檢驗相關樣品廢棄物，依油脂類廢液處理原則處理。

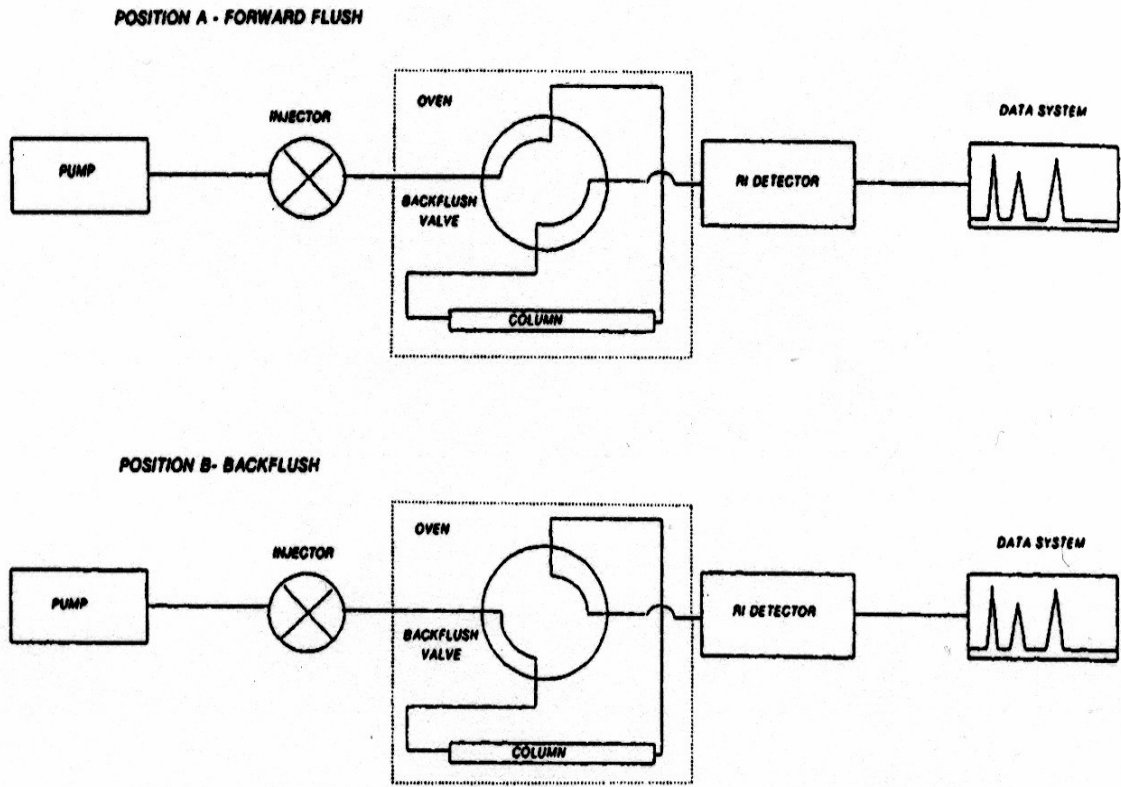
表一 混合標準品濃度

Calibration Standard	Cyclohexane g /100 mL	o-Xylene g /100 mL	1-Methylnaphthalene g /100 mL	Phenanthrene g /100 mL
A	5.0	4.0	4.0	0.4
B	2.0	1.0	1.0	0.2
C	0.5	0.25	0.25	0.05
D	0.1	0.05	0.02	0.01

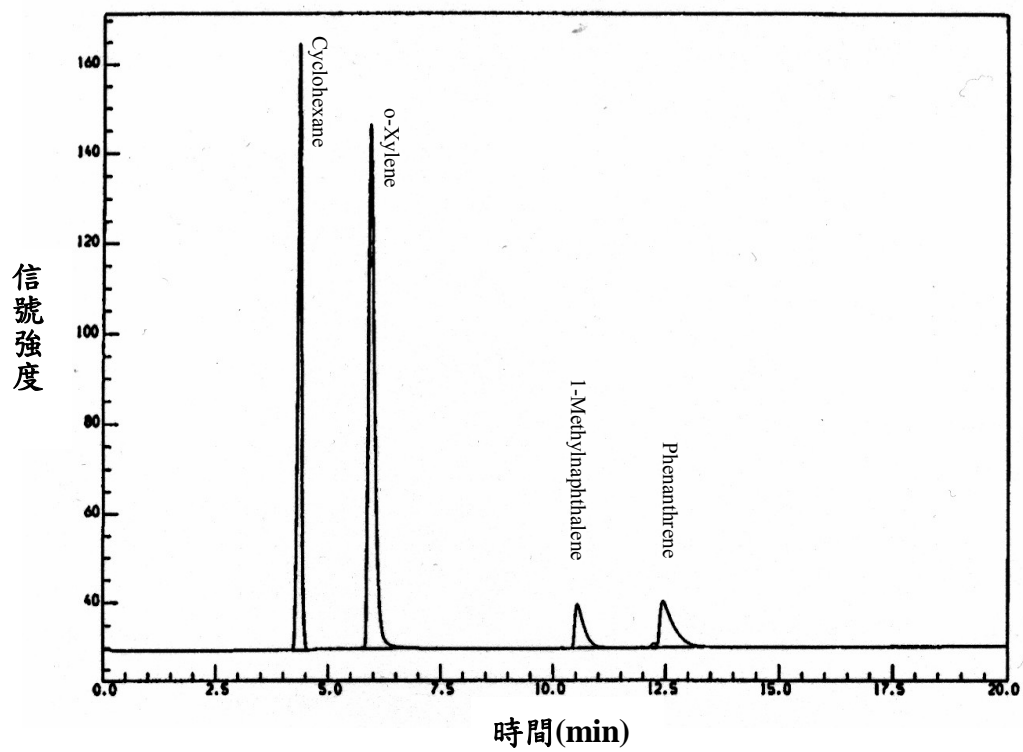
表二 精密度管制值

Aromatic Type	重複性管制標準	再現性管制標準
Mono-aromatic Hydrocarbon	0.026 (X+14.7)	0.063 (X+17.3)
Di-aromatic Hydrocarbon	0.10 (X+2.6)	0.32 (X+1.8)
Tri ⁺ -aromatic Hydrocarbon	0.12 (X+0.6)	0.64 (X+0.3)
Total Aromatic Hydrocarbon	0.036 (X+1.5)	0.116 (X+6.3)

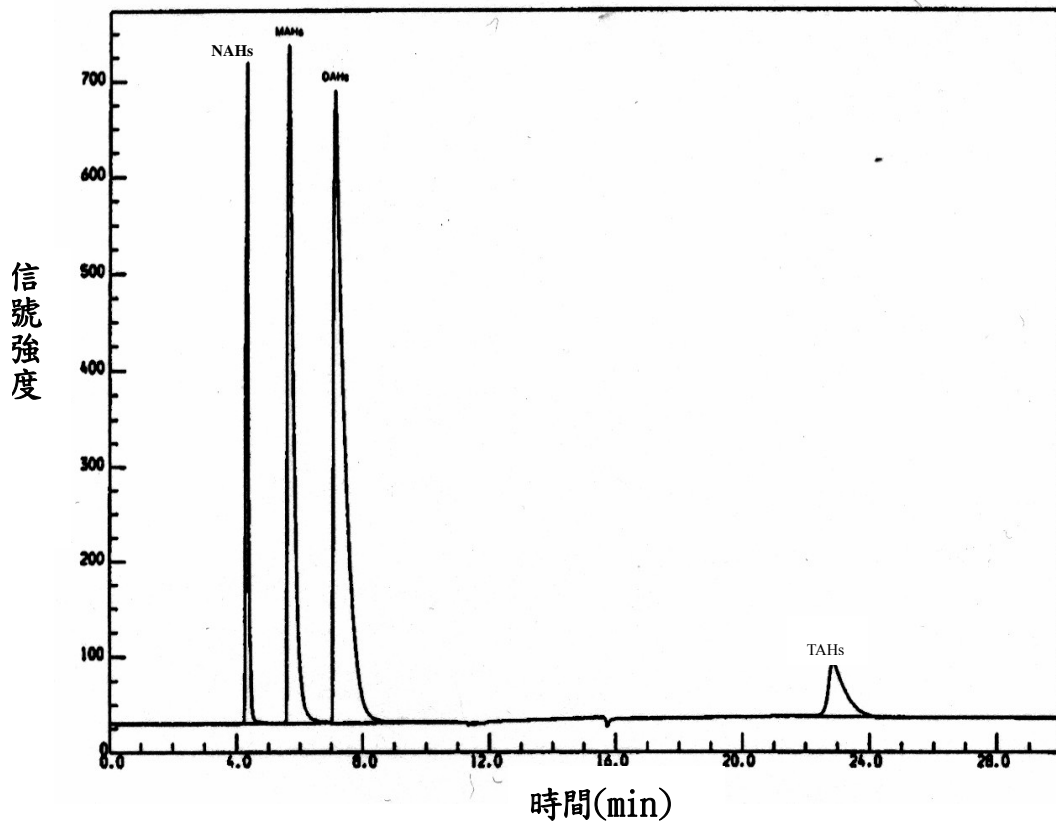
註：X 為分析結果之平均值 (% m/m)



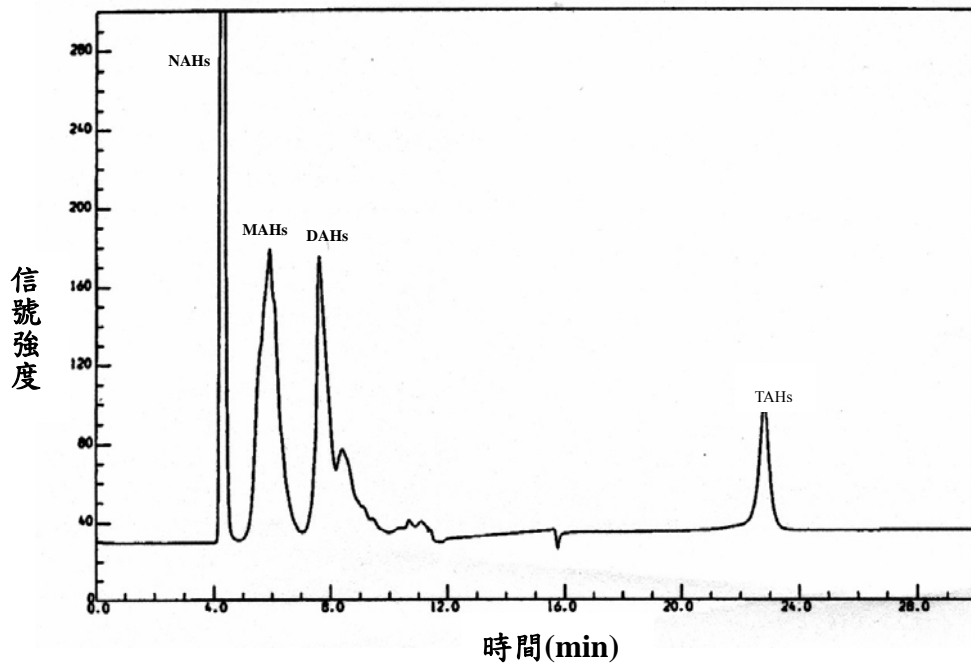
圖一 高效能液相層析儀系統組合示意圖



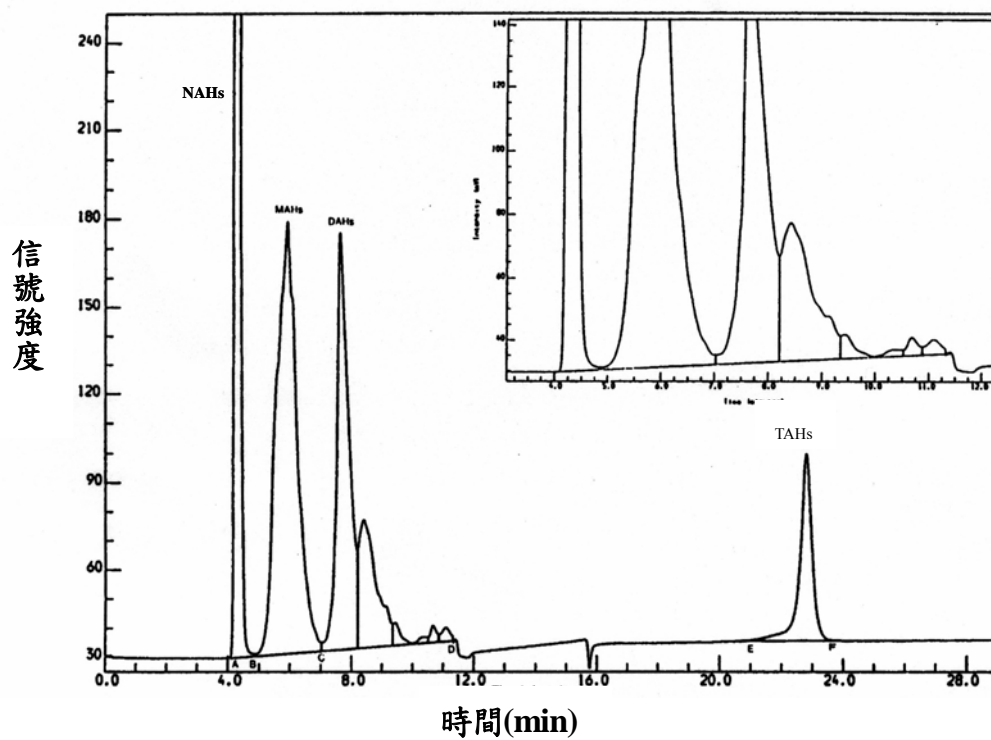
圖二 系統校正標準品層析圖



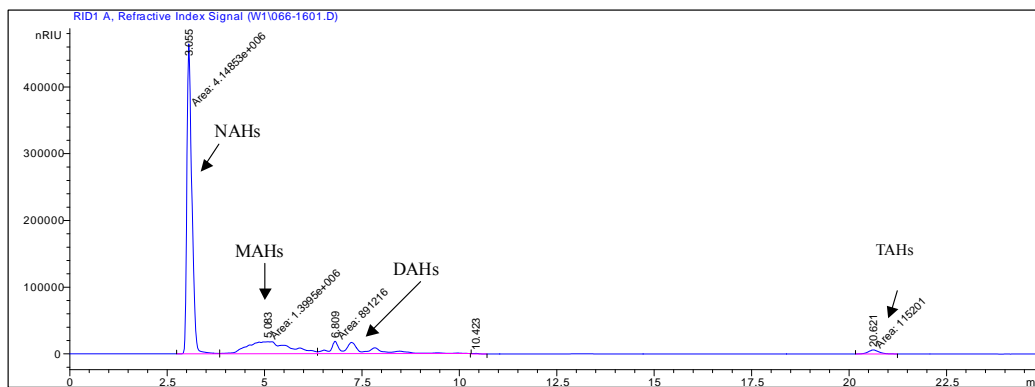
圖三 校正標準品 A 層析圖



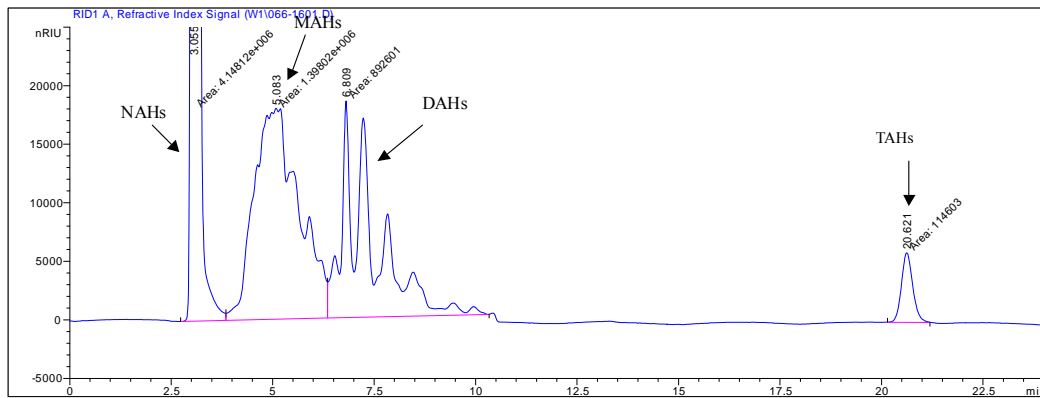
圖四 柴油樣品層析圖



圖五 層析圖 (尖峰積分方式顯示及確認)



圖六 國內油料樣品層析圖^註



圖七 國內油料樣品層析圖（圖六層析圖部分放大）^註

註：層析圖由中國石油股份有限公司煉製研究所提供，相關層析條件如下：

- 1、 高效能液相層析儀：Agilent 1100。
- 2、 管柱:Waters spherisorb (5 μ m) NH2 column， 4.6 mm \times 250 mm。
- 3、 庚烷移動相流率：1 mL/min。
- 4、 管柱和偵測器溫度 40 $^{\circ}$ C。