

石油產品硫含量檢測方法—能量分散式 X-射線螢光法

中華民國 99 年 2 月 6 日環署檢字第 0990013323D 號公告

自中華民國 99 年 5 月 15 日起實施

NIEA A443.74C

一、方法概要

石油產品中的硫元素經由 X-射線(X-ray)照射後，樣品中硫元素受激發後釋出特性 X-射線 (Characteristic X-ray)，其累積讀值與先前由標準品所建立之檢量線比較，由內插法求得石油產品之硫含量。

二、適用範圍

- (一) 本方法為碳氫化合物如柴油(diessel)、石油腦(naphtha)、煤油(kerosine)、殘餘油(residuals)、潤滑油(lubricating base oils)、機械用油(hydraulic oils)、飛機用油(jet fuels)、原油(crude oils)、無鉛汽油(unlead gasoline)、及其他蒸餾油(distillates)等石油產品總硫含量之分析方法。
- (二) 本檢測方法可檢測石油產品中之硫含量濃度從 0.0150 ~5.000 % 重量百分率濃度。

三、干擾

- (一) 部分樣品的成分元素因會放出 X—射線，而致使偵測器無法解析硫元素所產生的 X 射線放射光譜，因此造成所謂的分光干擾(Spectral interference)。結果會造成分光光譜上線條的相互重疊。分光干擾的造成可能來自樣品中含有水、烷基鉛、矽、磷、鈣、鉀及鹵化物等成分。其干擾物含量在硫含量的十分之一以上，或幾百個 ppm 以上。請依從製造者的操作指南來補償所造成的干擾。
- (二) 樣品中元素的濃度變異亦會造成基質效應(Matrix effect)。這些變異直接影響到 X—射線的吸收及改變對元素的量測強度。例如，汽油中添加用來強化效率的氧化物，就會影響到硫含量的讀取。此種型態的干擾總是存在於 X—射線的螢光分析，並且無關於分光干擾(Spectral interference)。
- (三) 上述兩種型態的干擾以內建軟體來加以補償。建議這些干擾隨時加以檢查，而不應以廠商所提供的軟體修正所顯現的表面情形為準。修正值應以新算式來加以調整。

- (四) M-85 及 M-100 是指燃油中分別含有 85% 及 100% 的甲醇而言。因此，它們具有高含量以及對硫元素 $K\alpha$ 輻射的吸收。此種油品可用本測試方法加以分析，其中校正標準品已配合樣品母液加以配製。或許會遺失靈敏度及精確度。本試測方法的重覆性、再現性及偏差並不包括 M-85 及 M-100 的樣品。
- (五) 總而言之，石油物質中具有不同於七、(四) 1 所特指之白油組成者，其分析或可藉由具相同或相似組成之基礎物質所製成之標準品。因此，汽油可藉由異丁烷及甲苯的混合來加以模擬，混合比例約等同於將分析之樣品中的芳香族含量。藉模擬汽油製成之標準品比使用白油更精確的結果。

四、設備及器材

能量分散式 X-射線螢光分析儀之儀器設計至少包含下列特徵，且其試驗的結果和所測樣品之值相當時，則該能量分散式 X-射線螢光分析儀可應用於本項測定。

- (一) X-ray 激發光源：其能量在 2.5KeV 以上，如 Ti 靶 X 光管、Ag 靶 X 光管等，亦可使用其他適用之元素靶 X 光管。
- (二) 樣品杯：提供至少 4 公釐的樣品深度，並裝置有可替換式 X-射線可穿透之塑膠薄膜窗口。
- (三) X-ray 偵測器：在 2.3KeV 時具有高感度。以及不超過 800 eV 的鑑別度。一種充滿氣體的等比計數器亦適用。
- (四) 濾材：可區別硫元素 $K\alpha$ 輻射及更高能量 X-射線。其它可區別硫元素 $K\alpha$ 輻射及更高能量 X-射線的方法亦可。
- (五) 訊號調節及數據處理之電子元件：包括 X-射線強度計數功能，兩區段能量之最小值(修正背景 X-射線)，分光重疊修正，以及轉換硫元素 X-射線強度為硫元素之濃度百分比。。
- (六) 通氣體系統：含惰性氣體導入裝置(如 He)用以分析低硫成份。
- (七) 顯示器及印表機：具讀取及計算硫百分比含量功能者。
- (八) X-射線穿透薄膜(X-ray transparent film)(註 1)：選用適合該機器、耐樣品腐蝕、不含硫元素且可使 X 光充分穿透之薄膜，適宜的薄膜材料包括有聚酯物、聚丙烯、聚碳酸及聚亞醯胺等。若樣品中含高含量的芳香環且可能溶解聚酯及聚碳酸薄膜時，應選用其他材質薄膜，如聚亞醯胺箔片。雖然聚亞醯胺箔片較之其他薄膜更

會吸收硫元素的 X-射線，其較能抵抗芳香環的破壞以及有較好的機械強度。

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，且不致減低分析之精確度。
- (二) 二-正丁基硫化物(Di-n-butyl sulfide; DBS)(一種對硫含量經驗證分析過之高純度標準品)。當計算校正標準品之確實濃度時，應使用經驗證過之硫含量。(警告—二-正丁基硫化物為易燃並具毒性)。

注意—即便雜質亦可能為含硫化合物，因此必須知道 DBS 中之硫濃度，而非純度。

- (三) 礦物油(或白油)：美國化學學會試劑級 (ACS)，或硫含量須少於 2 mg/kg。
- (四) 標準品：除自行用二-正丁基硫化物及礦物油配製標準品外亦可使用市售經驗證之空白標準品及未經稀釋之標準品，且可追溯到一級標準品(如美國 NIST 之標準品等)。

六、採樣與保存

- (一) 採樣及樣品的取用參照 CNS 1217 或 ASTM D4057 或 D4177 方法執行。樣品倒入樣品杯中後應立即加以分析並排除混合時所產生的氣泡。
- (二) 油品採樣用之採樣瓶須為棕色玻璃瓶，採樣完成後隨即登錄密封，並貼上封條標籤後，置入堅固之容器內，以防止樣品被污染或變質，亦可保護樣品於運送途中之安全與完整。
- (三) 採樣後，汽油樣品應立即保存於冷藏冰箱中(溫度 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$)，並於採樣日起三個月內完成分析。柴油樣品可保存在室溫之環境下，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。
- (二) 若使用可回收的樣品杯，必須清洗乾淨並乾燥後才能再使用。丟棄式的樣品杯部分不可再行使用。當使用可再利用的樣品杯時，在分析樣品前應使用新的 X-射線薄膜。避免接觸樣品杯內部、杯

內透視薄膜或 X-射線照射的儀器視窗。當分析低硫含量樣品時，手指印的油脂會影響分析準確性。薄膜上的皺摺會影響 X-射線的穿透率。因此透視薄膜需要緊繃、平整且乾淨以確保數據的可靠性。當改變薄膜種類或厚度時，需要重建檢量線。當樣品注入樣品杯後，外蓋需設有排氣孔。對於不同批次的聚酯薄膜，其不純物及厚度有所差異，可能會影響低硫含量樣品的偵測。因此開始使用新的或不同批次的薄膜時，檢量線需再確認。

(三) 在聚酯薄膜中曾發現雜質及厚度的變異，且變異情形多樣，均足以影響低濃度硫含量的測量。因此，開始使用新一捲的薄膜時，檢量線必須加以修正。

(四) 標準品製備：

1. 雖然也有可能以單一條檢量線來量測不同基質中的硫含量，仍強烈建議在可以的情形下，檢量線必須隨基質改變而改變，亦即如柴油檢量線應基於柴油標準品，尤其在低濃度硫含量量測時更必須如此。因此，基質的稀釋液應儘可能接近被分析的基質形態。若使用礦物油亦能接受。
2. 在正常濃度 0.1 到 5% 的重量百分比下，單獨配製各一級標準品，而不要採取以單一母液逐次稀釋的方法配製。而確實的標準品硫含量計算到小數點第四位。
3. 精確稱重到 0.1 mg 的基質稀釋液(如表一)，倒入適當大小的窄頸瓶，並精確稱重二-正丁基硫化物。在室溫下完全混合(建議使用 PTFE 包覆的攪拌子)。
4. 使用七、(四) 1 配製的基質稀釋液以及七、(四) 2 的一級標準品，配製可以涵蓋預期之樣品中含硫濃度範圍的檢量標準品，分別包括空白與已知之標準濃度。參酌製造商的說明來決定校正範圍以及標準品的數量。表二提供了一個例子，說明如何在兩個濃度範圍下，以基質稀釋液來稀釋並配製一級標準品。
5. 如果儀器檢量線範圍已包含表二所示之範圍 1，則範圍 2 的 1 號標準品並非必要的。參酌製造商的檢量製作說明，以免有特別的要求。
6. 以選擇性來講，NIST 的可追溯之已驗證標準品，其以上述方法配製或由業經分析之基質組成者，亦可使用。

7. 如果用來配製標準品之基質稀釋液含有硫元素，應將硫含量數值加入所配製標準品的硫含量計算之中(請教供應商提供硫含量的驗證值，或以測試方法 D3120 測試礦物油，或任何 MDL 不超出 1 ppm 的對等之低硫含量測試方法)。
8. 以所建議的質量稱重 DBS 及基質稀釋液至 0.1 mg。由於已知真實質量，因此配製標準品的真實濃度可經由計算並輸入儀器中，以為校正之用。依下列式子可計算硫含量的濃度：

$$S = [(DBS \times S_{DBS}) + (MO \times S_{MO})] / (DBS + MO)$$

其中：

S = 配製標準品的硫含量重量百分比

DBS = DBS 的真實質量，單位為 g

S_{DBS} = DBS 中硫含量的重量百分比，基本值為 21.91%

MO = 礦物油的真實質量，單位為 g

S_{MO} = 礦物油中硫含量的重量百分比

9. 經驗證之檢量線標準品：

在基質與樣品相似的情形下，業經公認之標準組織所驗證的檢量線標準品可用以取代部分或所有七、(四)節所述的標準品。包括依 NIST 所驗證及配製之 SRM(Standard reference material)，亦即柴油中硫含量之 SRM 2724。所使用之標準品必須涵蓋表二中所描述之濃度範圍。

10. 檢量線確認標準品 (Calibration check standards)

有許多非繪製檢量線之標準品可用來檢查檢量線的有效性。檢量線確認之標準品可依七、(四) 1 之描述單獨配製，或使用如七、(四) 2 描述之已驗證標準品。檢量線確認之標準品濃度應接近待分析樣品之預期濃度。

11. 品管查核樣品 (Quality control samples)

穩定之石油或產物樣品(亦即品管查核樣品)可以依規律性進行分析流程，以確認系統處於統計管制之下。(參見九、品質管制及十、精密度及準確度)

12.標準品、檢量線查核樣品及品質管制樣品之儲藏：

所有標準品應存放於棕色玻璃瓶中，並以玻璃塞封或惰性塑膠螺帽，或其它不透氣的封口物封住，並置於陰涼處，直至需要取用為止。一旦發現任何標準品有沈積物或濃度變化，應立即拋棄不用(註 2)。

(五) 樣品分析

1. 檢量線製備：

依儀器商的說明，在合適的範圍內進行儀器檢量線製備。基本上，檢量線製備程序包括有建置儀器以記錄硫中 X—射線的強度，跟著是已知標準品的量測。依據表三所建議的計數時間取得兩次的標準品讀值。在最小的延遲情形下，使用最新配製的樣品杯及標準品再重覆本程序。一旦所有標準品均已分析完成，就依製造商說明，以每個已分析四次之各標準品的淨硫量來產生最佳檢量線。而在檢量線一完成，立即分析一至數個檢量線確認樣品 (Calibration check standards) 的硫含量濃度。量測值必須在驗證值的 3% 範圍內。如果沒有，則校正及校正標準品為可疑的，應即採行修正步驟及重行校正。在演算校正時，樣品及標準品間基質不符合的程度亦應列入考量。

2. 雖然 X—射線(註 3)僅穿透樣品中的一小段距離，來自樣品杯及樣品的散射仍可能變異。分析者必須確認樣品杯中樣品填充在最小深度以上，一般而言，至少填充在樣品杯容量的四分之三以上應已足夠。樣品杯頂端需空出部分空間。檢測揮發性樣品時，樣品杯頂端應有孔洞以避免樣品杯薄膜可能會產生的彎曲。

3. 未知濃度樣品的分析：

依七、(五) 1 所描述將待量測物注入樣品杯中。對黏滯性樣品應先加熱，以方便倒入樣品杯中。確認槽中窗口及液態樣品間無氣泡。量測每個樣品(依表三的計數時間)。在最小延遲時間下，以新製備的樣品杯及樣品重覆量測。取得未知樣品兩次硫含量的平均讀值。若平均讀值未落在檢量線範圍內，則需使用可包含樣品平均值的檢量線，重覆相同的樣品量測兩次。

八、結果處理

(一) 儀器自動校正曲線中讀出樣品中硫含量。

(二) 較佳的報告濃度單位為重量百分比 (wt%)。亦可以其它 SI 制單位表示，如 mg/kg，ppmw 等。記錄結果至有效數字三位。

九、品質管制

(一) 儀器設備之保養與校正

儀器設備應定期保養與校正並記錄。

(二) 為證實上次有效檢量線的統計管制狀態之測試程序，以七、(四) 10 及 11 陳述的品管查核樣品 (Quality control samples)，當未知樣品般進行規則性的測試。記錄結果並以管制圖或其它統計上相當的技術加以分析，以確保整個測試程序的統計管制狀態。任何超出管制範圍的數據應立即研究根本肇因。研究結果可能需對儀器進行再校正。依據檢測的要求程度及測試程序的穩定度不同，管制樣品的測試頻率由每工作天一次或每工作週兩次不等(註 4)。建議檢測至少一種型態之品管查核品來進行例行性之管制樣品分析。

(三) 如使用經過驗證之檢量線確認用標準品，應用「同等級不同廠牌」或「同廠牌不同批號」之標準品。

十、精密度及準確度

(一) 精密度：本測試方法的精密度，得自實驗室測試結果的統計分析說明如下：

1. 重覆性 (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：

$$0.02894(X + 0.1691)$$

註：X 是硫含量之重量百分比。

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：

$$0.1215(X + 0.05555)$$

其中 X 是硫含量之重量百分比。

(二) 準確度：實驗室間比對八個 NIST 參考物質，驗證數值及偏差(Bias)如表四。

十一、參考資料

(一) 美國材料試驗協會，”Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry”， ASTM D-4294 ，2003。

(二) 美國材料試驗協會D-4057 (ASTM D-4077)，1999。

(三) 美國材料試驗協會D-4177 (ASTM D-4077)，1999。

(四) 中華民國國家標準(CNS) 總號14472，類號K61063，2000。

註 1：【警告】檢測樣品屬高芳香族化合物，有可能會溶解 polycarbonate 薄膜，檢驗人員應注意薄膜是否有滲漏以免污染機器。

註 2：本檢驗相關樣品廢棄物，依油脂類廢液處理原則處理。

註 3：暴露在過量 X - 輻射線對人體健康有危害性。操作者需做適當防護措施以避免身體暴露於一次輻射、二次輻射及散射輻射。X - 射線光譜儀應依據我國行政院原子能委員會「游離輻射防護法」及「游離輻射防護安全標準」等規定操作。

註 4：應每工作日檢測至少一種型態之品管查核樣品，若能確保整個測試程序的統計管制狀態，未超出管制範圍，或該週每日皆在進行檢測，才每週檢測兩次至少一種型態之品管查核樣品，否則，建議每工作日檢測至少一種型態之品管查核樣品來進行例行性之品管查核樣品分析。

表一、一級標準品的組成

硫含量,重量百分比	基質稀釋液質量, g	DBS 質量, g
5	48.6	14.4
0.1	43.6	0.200

表二、校正標準品

範圍	1	2
硫重量百分比 %	0.0020—0.1	0.1—5.0
標準品 1	0.000	0.000
標準品 2	0.0020	0.100
標準品 3	0.0050	0.500
標準品 4	0.0100	1.00
標準品 5	0.0300	2.50
標準品 6	0.0600	5.00
標準品 7	0.100	

表三、硫含量分析之計數時間

硫含量範圍,重量百分比%	計數時間,秒
0.000 到 0.100	200 到 300
0.100 到 5.00	100

表四、 偏差

NIST 標準	硫重量百分比%	偏差	顯著性
SRM 1616a	0.0146	0.0009	無
SRM 2724a	0.0430	0.0008	無
SRM 1617a	0.173	0.0003	無
SRM 1623c	0.381	-0.0119	有
SRM 1621e	0.948	-0.0198	無
SRM 2717	3.02	0.0072	無