

石油產品硫含量檢測方法—波長分散式 X 射線螢光光譜法

中華民國 110 年 12 月 2 日環署授檢字第 1101006621 號

自中華民國 111 年 3 月 15 日生效

NIEA A447.73C

一、方法概要

本方法是利用 X 射線照射待測物質，待測物質中硫元素會放出特性 X 射線螢光（硫之 $K\alpha$ ，波長約 $5.373 \text{ \AA}$ ），由偵測器測定其 X 射線螢光波峰強度，扣除其背景 $5.190 \text{ \AA}$ （鉬靶時使用 $5.437 \text{ \AA}$ ）的 X 射線強度，所得的淨強度，與先前所建立之標準檢量線比較，以計算出樣品內硫含量的重量百分比。

二、適用範圍

- （一）此分析方法適用於分析柴油(Diessel)、石油腦(Naphtha)、煤油(Kerosine)、殘餘油(Residuals)、潤滑油(Lubricating base oils)、機械用油(Hydraulic oils)、原油(Crude oils)、無鉛汽油(Unleaded gasoline)、蒸餾油(Distillates)及航空燃油、船舶燃油、燃料用油等石油產品中之硫含量，樣品為單相且常溫下為液體狀、適當加熱後呈液狀或可溶於碳氫化合物溶劑。
- （二）本方法適用於約 20 mg/kg 至 50000 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 20 mg/kg 時，需由各實驗室個別量測判定本分析方法之適用性。其他濃度範圍若經驗證，亦可適用。
- （三）樣品中硫含量高於 50000 mg/kg 或檢量線範圍時，可用白油或礦物油將樣品稀釋至檢量線適用範圍內再行分析。
- （四）對於揮發性樣品（如高蒸氣壓之汽油或輕質碳氫化合物），在分析過程中，由於揮發性高的輕質成分容易蒸發產生選擇性逸散，因此分析結果的精密度可能無法符合本分析方法所列的數值。
- （五）本分析方法的基本假設是標準樣品與待測樣品的基質是一致的。如果待測樣品與標準樣品具有不同的碳/氫比值（見表一及表二），或含有不同干擾原子時（見表三），都會因基質差異而產生分析結果的偏差（註 1）。

三、干擾

- (一) 當樣品內元素組成(除硫之外)異於標準品時，會造成硫在測定上的分析誤差。例如待測樣品與檢量線標準品內碳/氫比值不同會造成分析誤差，影響情形參考表一、表二 ASTM 實驗結果。其它干擾元素及所造成的影響程度如表三所列。
- (二) 含有 85 % 及 100 % 甲醇之高含氧量燃料(M-85 及 M-100)，對硫 $K\alpha$ X 射線螢光有明顯的吸收。因此，利用本分析方法測定此類油品的硫含量時(使用白油所建立檢量線)，需要使用修正係數，或者需將檢量線標準品的基質配製成與待測樣品的基質一致。
- (三) 一般而言，石油產品的組成異於白油時，可使用相同或相似基質的物質配製成標準品，來測定樣品內硫含量。因此汽油可以用異辛烷與甲苯混合，配製成與待測樣品中芳香烴含量相近的模擬汽油，來分析待測樣品中硫含量。用這類模擬汽油配製成標準品所獲得的分析結果，通常比用白油配製成標準品的分析結果來得更準確。
- (四) 基質干擾的影響可經由實驗或理論基礎修正。但對汽油/酒精燃料(Gasohol)之修正並不在本分析方法範圍內。

四、設備與材料

- (一) 波長分散式 X 射線螢光分析儀(WDXRF)：須具有在 $5.373 \text{ \AA}$ 附近可偵測 X 射線功能。為了對硫之偵測有最佳之靈敏度，儀器設計配件須包括下列各項：
 - 1. 光學路徑：充填氦氣(He purge)。
 - 2. 脈衝高度分析器，或其它能量區分方式(Energy discrimination)。
 - 3. 偵測器：適合較長波長 X 射線檢測設計之偵測器。
 - 4. 分光晶體：在分光儀適用的角度範圍內，能夠將硫 $K\alpha$ X 射線螢光做適當地展開分光。其中異戊四醇(Pentaerythritol)及鍺(Ge; Germanium)最常被使用。其它分光晶體：如 d-酒石酸己二胺(EDDT)、磷酸二氫胺(ADP)、石墨(Graphite)及石英(Quartz)等亦可使用。
 - 5. X 射線管：能夠激發硫 $K\alpha$ X 射線螢光之 X 射線管。較通用的靶材有銠(Rh; Rhodium)、鉻(Cr; Chromium)及釔(Sc; Scandium)；亦可使用其它適用的靶材。
- (二) 分析樣品(杯)槽：分析每個不同樣品時薄膜都須換新。
- (三) 天平：可精稱至 0.1 mg。
- (四) X 射線透明薄膜：所使用薄膜需抵擋樣品的滲透、不含硫、對 X

射線穿透率高。薄膜種類有聚酯(Polyester)、聚丙烯(Polypropylene)、聚碳酸酯(Polycarbonate)及聚醯亞胺(Polyimide)。當待測樣品中芳香烴含量較高時，會溶解聚酯及聚碳酸酯薄膜。

- (五) 樣品杯：須與樣品相容，並且符合光譜儀樣品座之大小、形狀、方位等幾何需求。建議使用丟棄式樣品杯。

五、試劑

- (一) 試劑純度：所有檢測均應使用試藥級藥品。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，並不致減低分析之精確度。
- (二) 二丁硫醚(Butyl sulfide)（一種對硫含量經驗證分析過之高純度標準品）：分子量 146.29。當計算校正標準品之確實濃度時，應使用驗證過之硫含量。（註：二丁硫醚為易燃並具毒性）。
- (三) 儀器靈敏度漂移修正用物質(Drift correction monitor(s))—視需要決定是否使用：
1. 有很多種不同的物質皆適宜做靈敏度漂移修正。例如含有硫的物質：穩定的液體石油產品、半永久性固體、粉末樣品的壓片、金屬合金或熔融玻璃片等皆適用。靈敏度漂移修正用物質的濃度，搭配適當的偵測計數時間(Counting time)，必須使 X 射線螢光強度的相對計數誤差(Relative counting error) 低於 1 %。若建立檢量線時，偵測此物質的 X 射線每秒螢光強度（計數值/計數時間），於每次分析樣品時也須再一次偵測其每秒螢光強度。用這兩次的螢光強度來計算靈敏度漂移修正係數。
 2. 雖可用人工計算儀器靈敏度漂移修正係數，但儀器軟體通常可自動計算靈敏度漂移修正係數。對於非常穩定 X 射線儀器而言，靈敏度漂移修正係數應不會偏離該單位（Unity；一般而言儀器設定之 $F=1$ ）太多。另校正標準品亦可做此用途。但每次偵測後通常將標準品丟棄，故可選擇較便宜的標準品，作為每天的靈敏度漂移修正。
- (四) 礦物油（或白油(White oil)）：美國化學學會試劑級(ACS)。硫含量低於 2 mg/kg 的基礎油。當自行配製標準品，偵測低硫含量樣品時（小於 200 mg/kg），計算檢量線標準品硫濃度時，須將配製檢量線標準品的基礎油所含的硫濃度包括在內。
- (五) 氬氣：純度至少 99.9 % 以上。
- (六) 計數氣體：當儀器使用流動式比例計數器(Flow proportional

counters)時使用，可使用 P10 混合氣體（90 % 氬氣、10 % 甲烷），純度至少 99.99 % 以上。

- （七）標準品：除自行用二丁硫醚及礦物油配製標準品外，亦可使用經濃度確認並可追溯至國家或國際標準（如美國 NIST 之標準品等）之市售標準品（註2）。

六、採樣與保存

- （一）公私場所固定污染源及移動污染源使用之相關石油產品，可於儲存桶槽及其相關進樣管線、預熱槽體之開口、閥件或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（註3）。
- （二）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）建立檢量線

- 1.建議以濃度已經過確認之市售標準品建立檢量線，若檢量線標準品是由經證明且有標示硫濃度的二丁硫醚以白油或其它適當基礎物質（請參考三、（三））以重量法稀釋製備。當計算低於 200 mg/kg 硫標準品濃度時須將基礎物質中的硫含量計算在內。
- 2.製備檢量線時，應包括至少 5 種不同濃度的標準溶液，依不同濃度的樣品製備不同之檢量線範圍（註4）。
- 3.各檢驗室應依儀器性能訂定各石油產品最適之分析時間（分析低硫柴油時之建議值為 120 至 180 儀器秒數）及最低樣品深度（直徑 3 cm 之樣品杯，建議深度為 6 mm 以上），且標準品及樣品之分析時間應一致。
- 4.如果使用儀器靈敏度漂移物質修正時，在建立檢量線時須同時檢測儀器靈敏度漂移修正標準品。
- 5.將標準品倒入樣品杯中，此樣品杯本身必須和使用之儀器設備能有密切配合。雖然硫發射出的螢光在試樣中只能穿透很短的距離，但因為從樣品杯和樣品出來的散射會有很大的變異。每個實驗室須確定最低量的樣品深度，而過多的樣品對強度並無顯著的影響。通常樣品杯至少須填充四分之三量的樣品。當樣品注入樣品杯後，外蓋須設有排氣孔。樣品倒入樣品杯中後應排除混合時所產生的氣泡，並儘快分析。
- 6.將標準品置於分析槽（室），並等待 X 射線（註5）光徑的氣體（如氬氣）達到平衡。

7. 設定精確之波峰角度，在 5.373 Å 波長下，量測硫 K α X 射線螢光之強度（註 6）。
8. 設定背景角度，測量靠近硫 K α 螢光波峰附近之背景強度。所謂適當背景設定是依所使用的 X 射線管靶材而定。使用鉻或鈦時背景建議使用波長 5.190 Å，而使用銦當靶材時背景位置則選擇 5.437 Å。不同晶體所設定的波峰及背景 2 θ 角度詳參表四。
9. 量測每個標準品所放射的硫 K α X 射線螢光強度及背景強度，儀器軟體會自動計算每秒螢光淨強度以建立檢量線。
10. 利用下列任何一種方式建立檢量線模式：
 - (1) 使用儀器所提供的軟體。
 - (2) 判斷資料應適合下列哪一個公式來計算：

$$\text{硫(wt \%)} = (D + ER)(1 + \alpha S) \text{ 或} \quad (1)$$

$$\text{硫(wt \%)} = aR + bR^2 + c \quad (2)$$

其中

S：硫重量百分比濃度(wt %)。

D：檢量線截距。

E：檢量線斜率。

R：硫螢光淨強度。

α ：硫對硫自身干擾之修正因子。

a, b, c 為二次迴歸所得之係數(Fitted constants)。

說明：公式(1)中修正因子 α 可由實驗或理論計算而得。通常儀器製造商會提供理論的 α 值。

11. 畫出螢光淨強度對硫濃度的檢量線圖（註 4）。
12. 當完成檢量線時應馬上檢測一個或多個檢量線確認標準品。所量測的數值必須落在確認濃度 $\pm$ 本分析方法重複性範圍內。否則，必須再做校正量測並重建檢量線。在評估檢量線的適用性時，必須考慮待測樣品與標準試樣間基質的差異程度。

（二）分析步驟

1. 當使用儀器靈敏度漂移修正時，於每檢測樣品之前須先檢測在建立檢量線時所使用儀器靈敏度漂移修正標準品。

- 2.將待測樣品倒入樣品杯中。
- 3.分別將空白樣品及待測樣品置於分析槽（室），並等待 X 射線光徑的氣體達到平衡，量測樣品硫 $K\alpha$ X 射線螢光之強度。
- 4.分析後，儀器會自動計算並顯示樣品硫 $K\alpha$ X 射線螢光之強度及硫濃度。

八、結果處理

（一）如果樣品經過稀釋，其硫含量計算如下：

$$\text{硫(wt \%)} = S_b \times [(W_s + W_o)/W_s] \quad (3)$$

其中

S_b ：稀釋樣品之硫含量，wt %。

W_s ：原有樣品稱取重量(g)。

W_o ：添加基礎物質的重量(g)。

（二）報告單位為重量百分比 % (m/m)或以 SI 制單位 mg/kg 表示。

九、品質管制

- （一）檢量線確認：檢量線建立後，應立即檢測一個或數個檢量線確認標準品(Calibration check standards)來確認檢量線（依七、（一）12 規定執行），使用與檢量線不同來源或同來源不同批次之檢量線確認標準品來確認檢量線之有效性，若無不同來源或同來源不同批次之檢量線確認標準品，至少應使用另一獨立配製之標準品。檢量線確認之測試結果差值須落在分析方法的重複性範圍內。
- （二）檢量線查核：初始校正時所建立之檢量線，必須作週期性之查核，其分析結果介於可接受範圍時才可持續性地使用該檢量線。檢量線查核必須於以每批次或每 12 小時為週期之樣品分析工作前執行之。檢量線查核之測試結果差值須落在分析方法的重複性範圍內。
- （三）每一實驗室應建立本身管制流程表(Program)以確保檢測是在有統計管制之下所執行。通常使用查核樣品分析數據建立管制圖。建議至少分析一種具有樣品代表性的查核樣品。
- （四）查核樣品分析：使用二丁硫醚及白油或礦物油配製適當濃度之查核樣品（註2），或使用濃度經確認之標準品作為查核樣品。

每個實驗室應例行性(Regular basis)的分析一種型態(One type)之查核樣品，用來確定分析系統在統計管制範圍狀態之內，其回收率應在管制圖表可接受範圍內。每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個查核樣品分析。查核樣品回收率應在 90 % 至 110 % 範圍內。

- (五) 空白樣品分析：樣品分析前應先以白油或市售空白標準品分析或確認不含硫之油品分析空白樣品，以確定分析過程及儀器未受污染。每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個空白樣品分析，空白樣品分析值須低於待測物方法偵測極限的 2 倍或低於待測物法規管制標準值的 5 %。
- (六) 重複樣品分析：通常至少每 10 樣品應執行 1 個重複樣品分析，若每批次樣品數少於 10 個，則每批次仍應執行 1 個重複樣品分析。重複樣品分析之相對差異百分比應在 10 % 以內。
- (七) 若使用儀器靈敏度漂移修正用物質時，則檢量線建立及每次分析時皆應分析儀器靈敏度漂移修正用物質並作修正。

十、精密度與準確度

- (一) 標準方法的精密度是統計許多實驗室測定結果，Case 1-分析蒸餾油、煤油、殘渣油(Residual oils)及原油；Case 2-涵蓋一組 21 個汽油，但不包括 M-85 及 M-100；Case 3-28 個實驗室分析涵蓋 16 個低硫汽油及柴油。汽油實際定量極限(Practical limit of quantitation, PLOQ)約在 20 $\mu\text{g/g}$ 硫。因柴油實際定量極限約在 14 $\mu\text{g/g}$ ，硫高於此次測試樣品的平均值，故無法計算柴油樣品精密度。歸納精密度如下：
 - 1. 重複性(Repeatability)：相同操作者，使用相同儀器設備，在相同試驗條件下，分析同一已知濃度樣品，經過長時間在正常且正確操作下，在二十次的測試結果的差值，只有一次會超出表五之值。
 - 2. 再現性(Reproducibility)：不同操作者，使用不同實驗室儀器設備，在相同試驗條件下，分析同一樣品，經過長時間在正常且正確的試驗法操作下，在二十次的測試結果的每兩個結果之差值，只有一次會超出表六之值。
- (二) 偏差(Bias)：
 - 1. 實驗室間分析比對研究探討在 Case 1 範圍內八個 NIST 參考物質。表一列出硫確認值及經由實驗室(Interlaboratory round robin, RR)求出數值、量測碳/氫比、顯示的偏差及相對偏差值。表二列出 NIST 硫標準值與實驗室間比對數據與經由碳/氫比修

正後硫含量之比較。假設白油的碳/氫比是 5.698 ($C_{22}H_{46}$)。

2.圖一為硫靈敏度(Sensitivity)與碳/氫比之間的關係圖。

3.Case 3 狀況，基於實驗室間分析比對分析三個 NIST 標準參考物質(Standard reference materials, SRMs)其檢測值與 NIST 確認值並無明顯偏差，雖然此三種樣品其值皆低於實際定量極限(Practical limit of quantitation, PLOQ)。汽油樣品為 SRM 2298 (4.7 $\mu\text{g/g}$ 硫)及 SRM 2299 (13.6 $\mu\text{g/g}$ 硫)。柴油樣品為 SRM 2723a (10 $\mu\text{g/g}$ 硫)。

十一、參考資料

- (一) 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。
- (二) 美國材料試驗協會，Standard Test Method for Sulfur in Petroleum products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry，ASTM D2622-03。
- (三) 美國材料試驗協會，Standard Test Method for Sulfur in Gasoline and Diesel Fuel by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry，ASTM D7039。
- (四) 國際標準化組織，Petroleum products — Determination of Sulfur Content of Automotive Fuel — Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry，ISO 20884，2004。

註 1：當樣品中所含干擾元素的濃度高於表三所列之值時，用基礎物質以重量法稀釋樣品，使干擾元素濃度低於表三所列之值。（註：表三所列元素濃度值是將含有 3 % 干擾元素及 0.5 % 硫具代表性試樣稀釋後，根據試樣中每一元素重量分率乘以質量吸收係數加總後計算而得。

註 2：市售標準品應參考標準品濃度確認證明文件(Certificate of analysis, CoA)或原廠建議進行保存。標準品及查核樣品應存放於棕色玻璃瓶中，並以玻璃塞、惰性塑膠螺帽或其它不透氣的封口物密封，並置於陰涼處，直至需要取用為止。一旦發現任何標準品或查核樣品有沈積物或濃度變化，應立即拋棄不用。

註 3：若於管線處採集之樣品具有混濁沉澱物，建議可先放流適量體積（例：採樣口面積乘採樣口直徑 3 至 5 倍長度之體積）再進行採樣。

註 4：分析者需選擇適當的檢量線範圍以符合分析的需求。當硫濃度增加時線性變異性也會增加。

註 5：暴露在過量 X 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「放射性物質與可發生游離輻射設備及其輻射作業管理辦法」規定操作。

註 6：實際量測時建議需測量到足夠的螢光強度計數值，以得到低於 1.0 % 的相對標準偏差(% RSD)。有時因靈敏度或濃度低（或兩者都有），使得測量費時而不切實際時，則必須使用其它技術，以便每次分析時能得到統計上最大的準確性。變異係數計算如下：

$$\% \text{ RSD} = 100 \times (N_s + N_b)^{1/2} / (N_s - N_b)$$

其中

N_s ：硫螢光波峰強度計數值。

N_b ：硫螢光波峰附近背景強度計數值，計數時間與 N_s 相同。

表一 ASTM 以 NIST 標準油進行實驗室間分析比對(RR)結果比較

NIST 標準參考 物質	硫(wt %) NIST	硫(wt %)		偏差值 wt % 硫	相對偏差 %	顯著性
		ASTM RR 平均 值	碳/氫 重量比			
1616a	0.0146	0.0148	5.205	0.0002	1.37	否
1617a	0.1731	0.1776	5.205	0.0045	2.60	是
2724a	0.0430	0.0417	5.986	-0.0013	-3.02	是
1623c	0.3806	0.3661	7.504	-0.0145	-3.81	是
2717	3.0220	2.948	8.229	-0.0735	-2.44	是
1621e	0.948	0.8973	8.553	-0.0507	-5.35	是
1624c		0.3918	6.511			
2723		0.0299	5.937			

註：RR 為 Round Robin 的縮寫。

表二 ASTM 以 NIST 標準油進行實驗室間分析比對(RR)結果比較
(經碳/氫比修正後結果比較)

標準參考 物質	RR ID	NIST	RR 平均值 修正後	偏差值 wt % 硫	相對偏差 %	顯著性
1616a	K2	0.0146	0.0147	0.0001	0.68	否
1617a	K1	0.1731	0.1763	0.0032	1.85	否
2724a	D2	0.0430	0.0419	-0.0011	-2.56	否
1623c	R1	0.3806	0.3763	-0.0043	-1.13	否
2717	R4	3.0220	3.065	-0.0430	1.42	否
1621e	R3	0.948	0.9382	-0.0098	-1.03	否
1624c	D3		0.397			
2723	D4		0.0300			

註：

- 1.配製檢量線標準樣品的基礎物質是白油(White oil)時，修正公式如下：

$$\text{硫(修正後)} = \text{硫(未修正)} / (1.086 - 0.01511 \times \text{碳/氫比})$$

其中：碳/氫比 = 樣品中碳與氫含量之重量比值。
- 2.使用此項修正因子時需另外測定碳/氫重量比。
- 3.顯著性係使用 t-test，經由 NIST 標準值不確定度的一個標準差(1S)與 Round Robin 再現性的標準差所求出。

表三 干擾元素濃度

干擾元素（或化合物）	容許重量百分(wt %)
磷	0.3
鋅	0.6
鋇	0.8
鉛	0.9
鈣	1
氯	3
乙醇（註）	8.6
甲醇（註）	6

註：乙醇及甲醇濃度的計算係將乙醇（或甲醇）加入碳氫化合物及二丁基硫的理論混合物中，一直到乙醇（或甲醇）重量分率乘質量吸收係數的值增加 5 %。換言之，乙醇（或甲醇）存在的數量使測量到的硫含量有減少 5 % 的誤差，表三所列之數據，可供以本方法測定汽油/酒精燃料(Gasohol)中硫含量者做為參考。

表四 不同晶體的 2θ 角度

晶體 (繞射)	2d(Å)	S Kα 波峰 (5.373 Å)	背景	
			(5.190 Å)	(5.437 Å)
氯化鈉(NaCl 200)	5.6406	144.56	133.89	149.12
d-酒石酸己二胺 (EDDT 020)	8.806	75.18	72.21	76.24
磷酸二氫胺(ADP 101)	10.640	60.65	58.39	61.46
異戊四醇(PET 002)	8.742	75.85	72.84	76.92
石英(Quartz 101)	6.5872	106.93	101.81	106.97
鍺(Ge 111)	6.532	110.68	105.23	112.68
石墨(Graphite 002)	6.706	106.45	101.38	106.29
石墨(Graphite 002) (PG)	6.74	105.72	100.71	107.55

表五 重複性測試結果

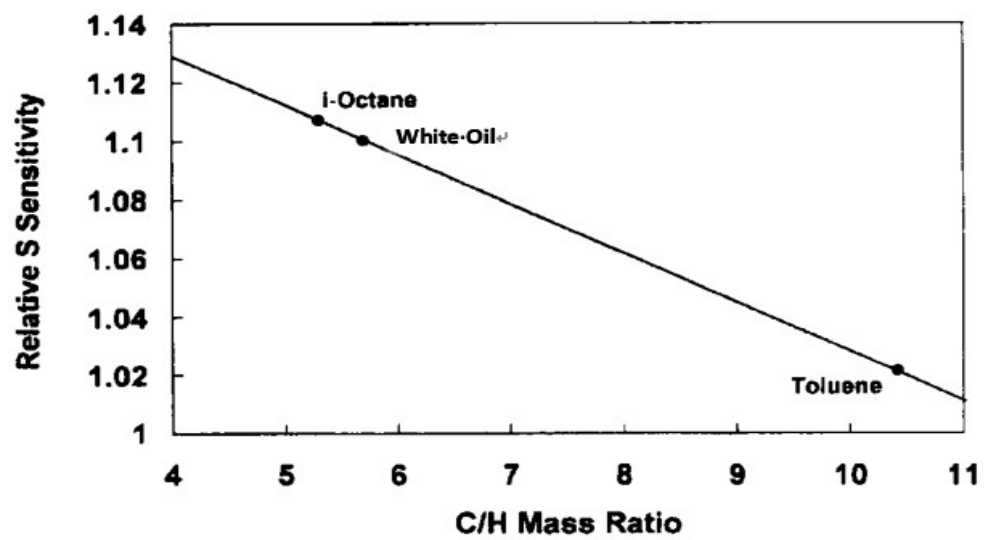
Case	範圍，wt %	重複性
1	0.006-5.3	$0.02651 X^{0.9}$
2	0.0003-0.093	$0.00736(X + 0.0002)^{0.4}$
3	0.0024-0.0080	$0.02438(X + 0.012469)$

註：X 代表硫濃度，wt %。

表六 再現性測試結果

Case	範圍，wt %	再現性
1	0.006-5.3	$0.0913 X^{0.9}$
2	0.0003-0.093	$0.0105(X + 0.0002)^{0.4}$
3	0.0024-0.0080	$0.04795(X + 0.012469)$

註：X 代表硫濃度，wt %。



圖一 硫靈敏度與碳/氫比之間的關係圖