

車用柴油中芳香烴及多環芳香烴含量檢測方法

—超臨界流體層析法

中華民國 93 年 7 月 27 日環署檢字第 0930053543C 號公告
自中華民國 93 年 10 月 15 日起實施
NIEA A503.71C

一、方法概要

本方法是藉二氧化碳超臨界流體層析法(Supercritical fluid chromatography, SFC)，將小劑量待測樣品引進適當之層析管柱進行分析，樣品中的非芳香烴、單環芳香烴及多環芳香烴經分離後，經火焰離子化偵測器檢測出信號面積百分比，再推算出各成分之質量百分比。

二、適用範圍

本分析方法適用於分析車用柴油中的單環芳香烴和多環芳香烴碳氫化合物的總量，可測得芳香烴及多環芳香烴含量之質量百分比濃度範圍分別為 1 ~ 75 % 及 0.5 ~ 50 % 。

三、干擾

分析方法之層析溫度在柴油沸點以下者，檢測將不受該柴油所摻雜之染色劑之干擾。

四、設備及材料

超臨界流體層析儀 (SFC) 的組成須具備下列各項設備：

- (一) 泵：需能在定流量及低壓力波動條件下載送超臨界 CO_2 到層析管柱，可用注射式或往復式泵，且泵之壓力波動應在操作壓力的 $\pm 0.3\%$ 範圍內。
- (二) 偵測器：僅能使用火焰離子化偵測器，方法執行中要有足夠靈敏度，在正十六烷 (Hexadecane) 中能檢測出質量百分比為 0.1 % 的甲苯含量。

- (三) 管柱溫控設備：層析管柱的溫度需能控制在操作溫度的 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ (1°F)範圍之內。
- (四) 樣品注入系統：需包含一個液態樣品注入閥，能具再現性地引進 0.05 至 0.5 μL 之定量樣品，操作溫度維持在 25~30 $^{\circ}\text{C}$ 條件下。樣品注入系統需連接到層析管柱，以避免層析效率下降。
- (五) 管柱後限流器：需能保持層析柱中的移動相維持在超臨界狀態，且此裝置須從管柱末端連接至偵測器入口。
- (六) 層析管柱：參考表一，在符合執行要求的條件下，任何能用於分離非芳香烴、單環芳香烴及多環芳香烴碳氫化合物的液相層析管柱或超臨界流體層析管柱均可使用。
- (七) 積分器：必須能測定層析圖中的獨立峰 (Discrete peak) 面積與堆積峰 (Accumulated peak) 的面積，這能藉由計算器或電子積分器完成。該積分器並具有執行修正基線飄移的功能。

五、試劑

- (一) 試劑純度：除非有特別提到之外，所有檢測均須使用試藥級藥品。
- (二) 空氣 (Air)：高純度，不影響分析結果之空氣。
- (三) 二氧化碳 (CO_2)：超臨界流體層析級，純度 99.99 % 以上。鋼瓶內應附有一深到瓶底的圓管用於抽取液態 CO_2 。
- (四) 查核標準品(Check standard)：為一種商業的標準參考物質，其所被接受的參考值需符合 ASTM D6299 中第 6 節關於參考物質的要求。或者參加國際能力比測(Round robin test)的樣品也可作為確認標準品。重要的是實驗室間交互比對測值的標準偏差不能高於本檢測方法的再現性要求。
- (五) 氫氣 (H_2)：高純度，不影響分析結果之氫氣。
- (六) 系統績效標準品 (System performance standard, SPS)：以一定質量百分比混合約 75 % 之正十六烷(n- C_{16})、20 % 甲苯 (Toluene)、3 % 四氫萘(1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene) 及 2 %

萘(Naphthalene)製備系統績效標準品。

- (七) 品質管制樣品(Quality control sample, QC): 一種勻相的物質, 其與測試樣品具有相似的物理與化學特性。該類物質的選擇可參考 ASTM D6299 方法中第 6 節參考物質指南。這類參考樣品可以是柴油燃料、航空渦輪燃料或其他含有芳香烴和多環芳香烴的典型樣品。

六、採樣及保存

- (一) 採樣樣品需密封，陰暗通風之室溫下保存。樣品需於採樣日起三個月內完成分析。

七、步驟

(一) 系統安裝及測試

1 系統安裝

正確安裝 SFC 設備，系統操作條件可參照表一，可改變相關條件以達到測試最佳化。(註 1)

2. 系統測試

(1) 解析度 (Resolution) 測試

分析系統績效標準品(如圖一系統績效標準品層析圖)，依層析圖譜結果計算解析度。非芳香烴化合物峰與單環芳香烴化合物峰之間的解析度 R_{NM} 至少需達到 4；單環芳香烴化合物峰與多環芳香烴化合物峰之間的解析度 R_{MD} 至少需達到 2。

解析度計算方法如下：

$$R_{NM} = \frac{2 \times (t_2 - t_1)}{1.699 \times (y_2 + y_1)}$$

$$R_{MD} = \frac{2 \times (t_4 - t_3)}{1.699 \times (y_4 + y_3)}$$

其中： t_1 = 正十六烷峰層析出的時間（秒）

t_2 = 甲苯峰層析出的時間（秒）

t_3 = 四氫萘峰層析出的時間（秒）

t_4 = 萘峰層析出的時間（秒）

y_1 = 正十六烷峰半高峰的寬度（秒）

y_2 = 甲苯峰半高峰的寬度（秒）

y_3 = 四氫萘峰半高峰的寬度（秒）

y_4 = 萘峰半高峰的寬度（秒）

(2) 滯留時間的再現性測試(Retention time reproducibility)

重複注入系統績效標準品，得到的層析圖譜中十六烷峰及甲苯峰的滯留時間的最大差異需分別在 0.5 % 的再現性要求範圍內。

(3) 偵測器準確度測試 (Detector accuracy test)

該測試方法是假定 FID 偵測器的感應接近於化合物理論含碳數的反應。

分析系統績效標準品，依層析圖譜的結果分別計算各化合物相對於正十六烷的相對感應因子 (Relative response factor of component i, RRF_i)，得到的值需在各化合物理論感應因子 (Theoretical relative response factor, RRF_{theo}) 的 $\pm 10\%$ 範圍之內。

各化合物相對於正十六烷的相對感應因子計算方法如下：

$$RF_i = \frac{A_i}{M_i}$$

$$RRF_i = \frac{RF_i}{RF_{c16}}$$

其中： A_i = 績效標準品中化合物 i 的面積百分比

M_i = 績效標準品中化合物 i 的已知質量百分比

RF_i = 化合物 i 的感應因子

$RF_{c_{16}}$ = 正十六烷的感應因子

RRF_i = 化合物 i 相對於十六烷的相對感應因子

各化合物相對於十六烷的理論感應因子計算方法如下(或參照表二)：

$$RRF_{theo} = \left(\frac{12.01 \times n}{MW} \right) \times \left(\frac{226.4}{12.01 \times 16} \right)$$

其中：12.01 = 碳原子量

n = 化合物分子中的碳原子數

MW = 化合物的分子量

226.4 = 正十六烷的分子量

16 = 正十六烷中的碳原子數

(4) 偵測器線性查核 (Detector linearity check)

選擇一適合的柴油，用正十六烷以秤重的方式稀釋成兩個樣品，樣品中燃料與正十六烷的稀釋比例分別約為 1：1 及 1：3，且稀釋後樣品的芳香烴含量需在方法可測試的範圍內。

測試該燃料及兩個稀釋樣品，將測試結果依稀釋比例計算出稀釋前燃料的芳香烴值，再分別與該燃料未經稀釋的測試值做比較，結果應符合 ASTM 方法所規定的重複性(Repeatability) 及再現性(Reproducibility) 範圍 (如表三、四所示)。重複性及再現性的計算方法分列如下：

重複性：

$$\text{總芳香烴} = 0.16 * (X)^{0.23}$$

$$\text{多環芳香烴} = 0.16 * (X)^{0.16}, \text{當 } X \text{ 小於 } 5\% \text{ 時}$$

$$\text{多環芳香烴} = 0.36 * (X)^{0.13}, \text{當 } X \text{ 大於 } 10\% \text{ 時}$$

其中 X 表總芳香烴或多環芳香烴之質量百分比 (%)

再現性：

$$\text{總芳香烴} = 0.75 * (X)^{0.23}$$

$$\text{多環芳香烴} = 0.47 * (X)^{0.45}, \text{當 } X \text{ 小於 } 5\% \text{ 時}$$

$$\text{多環芳香烴} = 1.77 * (X)^{0.50}, \text{當 } X \text{ 大於 } 10\% \text{ 時}$$

其中 X 表總芳香烴或多環芳香烴之質量百分比 (%)

兩個稀釋樣品中預期芳香烴含量的計算方法如下：

$$B = A \times \frac{D}{C + D}$$

其中： A = 原燃料芳香烴含量(以質量百分比表示)

B = 稀釋樣品中預期的芳香烴含量(以質量百分比表示)

C = 稀釋樣品中十六烷的含量

D = 稀釋樣品中原燃料的含量

(二) 分析步驟

1. 按照已設定好的操作條件測試樣品，並記錄測試中的層析譜，直至圖譜中的感應訊號完全返回至基線為止，層析結果如圖二。
2. 對得到的層析圖譜進行積分，從第一個峰的起點積分至訊號返回至基線的面積為分析樣品各成分的總面積。

3. 對第一個峰的起點至第一個峰結束的最低點位置進行積分，所得的面積為分析樣品中非芳香烴含量所占的面積。
4. 對第一個峰結束的最低點積分至萘峰(其位置須由標準品層析圖而得)將出現前的最低點進行積分，所得的面積為分析樣品單環芳香烴含量所占的面積。
5. 對萘峰的起點至訊號返回基線的部分進行積分，所得的面積為分析樣品中多環芳香烴含量所占的面積。

八、結果處理

依下列計算公式可得到分析樣品芳香烴的質量百分比含量：

$$M\% = 100 \times \frac{AM}{AN + AM + AP}$$

$$P\% = 100 \times \frac{AP}{AN + AM + AP}$$

$$A\% = M\% + P\%$$

其中：

$M\%$ = 樣品中單環芳香烴含量(以質量百分比表示)

$P\%$ = 樣品中多環芳香烴含量(以質量百分比表示)

$A\%$ = 樣品中總芳香烴含量(以質量百分比表示)

AM = 樣品中單環芳香烴的面積

AN = 樣品中非芳香烴的面積

AP = 樣品中多環芳香烴的面積

以質量百分比報告分析樣品中芳香烴含量，數據取到小數第一位。

九、品質管制

準確度及精密度的測定

(一) 分析系統準確度及精密度評估方法如下：

1、準確度—每月依七、步驟(二)節的執行方式分析查核標準品(Check standard)，得到的總芳香烴含量及多環芳香烴含量值須與被接受的參照值相吻合。或者一個實驗室間的交互比對樣品亦符合ASTM D 6299內第6節中參考物質的要求，針對這一比對樣品，分析測試結果應不超過表三及表四中再現性的限制範圍。如不符上述要求，則需執行修正作業，並且需重新確認準確度，方能執行樣品分析作業。

2、精密度—在執行測試方法中，至少每24小時需執行一次品質管制樣品(QC)的測試，該樣品須完全符合ASTM D 6299內第6節中參考物質要求。該樣品需執行七、步驟(二)分析步驟的程序，且測試結果不得超過十(一)節中重複性限制範圍，如無法達到此精密度要求，則需執行修正作業，並且重新確認精密度。長期間查核樣品的分析記錄可參考ASTM D 6299附錄A1相關統計品管工具繪製管制圖，以評估分析系統是否在統計品管要求內。

(二) 儀器校正頻率：定期或每年進行解析度測試、滯留時間的再現性測試、偵測器準確度測試及偵測器的線性查核。

(三) 起始檢量線必須符合七步驟、(一)2.(3)節之規範且須執行檢量線確認；每批次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，樣品分析時，須先進行空白分析，每批次(註3)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，查核樣品檢測回收率應在實驗室管制圖譜可接受的範圍內。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。

(四) 查核樣品測試結果若不符合品管要求，即須測試管柱解析度，以決定是否清洗管柱或更換管柱，並進行儀器維護。

十、精密度與準確度

(一) 精密度：重復性及再現性計算方法如七、(一)2、(4) 計算公式所示，本方法在實驗室間的測試結果，經統計學的檢驗，得如下之精密度。

1.重復性 (Repeatability)：同一操作員，用同一套裝置，使用同一樣品，以正常且正確的操作方法進行檢驗，其連續二次試驗結果的差異值，二十次測試中僅能有一次超出表三及表四中所規範之值。

2.再現性 (Reproducibility)：不同的操作員，在不同的實驗室中使用同一樣品進行檢驗，其兩個單獨且獨立的試驗結果的差異值，二十次測試中僅能有一次超出表三及表四中所規範之值。

(二) 準確度：

偏差 (Bias)：本方法的參考物質可以被利用作為測試該檢測方法的偏差。

十一、參考資料

(一) ASTM D 5186-03, Standard Test Method for Determination of the Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels and Aviation Turbine Fuels By Supercritical Fluid Chromatography, 2003

註 1：適當提高溫度 (最高至 40°C) 可提高單環芳香烴和多環芳香烴間的解析度；較低的溫度可提高非芳香烴與單環芳香烴間的解析度。

註 2：設備閒置時，建議仍以超臨界 CO₂ 通過層析管柱，此有清洗管柱之效用。

註 3：該批次樣品數超過 20 個樣品，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

註 4：本檢驗相關樣品廢棄物，依油脂類廢液處理原則處理。

表一 參考操作條件

操作參數		A	B	C	D
管柱廠牌		Chromegasphere	Suprex	YMC	Hewlett-Packard
管柱	型號	SI 60	Petro-Pak S ^A	SI 60	HP-Hydrocarbon
	長度(mm)	250	250	500	250
	內徑 ID(mm)	2	2	1	4.6
	顆粒大小(μm)	5	5	10	5
溫度(°C)		30	40	30	28
CO ₂ 壓力(atm)		115	125	115	197 ^B
流速(ml/min) ^C		40	37	33	20
樣品注入體積(μL)		0.1	0.1	0.06	0.5
FID	溫度(°C)	350	385	350	350
	Air(ml/min)	300	800	280	400
	H ₂ (ml/min)	50	80	33	50
	空氣輔助氣體 (ml/min)	15	n/a	n/a	n/a
分析時間(min)		15~20	15	24	5

^A Trademark

^B 指層析管柱之後的壓力

^C 於管柱出口所量測到減壓後之氣態 CO₂ 流速

表二 化合物理論感應因子

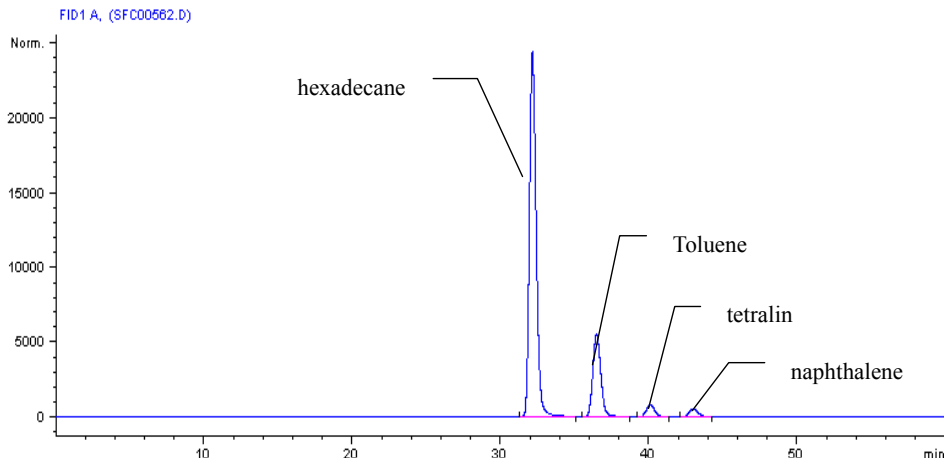
化合物	碳原子數	分子量	RRF_{theo}
甲苯	7	92.13	1.075
四氫萘	10	132.2	1.070
萘	10	128.2	1.104

表三 一般精密度要求---總芳香烴

總芳香烴(質量百分比)	1	5	10	15	20	25	35	50	75
重複性(質量百分比)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4
再現性(質量百分比)	0.8	1.1	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	2.0

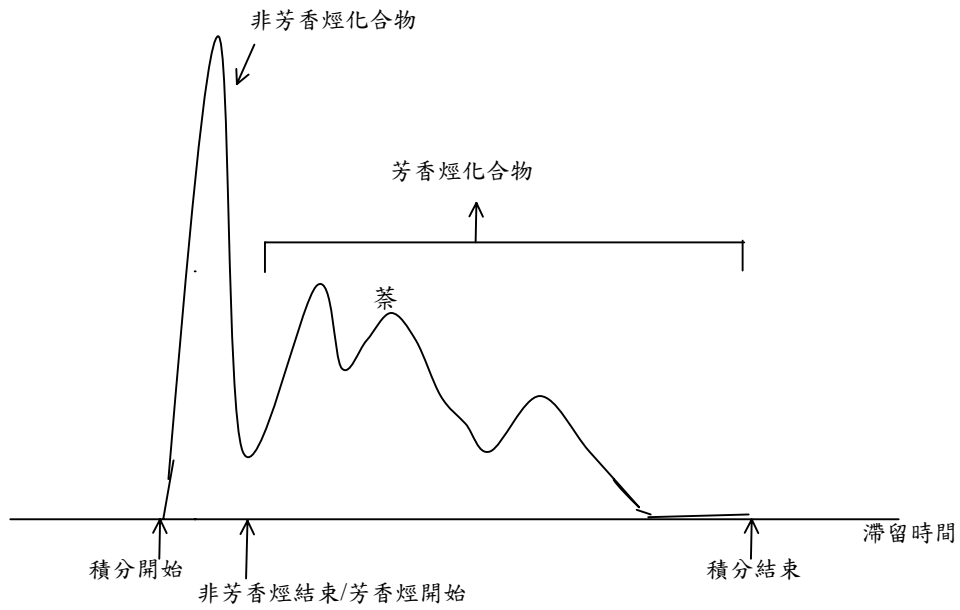
表四 一般精密度要求---多環芳香烴

多環芳香烴(質量百分比)	0.5	1	2	3	5	10	15	25	50
重複性(質量百分比)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.6
再現性(質量百分比)	0.3	0.5	0.6	0.8	1.0	5.6	6.9	8.9	12.5



非芳香烴化合物

圖一 系統績效標準品層析圖



圖二 樣品層析圖