

出國報告（出國類別：洽公）

## 精密儀器在微量分析 與石化產品檢驗應用

服務機關：台灣中油股份有限公司石化事業部

姓名職稱：顧永安 課長

派赴國家：美國

出國期間：98年09月06日至98年09月13日

報告日期：98年10月15日

## 摘要

1. 林園石化廠為供應石化產品給下游客戶，近年來下游客戶本身工廠製程設備日新月異改進提高其產品質與量，如新觸媒替換及擴充設備，下游客戶要求本廠提供當進料石化產品中不純度規範愈趨嚴格；本廠也面對未來競爭永續經營，積極努力提升不同石化產品的質與量，未來六輕工廠和七芳工場完工後，從進料、製程中和最終產品都需借助精密儀器檢驗，判定產出產品是否符合原設計規範要求，尤其在石化產品中各種不純物微量分析，改進幫助微量物質檢驗技術和研究新分析方法，分析數據準確度和精密度符合 ASTM 要求，快速且精確完成工作，在降低成本及節省人力有所助益。
2. 參訪美國儀器製造廠 Varian 其產品有感應耦合電漿發射光譜儀(ICP-OES)、氣相層析儀(GC)、紫外-可見光分光光譜儀(UV-VIS) 及感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)等其他分析儀器；  
另一美國儀器製造廠 Agilent 其產品有分析石油腦之碳氫組成 PONA(Paraffins ,Olefins ,Naphthenes ,Aromatics) 和快速全碳分析儀(Fast Detail Hydrocarbon Analyzer)等其他分析儀器；  
另外美國儀器製造廠 Turner 其產品有分析水中油含量(Oil-in-Water)。

## 目 錄

壹、 目的	4
貳、 過程	5
參、 心得	26
肆、 建議	27

## 壹、目的

- 一、石化事業部為供應「石化原料產品」給林園、仁大工業區及其他地區等中、下游客戶或外銷全世界，石化產業科技製程變異快速變遷，無論產能和品質設計及要求，符合世界潮流，在產量愈大愈好，能夠降低成本，才有競爭力，在產品品質要求純度愈高愈好，不純物愈低愈好，尤其有些不純物質規格較嚴苛規格，因為以往下游客戶採用舊製程和觸媒，現在流程改造新製程設備技術和高活性觸媒，增加其產率，若有產率降低或觸媒活性衰退時，客訴本事業部供應石化原料產品中不純物過高，要求會同取樣或比對數據，工欲善其事，必先利其器，所以精密儀器在石化產品檢驗應用技術，尤其要在不純物微量分析技術研究改進和建立新方法。
- 二、Varian 公司和 Agilent 公司兩家在美國儀器製造廠為全球在化學品分析、環境保護、製藥工業、材料科學、燃料與能源和生命科學等領導舉足輕重之廠家，本課實驗室貴重精密儀器有該二家設備分析各種石化產品檢驗，提供準確和可靠穩定性數據，赴該公司美國原廠人員研討分析技術，以提升分析能力。
- 三、Turner 公司在美國儀器製造廠最主要是分析水中油含量，有實驗室型儀器和線上監測系統等設備，赴該公司研討 NO-Solvent Oil-in-Water Analysis Method 分析技術。

## 貳、過程

日期	天數	到達地點	詳細工作內容
98.09.06	1	San Francisco, CA USA	高雄至 SFO
98.09.07~08	2	Palo Alto, CA USA	至 Varian 公司研討 ICP/GC 分析技術
98.09.09~10	2	Santa Clara, CA USA	至 Agilent 公司研討 PONA 分析技術
98.09.11	1	Fresno, CA USA	至 Turner 公司研討 Oil In Water 分析技術
98.09.12~13	2	高雄	SFO 至 高雄

## 一、至 Varian Scientific Instruments 研討分析技術

由 Elizabeth Almasi Product Manager 帶領，在大門口服務處辦理登記且掛上識別證，進入各實驗室或辦公室都需刷卡後才可進去，介紹 Varian,Inc.

is committed to a process of continuous improvement , driving us to exceed customer expectations in everything we do.服務全球市場，儀器設備全方位範圍跨足不同領域，諸如：Chemical Analysis、Enviromental、Material Sciences、Fuels and Energy、Food and Agriculture、 Biosciences 、 Pharmaceuticals、 Clinical Research and Forensics；分析儀器以無與倫比的性能和品質，在創新開發產品及技術服務上對客戶的鄭重承諾，有堅強團隊和開發應用專家研究整合解決全世界客戶各方面不同需求，無論測試產品中不純物、鑑定潛在污染有害物質或線上監測產品等相關檢驗項目，Varian 都能提供快速高效能產率和經濟效益儀器設備符合你的需求。

(Backed by our global team of product and applications experts,Varian, Inc.is comprehensive range of robust analyzers,systems,And services and ideally suited to meet your mounting analytical Challenges, delivering faster results without compromising quality Or data integrity.Our solutions offer the highest productivity and profitability for your lab,whether you are determining impurities feedstock,Monitoring your production process,or identifying potentially harmful contaminants.)

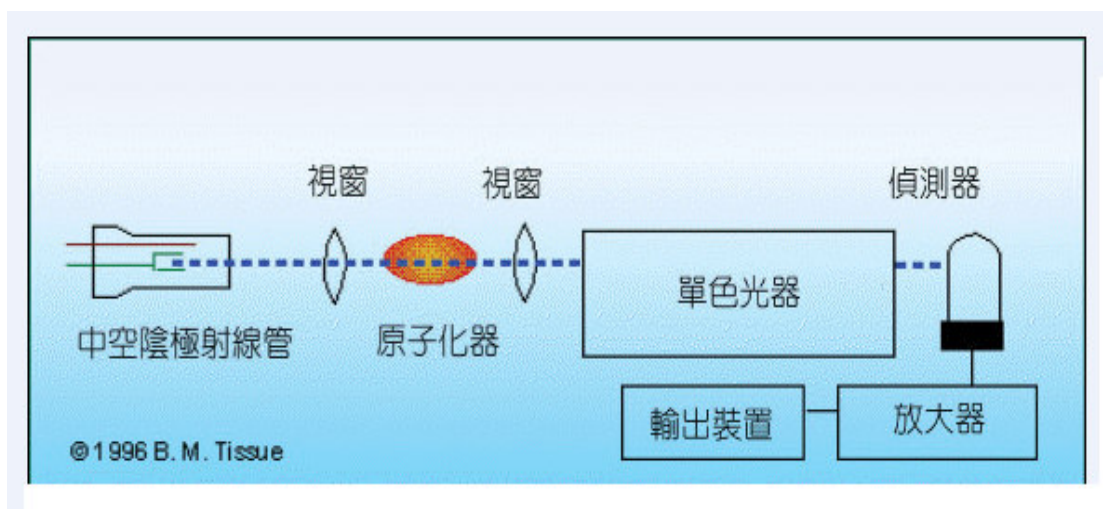
### 在化學品分析儀器設備有

Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometers (ICP–OES) 、  
Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometers(ICP–MS) 、  
Atomic absorption spectrophotometry (AA) 原子吸收光譜儀、  
Gas Chromatography (GC) 氣相層析儀、  
Gas Chromatography / Mass Spectrometers (GC–MS) 氣相層析質譜儀、  
Micro–Gas Chromatography、Ultra violet–Visible (UV–VIS) 、  
Fourier Transform–Infrare (FTIR) 傅立葉轉換紅外光譜儀、  
High Performance Liquid Chromatography (HPLC) 高效能液相層析儀、  
Liquid Chromatography / Mass Spectrometers (LC / MS) 液相層析質譜儀、  
Fluorescence 螢光分光光譜儀和  
Nuclear Magnetic Resonance (NMR)核磁共振儀等不同裝置。

本課實驗室目前擁有 Varian 儀器  
有 ICP-OES(Model 720-ES)感應耦合電漿發射光譜儀、  
UV-Vis 紫外 - 可見光分光光譜儀(Model-1E 和 Model-300)  
和 GC(Model 3300/3400/3500/3800/3900/430)氣相層析儀等

測定金屬的方法有：原子吸光光譜法 (A.A.)、  
感應耦合電漿光譜法 (I.C.P.-O.E.S.) 或 感應耦合電漿質譜法(I.C.P-M.S)  
UOP391 Trace Metals in Petroleum Products or Organics by AA  
UOP389 Trace Metals in Oils by I.C.P-O.E.S

(AA) 原子吸收光譜儀以下簡稱 AA，71 年購進 Varian AA 型號 875，  
汰舊換新後 85 年購進 VarianAA 型號 800，汰舊換新後 97 年購進  
Varian ICP-OES 型號 720-ES，主要分析各種石油產品包括石油腦、汽油、柴油、  
滑油、各種燃料油、油泥或 Scale 和各種水質等其他油、固和水樣中金屬含量如  
Sodium (Na)鈉、Potassium (K)鉀、Copper (Cu)銅、Iron (Fe)鐵、Calcium (Ca) 鈣、  
Lead (Pb)鉛、Zinc (Zn)鋅、Aluminum (Al)鋁、Barium (Ba)鋇、Nickel(Ni) 鎳、  
Manganese (Mg)鎂、Chromium (Cr)鉻、Vanadium (V)釩、Silver (Ag)銀、  
Manganese (Mn)錳等其他金屬元素。



原子吸收光譜儀之基本構造

原子吸收光譜儀的原理是利用火焰的高溫，瞬間將待測元素汽化，  
使樣品進行乾燥、灰化、原子化溫度等步驟，  
最後藉由測量氣態原子在特定波長光線的吸光度  
求出各元素的濃度中所含之金屬原子化，原子再吸收由中空陰極射線管所放出之  
特定波長的光，原子由基態被激發至激發態”，總吸收率是由存在原子吸收此波長  
的原子數而定，測定其吸光度，再換算出濃度。

## 感應耦合電漿發射光譜儀

(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometers, I.C.P-O.E.S)

感應耦合電漿發射光譜儀的原理是以原子放射光量的多寡來達到定量的目的，由於高頻電磁感應產生的高溫氫氣可達到 10000 K，所以樣品中含不同金屬元素在電漿中直接發生原子化及離子化及激發等反應，而同步將金屬原子及離子的激發光發射出來，由於電漿中所有金屬元素的光譜是同時被激發出來，所以也需要一優越光學系統的光譜儀的分光及偵測系統來將這些激發光作最佳化的解析，才能達到定量及定性的目的。

Varian 於 1998 年推出了當今世界上分析速度最快的全譜直讀感應耦合電漿發射光譜儀 Vista-PRO 後，於 2000 年下半年又把超過百萬相素 (Pixels) 的 CCD 固體檢測器成功地應用到 ICP 的製造上，(備註：美國的波伊教授與史密斯教授在 1970 年代發明可應用於數位相機、光學掃瞄器與攝影機的光電耦合元件(CCD)獲得 2009 年諾貝爾物理獎)，推出適用於材料工業、化學工業和環保冶金等領域的新一代全譜直讀 ICP Vista-MPX，它除繼承 Vista-PRO 分析速度快、線性範圍寬等基本特點外，更加經濟實用。它僅通過一次測定，就可以把樣品中所有元素的譜線 (不論是紫外區或可見區) 全部記錄下來，同時得到常量組份和痕量組成的分析結果。

所有型號感應耦合電漿發射光譜儀均配有獲獎的類“工作表格”軟體 (類似 Excel)，操作靈活簡便易學。而於 2006 年作一進化小改款，Vista-MPX 更名為 710/715，Vista-PRO 更名為 720/725/730/735。

700 全系列 ICP-OES—

- 開機點火後，10 分鐘以內可進行分析。
- 真正實現全譜直讀分析，波長連續覆蓋無中斷點，實現各元素波長靈活選擇，有效避開光譜干擾。
- 無需雙向觀測系統，快速同時分析常量和痕量元素。
- 高效穩定的直接感應耦合 RF 射頻產生系統，使不同類型樣品連續分析不熄火。
- 極快的分析速度。
- 自動調整積分時間。

FACT 快速自動譜線擬合技術

FACT 技術 (Fast Automated Curve-fitting Technique) 提供了一種即時的譜線干擾校正方法。該技術採用高斯分佈模型對被測物和干擾物的譜圖進行最小二乘法線性回歸，實現線上解譜，準確、即時地扣除譜線干擾，進行快速、簡便的干擾校正。該方法與被測物和干擾物的濃度無關，並且同時進行背景校正，FACT 校正模型庫使光譜干擾的校正更加方便，是 ICP 譜線干擾校正的理想技術。





上圖：本實驗室 Varian ICP-OES 型號 720-ES 外觀

貴重精密化學分析儀器，它應該具備操作簡便、速度快、適用範圍廣、穩定性及準確性高等特性。

目前可應用在樣品中金屬元素之定性與定量分析的商業化儀器種類很多，而原子吸收光譜儀（簡稱 AAS）與感應耦合電漿發射光譜分析儀（簡稱 ICP-OES）相較，不但具有與 AA 相似的分析功能，且在應用上具有許多 AA 所沒有之優點，另一方面感應耦合電漿質譜法(ICP-MS)，基本原理是利用 ICP 產生之高溫可達 10000K，使樣品(待測元素)形成離子狀態，基於質(質量)、荷(電荷)比(Mass to Charge Ration,  $m/z$ , m:質量, z:所帶電荷)分離形成之離子，計算離子撞擊產生之電流進行定量分析，該離子裂碎物再進入質譜儀偵測，由於高溫形成離子主要為原子態之離子，因此，ICP-MS 對於量測金屬含量特別有效，當然少數非金屬元素之含量亦可量測，量測過程具有高靈敏度(偵測極限達  $\text{ng/ml}$ )，高穩定性(相對標準偏差約在 0.5%~1.5%)，樣品基質干擾效應小，線性範圍大(可達 8~9 個冪級數)，同時多元素分析能力等特性，(下表整理 Flame AAS、ICP—OES、ICP—MS 比較表)。

## Flame AAS、ICP-OES、ICP-MS 比較表

儀器 性能		Flame AAS 火焰式原子吸收光 譜儀	ICP-OES 感應耦合電漿 發射光譜儀	ICP-MS 感應耦合電漿 質譜儀
偵測極限		ppm	ppb~%	ppt~ppm
線性範圍		$10^2 \sim 10^3$ ppm	$10^8 \sim 10^9$ ppb~%	$10^8 \sim 10^9$ ppt~ppm
檢測時間		1 元素/15 秒 / 樣品	5~30 元素/1 分鐘/樣品	所有元素/3 分鐘/樣品
干 擾	光譜	幾乎沒有	常見	少
	化學	多	幾乎沒有	中等的
	離子	有些	極少的	極少的
	質譜	無	無	低質量範圍較多
	異構物	無	無	有
不溶物分析		0.5~3%	2~25%	0.1~0.4%
可分析之元素		>68	>73	>75
樣品使用量		20ml	10ml	5ml
半定量分析		無	可	可
異構物分析		無	無	可
一般操作		容易	容易	容易
方法開發		容易	需要經驗及技巧	需要經驗及技巧
自動操作		無	可	可
易燃氣體		有(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O 混合)	無	無
操作成本		低	高	高
買儀器費用		低；約 NT\$ 150 萬	高；約 NT\$ 350 萬。	非常高；約 NT\$ 700 萬。

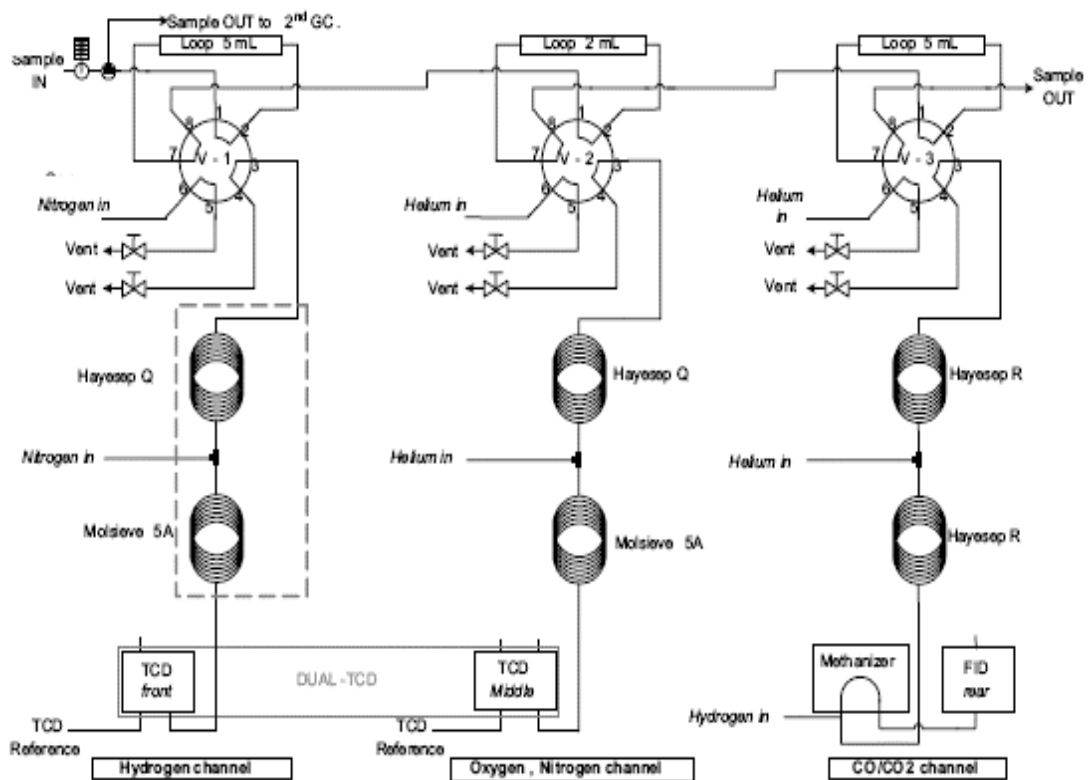
下圖：Varian Elizabeth Almasi Product Manager 及工廠線上組裝、測試 GC



Varian 最近研發新的分析技術，由兩台 Varian 450—GC gas chromatographs 串聯後組成 A True 6—Channel Solution for Impurities in Ethylene，每台 GC 裝置有 three GC channels，一次注射可同時分析 hydrogen、oxygen/nitrogen、CO/CO<sub>2</sub>、light hydrocarbons、oxygenates and sulfur 等項目。儀器設備…樣品使用 gas sampling valve 以 loop-injected 不同形式 hydrocarbon 氣體樣品，分析原理在每個 channels 可分析不同 gases；

第一台 GC—1 有 3 個 Channels 如下

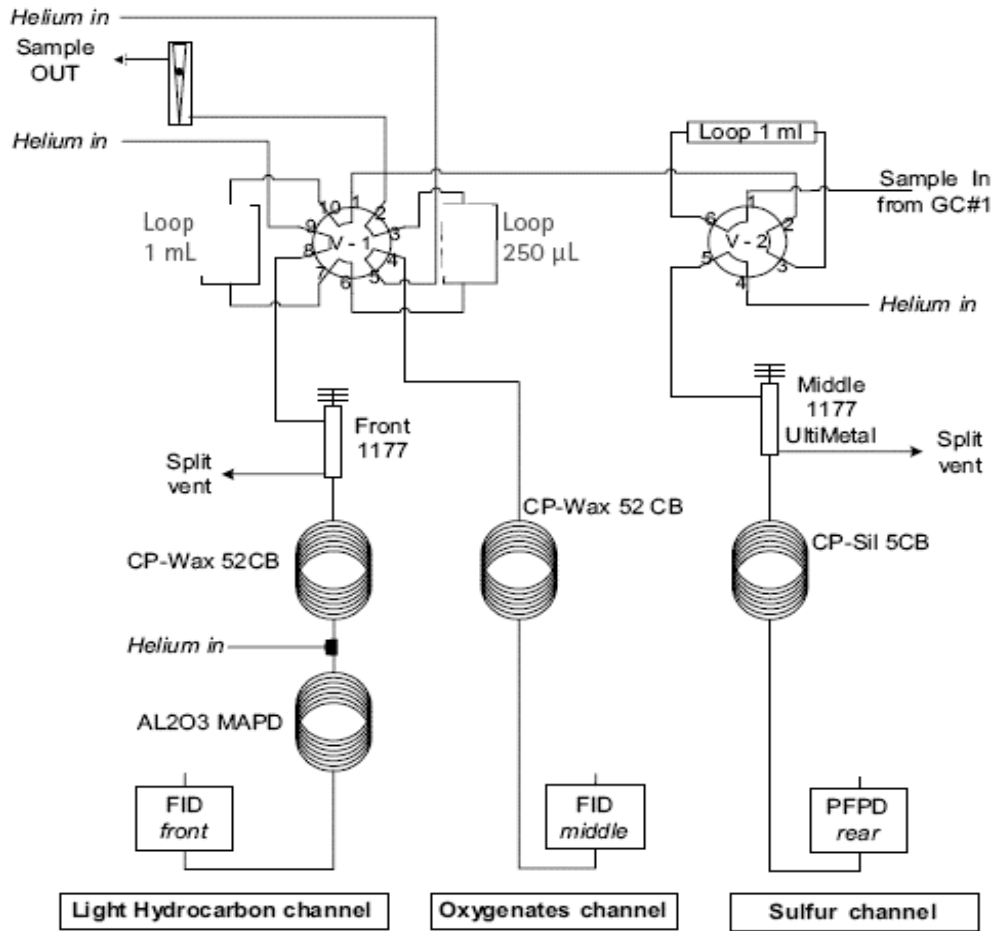
- 〈 I 〉. Hydrogen channel：樣品注入 porous polymer column，以氮氣(N<sub>2</sub>)攜帶氣體，含 hydrogen 進入 Varian Molsieve column，其餘 back flushed to vent，Hydrogen 由 Thermal Conductivity Detector(TCD)偵測。
- 〈 II 〉. Nitrogen/Oxygen channel: 樣品注入 porous polymer column，以氮氣(He)當攜帶氣體，含 nitrogen 和 oxygen 進入 Molsieve column，餘 back flushed to vent，nitrogen 和 oxygen 由 TCD 偵測。
- 〈 III 〉. CO/CO<sub>2</sub> channel: 樣品注入 porous polymer columns，以氮氣(He)當攜帶氣體，含 CO 和 CO<sub>2</sub> 進入 methanizer-Flame Ionization Detector (FID) 偵測，剩餘 back flushed to vent。



上圖：GC—1 configuration 構造流程圖

第貳台 GC—2 有 3 個 Channels 如下

- 〈IV〉. Light hydrocarbon channel：樣品注入 Varian CP-WAX 52CB column 以便分離 hydrocarbons 和 oxygenated components，以氮氣(N<sub>2</sub>)攜帶氣體，含 hydrocarbons 進入 Varian Select Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MAPD column，其餘 oxygenates back flushed via the split vent of the 1177 injector，Light hydrocarbon 由 Flame Ionization Detector (FID)偵測；
- 〈V〉. Oxygenates channel：The middle channel 分析 alcohols 和 acetone，A CP-WAX 52 CB column 當分離管，Oxygenates 由 Flame Ionization Detector (FID) 偵測。
- 〈VI〉. Sulfur channel：The rear channel 分析 sulfur，A Varian CP-Sil 5 CB column 當分離管，Sulfur 由 Pulsed Flame Photometric Detector(PFPD) 偵測。



上圖：GC—2 configuration 構造流程圖

分析乙烯樣品組成及不純物

Component	[c] ppm	Component [c]	ppm
1-Propanol	9.92	Methane	292.0
2-Propanol	10.00	Carbon monoxide	1.97
Acetone	10.17	Carbon dioxide	4.90
Methanol	10.02	Carbonyl Sulfide	2.37
Ethane	202.00	Dimethyl Sulfide	2.08
Acetylene	4.97	Hydrogen	10.00
Propylene	99.50	Nitrogen	39.70
Propane	100.40	Ethylene	99.92%

## GC-1 和 GC-2 設定操作條件：

### Conditions

#### GC-1

##### *Front channel.*

Column in Large Valve Oven

Gas Sampling Valve

Carrier gas:

Nitrogen, 33 psi

Detector: TCD, 175 °C

##### *Middle channel.*

Gas Sampling Valve

Carrier Gas:

Helium, 22.5 psi

Detector: TCD, 175 °C

##### *Rear channel.*

Gas Sampling Valve

Carrier Gas:

Helium, 22.0 psi

Detector: FID, 200 °C

Methanizer: 400 °C

##### *Oven temperature:*

40 °C (7 min),

@20 °C/min to 100 °C (2.5 min)

@40 °C/min to 40 °C (1 min)

Large valve oven: 50 °C

#### GC-2

##### *Front channel:*

1177 split splitless injector, 150 °C

Split ratio: 1:10

Carrier gas: Helium, press.program

Detector FID, 175 °C

##### *Middle channel:*

Carrier gas:

Helium, 5 psi, 30 mL/min

Detector FID, 175 °C

##### *Rear channel:*

1177 split splitless injector, 150 °C

Split ratio: 1:50

Carrier gas:

Helium, constant flow 2 mL/min

##### *Oven temperature:*

50 °C (3.5 min) @30 °C/min to

190 °C (6.83 min)

Large valve oven: 100 °C

Detector, PFPD 175 °C

Multiplier Voltage: 580 V

Gate delay: 7 ms

Gate width: 20 ms

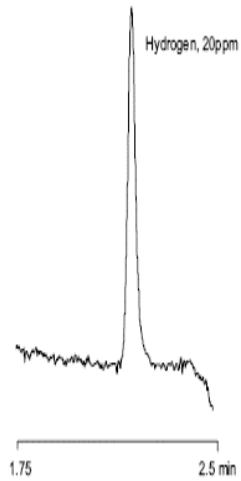
Trigger level: 200 mV

Air 1: 17 mL/min

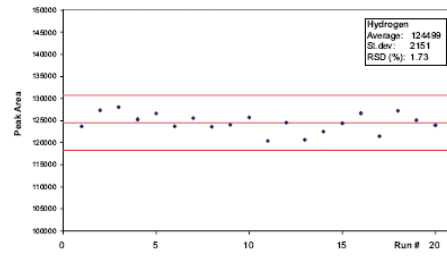
Hydrogen: 13 mL/min

**Air 2: 10 mL/min**

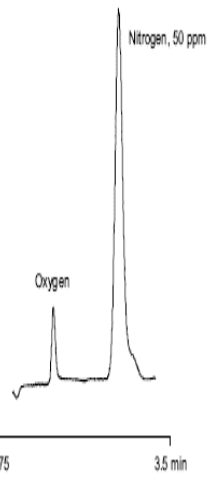
分析不純物的重複性(repeatability)和相對標準偏差(relative standard deviation) 氫氣分析在 GC-1 〈如下圖形〉, 重複性數據 〈如下圖形〉, 紅色線代表平均值 〈average〉 和 5%變動值相對於平均值, 由圖形可知系統中重複性非常好, 相對標準偏差(RSD%)為 1.73%; 氧氣和氮氣在 GC-1 的 middle channel, 相對標準偏差 (RSD%)為 0.25%, 圖形中重複性非常好; CO 和 CO<sub>2</sub> 在 GC-1 的 rear channel, CO (RSD%)為 0.08%, CO<sub>2</sub>(RSD%)為 0.10%, 圖形中重複性接近完美。



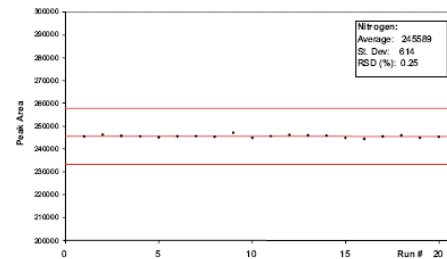
20 ppm H<sub>2</sub> (上圖)



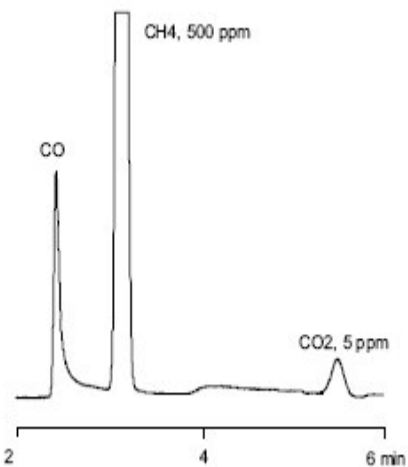
H<sub>2</sub> 重複性和 5% variation limits(上圖)



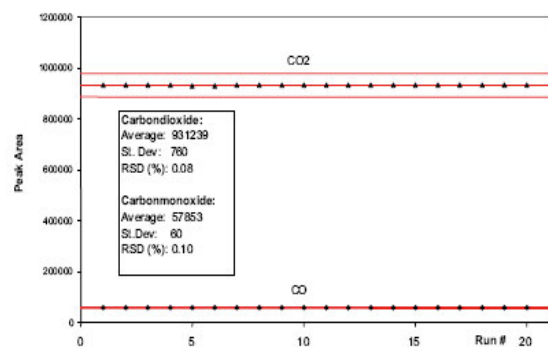
50 ppm N<sub>2</sub> (上圖)



N<sub>2</sub> 重複性和 5% variation limits(上圖)

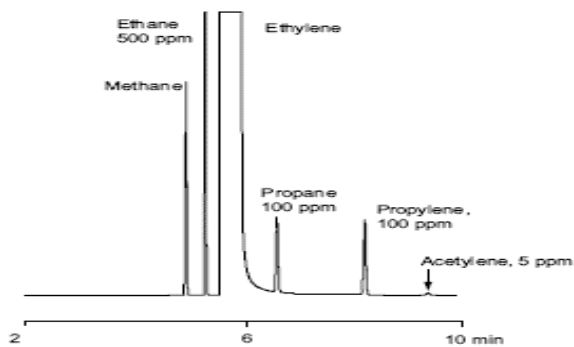


5 ppm CO<sub>2</sub> 和 CO (上圖)

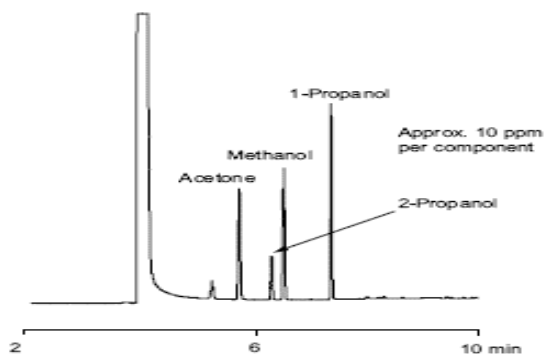


CO 及 CO<sub>2</sub> 重複性和 5% variation limits(上圖)

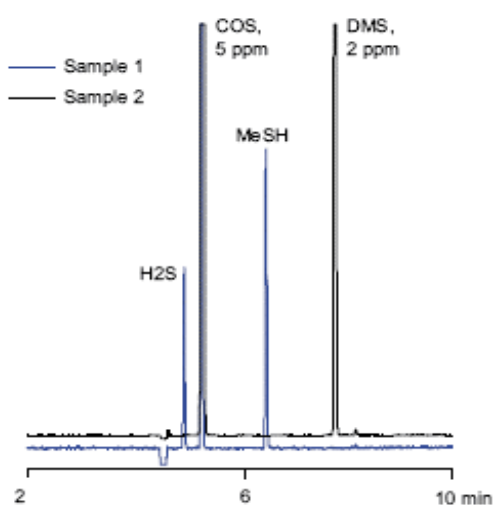
Light hydrocarbons 分析在 GC-2 front channel (如下圖形), RSD% 約 0.3%; Oxygenates 分析在 GC-2 的 middle channel, RSD% 低於 0.3%; Sulfur components 在 GC-2 的 rear channel, 一支樣品含 H<sub>2</sub>S、COS 和 methyl mercaptane, 另外一支樣品含 COS 和 dimethylsulfid。



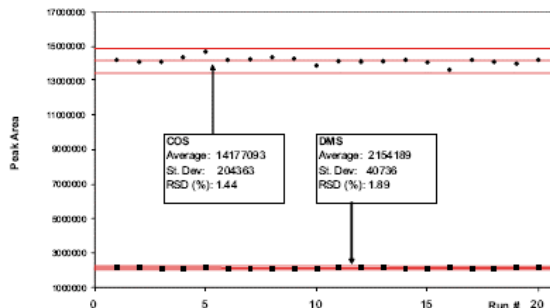
Light Hydrocarbons (上圖)



Oxygenates (上圖)



Sulfur components (上圖)



重複性和 5% variation limits (上圖)



## 二、至 Agilent Technologies Instruments 研討分析技術

由 Donghui Yi, Ph . D . Product Specialist 引領至研發單位和組裝與測試工廠，介紹 Agilent, Inc.產品和新分析技術，經營理念是 **Our measure is your success.** Agilent provides the worlds most complete, most reliable laboratory productivity solutions, optimized for your applications and workflows. Through a combination of industry-leading instruments, accessible scientific expertise, easy-to-use software and a full range of global support services, we are committed to delivering better results, faster than ever. (安捷倫提供世界上最完整，最可靠的實驗室生產力的解決方案，優化您的應用程序和工作流程。通過結合業界領先的儀器，獲得科學知識，易於使用的軟體和全方位的全球支持服務，我們致力於提供更好的結果，比以往更快)



上圖：Agilent Donghui Yi, Ph. D. Product Specialist 及品質政策

產品與服務有 Life Sciences & Chemical Analysis (生命科學／化學分析)和 Electroic Test & Measurement (電子量測儀器)等兩大產業部門；

- 生命科學分為 Genomic(基因體學)、Metabolomics(代謝組學)、Protemics (蛋白質體學)、Drug Discovery (藥物研究)、Drug Development (藥物開發)、Disease Discovery (疾病探索)、Drug Manufacturing QA/QC (藥物製造)、Traditional Chinese Medicine <TCM> (中草藥)等；
- 化學分析分為 Environmental (環境)、Food & Flavors (食物與香料)、Forensics (鑑識)、Chemical and Biological Denfense (居家安全)、HydrocarbonProcessing (碳氫化合物製程)、Semiconductor (半導體)、Specialty Chemical(特用化學品)等；
- 電子量測儀器分為 Aerospace & Defense(航太與國防)、Components & Specific Devices(元件與特定裝置)、Control & Analog Design(控制與自動化)、Digital & Analog Design (數位與類比設計)、RF & Microwave (無線電與微波)、

Communications (通訊) 等。

- ▲ 提供 Instruments Technical Support(儀器技術支援)如 FAQs(常見問題集)、Downloads & Utilities (下載與應用工具)、Installations & Maintenance(安裝與維護)、Parts Information (零件查詢)、Find Support Services (查詢售後服務)、Application & Service Notes(應用和維修手冊)等其他工具；
- ▲ 也提供 Literature Library (技術資料庫)如 Data Sheets (資料文件)、Technical Overviews(技術導覽)、Specifications(規格)、Chromatogram Library (圖譜資料庫)、Instrument & Software Demos (儀器與軟體展示)、Material Safety Data Sheets (材料安全資料文件)、Certificates of Analysis (分析證明)、Forums (論壇)等其他資料庫。

本課實驗室有數台 Agilent Gas Chromatography 不同用途氣相層析儀, Model 355 SCD (Sulfur Chemiluminescence Detector)分析樣品各種硫化物; Model 255 NCD (Nitrogen Chemiluminescence Detector)分析樣品各種氮化物; Model 6850 (Fast Detail Hydrocarbon Analyzer)快速全碳氣相層析儀和 Model 6890 及 Model 7890(Multiple dimensional PIONA analyzer) 分析樣品中石蠟煙、烯煙、環烷煙和芳香煙等含量;

- ◎ ASTM D-5623 和 ASTM D-5504 硫化物分析, 適合在 Model 355 SCD;
- ◎ ASTM D-1945、ASTM D-1946 和 UOP539 Natural/Refinery Gas 分析, 適合在 Model 6850;
- ◎ ASTM D-6839、ASTM D-5443、ASTM D-6293 和 UOP870 PIONA 分析, 適合在 Model 6890 及 Model 7890;

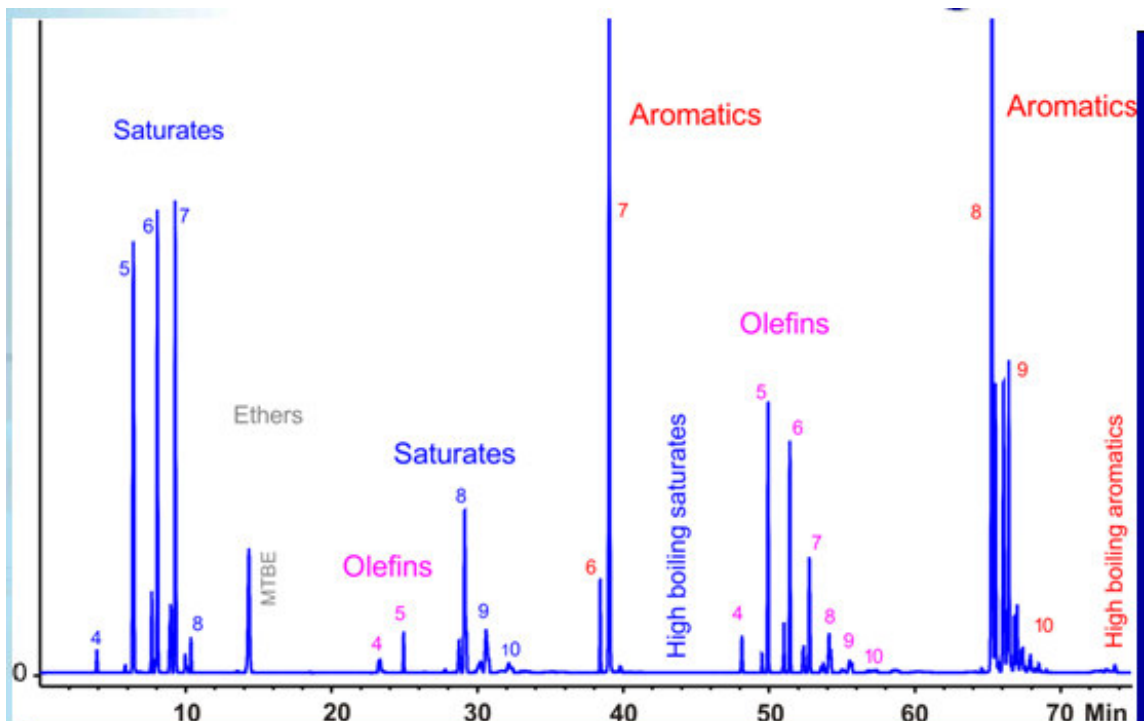
Agilent Technologies Inc. 和 AC Analytical Controls Inc. 合作交流研發新分析技術, **AC Analytical Controls pioneered, developed and optimized the AC Reformulyzer application, which is globally used by the vast majority of all refineries** AC Reformulyzer M3 符合 ASTM D-6839 在石油腦分析 PIONA 技術, The AC solution portfolio covers the entire spectrum of petroleum, petrochemical and natural gas streams. Beginning with the light end analysis of gas, naphtha and gasoline streams, AC solutions progress up to and include the analysis of heavy streams such as crude oil and residuals.



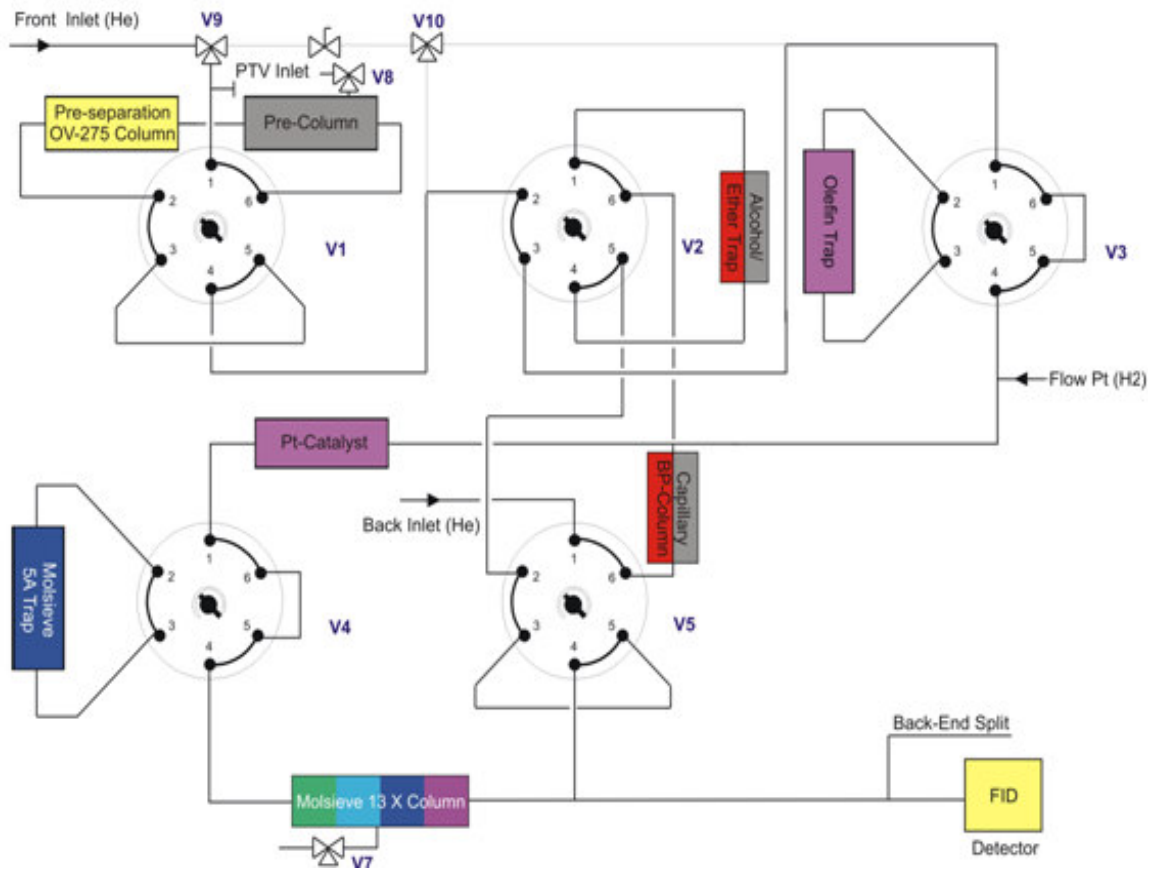
本廠輕油裂解工場主要以石油腦當進進料，石化產品如乙烯、丙烯或丁二烯產率，與進料中組成(Paraffins、Olefins、Naphthenes 和 Aromatics 或 Oxygenates 等)含量多少有密切相關，數年前分析 Naphtha 中 PONA 含量，以傳統 ASTM-1319 FIA 方法人工檢驗，耗時耗力耗物料及廢棄物處理或有機物揮發環境中；Agilent Inc.和 AC Inc.合作 R & D 開發新分析技術，新一代 Reformulyzer Mark (M3)儀器提供一套完整定性與定量所有碳氫化合物形式、含氧化物和碳原子數目分佈等完全自動化操作功能，符合 ASTM D-6839 和 ASTM D-5443 規定，能在 75 分鐘完成 Full Naphtha Analysis，儀器基本架構以多支分離管柱轉換技術，樣品注射進去後，經過一系列分離管和捕捉(Traps)分離，樣品組成被分類到不同碳氫群組，此多方位(multi-dimensional)分析技術可測量每一群組(each group)...Paraffins、Olefins、Naphthenes、Aromatics or Oxygenates 等碳原子數目分佈。

AC Reformulyzer M3 Configuration ·· Multi-Column GC method，  
有 10 Valves & 8 columns，Separates hydrocarbon groups：  
Paraffin 's ,iso-paraffin 's ,naphthenes ,oxygenates , Aromatics and olefins .

● 75 Minutes Full Naphtha Analysis 圖形 ●



## ■ Reformulyzer M3 flow diagram ■



★ Valve types : Rotary valves & Rotary valve actuators  
and solenoids & Micro-solenoid valves

8 支 Columns 分析原理分離各群組功能及操作條件

- ◆ OV-275 : polar preseparation column
- ◆ Ether trap : separation of ethers & adsorption of aromatics.
- ◆ Olefin trap : separation of olefins.
- ◆ 5A trap : separation of n-paraffins.
- ◆ 13X : separation of naphthenes & paraffin by c#.
- ◆ BP column : separation of aromatics, alcohols and ethers.
- ◆ Pt catalyst : hydrogenation of olefins.
- ◆ Alcohol pre-column : separation of alcohols.
- ◆ OV-275 Column
  - pre-separation column & packed polar column.
  - mounted in the auxiliary oven & 130°C, isothermal.
  - separation between benzene and dodecane.

- ◆ Ether Trap Column:
  - adsorbs, focuses, transfers aromatics & hydrocarbon/ether separation.
  - adsorption temperature 70°C & separation temperature 90~120°C.
  - desorption temperature 280°C & mounted in the AC compartment.
  - controlled by heater 3 of the ACI & conditioned for 5 minutes at 280°C Max.
- ◆ Olefin Trap Column.
  - separates olefins from saturates.
  - separation temperature: 90~165°C & desorption temperature: 250°C.
  - incomplete adsorption olefins (break-through).
- ◆ 5A Trap Column
  - separates n-paraffins from i-Paraffins & naphthenes
  - separation temperature approx. 110~160°C & desorption temperature 450°C.
  - mounted in the AC compartment & controlled by heater 5 of the ACI.
  - adsorption of heavier naphthenes and i-paraffins.
  - conditioned for 25 minutes at 450°C Max.
- ◆ 13X Column
  - separates paraffins from naphthenes, by carbon number.
  - temperature programmed 90°C ~430°C.
  - controlled by heater 1 of the ACI - Automatic cooling valve 7.
  - conditioning temp 450°C for 1 hour (max temp 490°C).
- ◆ BP Column
  - non polar capillary column & separation by boiling point.
  - mounted inside the oven & ramped temperature 60~170°C.
  - separation between benzene and toluene.
- ◆ Pt Catalyst Column
  - hydrogenation of olefins & temperature 180°C (220°C).
  - incomplete hydrogenation - presence of peaks between Paraffin and next Naphthene in 13x fraction.
  - reactivate: 350°C for 30 min.
- ◆ Alcohol pre-column
  - alcohol retaining column.
  - separation temperature 140~160°C.
  - desorption temperature 280°C.
  - conditioned for 5 minutes at 280°C Max.

### Reformulyzer® M3 Features & Benefits (特色及優點)

- ▼ System Maintenance—easy parts replacement thru the use of dedicated connectors.
- ▼ Self Explanatory Operation— To train users analysis simulation show the analysis sequence step-by-step.
- ▼ Integrated Diagnostic Tool—a set of quality control (QC) samples marked results outside specification limits or statistical data.

- ▼ AC User Group—AC organizes periodically interactive meetings that user to share and exchange technical knowledge.
- ▼ Range of Report Options—hydrocarbon type concentrations by Carbon Number in weight% and liquid volumn%、density、average molecular Weight、RON/MON calculation for the PIONA mode.

下圖： Reformulyzer Report

Reformulyzer	ly101(10/10)	CPC
Data Filename	: C:\HPCHEM\1\DATA\981012\101F0101.D	
Operator	:	Vial :
Acquired On	: 10/12/2009 8:07:43 AM	Injection : 1
Processed On	: 10/12/2009 10:47:24 AM	Seq Line : 1
Sample Name	: ly101(10/10)	Inj Volume : 0.03μl
Instrument	: PIANO-M	
Method		
Analysis Method	: C:\HPCHEM\1\METHODS\PIANO-M	
Sequence	: C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\981010.S	
Sample Type	: PIANO	
Sample Info	:	

Sample Density  
Average Molecular weight

Normalized weight percent results

C-nr	Naph.	i-Par.	n-Par.	CyclOL	Olef.	Arom.	Total
3			0.01				0.01
4		0.12	1.83				1.95
5	0.87	7.56	10.63		0.00		19.06
6	6.03	10.86	11.57		0.02	1.67	30.16
7	5.39	6.73	5.23		0.03	1.92	19.29
8	3.30	3.22	2.69	0.01	0.02	2.38	11.61
9	2.50	2.78	1.95			1.64	8.87
10	1.09	2.02	0.86	0.01	0.01	0.72	4.71
11	0.43	0.29	1.32		0.03		2.06
Total	19.61	33.57	36.09	0.02	0.10	8.33	97.72

High boiling aromatics 0.90  
High boiling saturates 0.99  
Polynaphthene 0.39  
Total hydrocarbons 100.00

Normalized volume percent results

C-nr	Naph.	i-Par.	n-Par.	CyclOL	Olef.	Arom.	Total
3			0.02				0.02
4		0.15	2.21				2.36
5	0.81	8.63	11.87		0.00		21.31
6	5.53	11.55	12.27		0.02	1.33	30.70
7	4.93	6.86	5.34		0.03	1.55	18.71
8	2.98	3.17	2.67	0.00	0.02	1.92	10.77
9	2.22	2.67	1.90			1.32	8.11
10	0.94	1.89	0.83	0.01	0.01	0.58	4.26
11	0.36	0.26	1.25		0.02		1.89
Total	17.78	35.18	38.36	0.01	0.10	6.69	98.12

High boiling aromatics 0.75  
High boiling saturates 0.82  
Polynaphthene 0.31  
Total hydrocarbons 100.00

### 三、至 Turner Designs Hydrocarbon Instruments 研討分析技術

由 Roger McEvoy Sales and Applications Engineer / Shawana Lillard Marketing Assistant 接待歡迎來到 Turner Designs Hydrocarbon Instruments, Inc. (TDHI) is the worldwide leader in the application of field portable, laboratory and on-line continuous process monitors for measuring hydrocarbons in water. We are in the exclusive business of making laboratory, field portable and on-line instruments based in UV fluorescence technology, 簡介其最主要儀器設備產品是分析水中含油量, 有室內實驗型和室外線上監測型, 以 UV—Fluorescence 原理偵測水中碳氫化合物(hydrocarbons)濃度, 分析範圍從 low ppb 至 1000 ppm, TDHI 製造儀器廣泛應用於 oil industry 可連續監測流動水在工業廢水 (industrial waste water)、蒸汽冷凝水(steam condensate)、熱交換器裡冷卻水洩漏(cooling water for leaking heat exchangers)和現場取水樣檢驗, UV—Fluorescence 技術不受水質髒(dirty)和濁度(turbid)影響, TDHI 儀器符號 EPA 1664 重量法或其他報告方法互相關連一致性, We have US Coast Guard approvals and IMO107(49) certifications for our instruments。

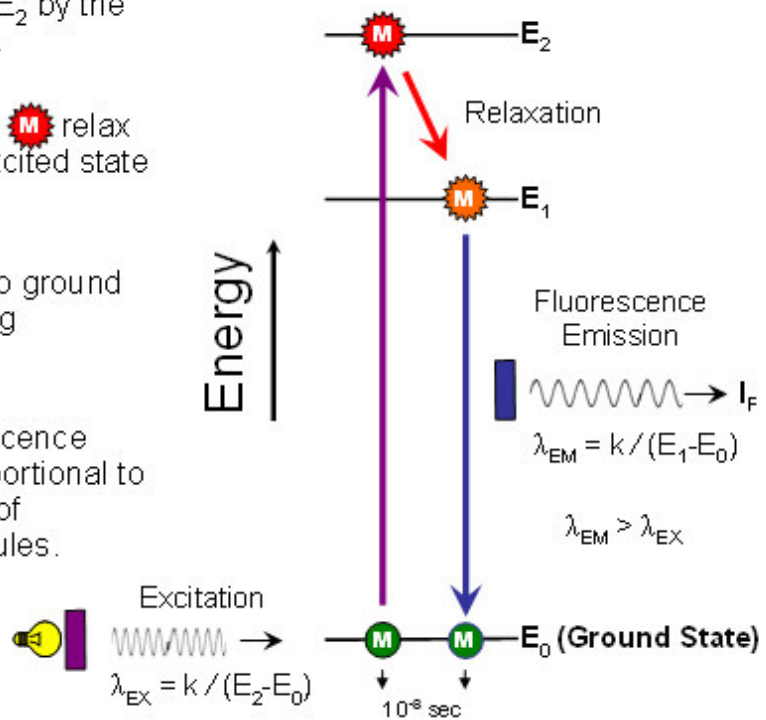
TDHI 儀器有型號 Model TD-1000C / TD-4100 系列(Measure oil in water : continuous on-line monitor measures ppb or ppm oil in water)和 TD-3100 Laboratory Fluorometer 及 TD-500D 手提式型隨時到現場任何取樣點, 能在很短時間化驗有可能含油潛藏污水, 該儀器防塵和防水、重量約一磅和裝電池操作。

以 Fluorescence(螢光)原理分析線上監測水中油份 TD-4100/桌上型 TD-3100 製程水含分散油的芳香烴分子和水溶性有機物被發現可以激發後發出螢光, 此一過程如下圖, 激發光直接以波長  $\lambda_{EX}$  照射樣品, 這時樣品中芳香烴分子吸收激發光且跳躍從基態( $E_0$ , ground state)至激態  $E_2$ , 激態分子此刻失去一些吸收能量因 a variety of mechanisms (relaxation) 進入到一較低能階狀態  $E_1$ , 分子能量隨後回落到穩定能階基態  $E_0$ , 散發光子螢光波長  $\lambda_{EM}$ , 所發出的螢光( $E_1 - E_0$ ) 能量低於所獲得吸收能量( $E_2 - E_0$ ), 由於光能量和波長成反比, 發射螢光波長  $\lambda_{EM}$  總是長於激發光源波長  $\lambda_{EX}$ , 螢光發射強度  $I_F$  正比螢光分子濃度的樣品。

螢光儀器是一個極為感應靈敏分析技術, 能監測或檢驗到製程水含大多數油質濃度至 1 mg/L。

( 下圖 …THE Fluorescence Process )

1. Molecules **M** are excited to high energy state  $E_2$  by the absorption of light.
2. Excited molecules **M** relax to lower energy excited state  $E_1$ .
3. Molecules return to ground state  $E_0$  by emitting fluorescence.
4. Intensity of fluorescence emission  $I_F$  is proportional to the concentration of fluorescent molecules.

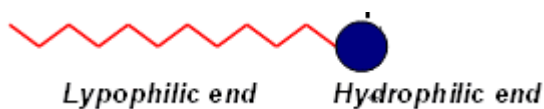


本課例行性樣品分析廢水或特殊其他水質含油量，檢驗儀器設備是 HORIBA 型號 OCMA-310，使用萃取溶劑為 S-316 (polychlorotrifluoroethylene)，一瓶一公斤約一萬元，數年前使用 HORIBA 型號 OCMA-220，萃取溶劑為四氯化碳(CCL4)，現在管制品禁用，避免危害地球，已不使用該溶劑。Turner Designs Hydrocarbon Instruments 已開創新頂尖方法分析水中油份，**New No-Solvent Oil-in-Water Analysis Method (New TD-500D)**不需使用溶劑萃取(NO—SOLVENT)，以往傳統化驗需氟氯碳溶劑萃取，以 NDIR 分析完後，廢液溶劑處理及健康危害或運送危險等不好因素，(The advantages are significant in that we have eliminated the health and safety hazards of transporting, handling and disposing of solvents commonly used in the field for oil-in-water analysis.)，這台儀器裝置使用一單純界面活性劑取代溶劑，有很好精確度和重複性。

### NO-Solvent Oil-in-Water 分析原理

(Solubilizing Dispersed Oil— Using Surfactants )

Surfactant 是由 surface active agent. 組成，分子在自然狀態是兩極性；

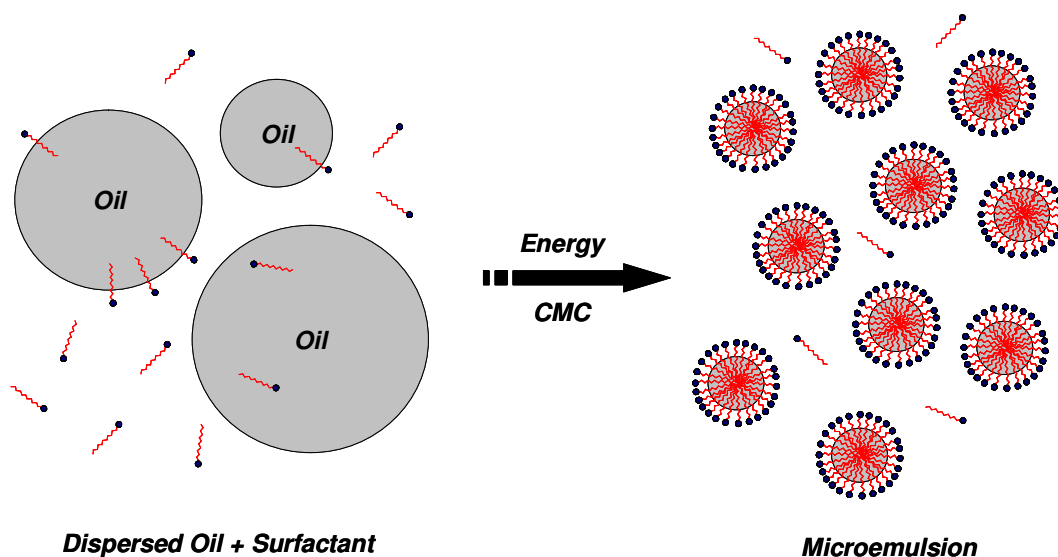


親水性端是 Hydrophilic end

親油性端是 Lypophilic end



當洗滌劑(detergent)表面活性劑 surfactant 添加到製程水質含有分散油滴(dispersed oil droplets), Lyphophilic end 會吸附油滴, Hyrdrophilic end 會接觸周圍的水分子, 整個反應過程減少油和水之間界面張力, 藉由外加能源(熱、攪拌和剪切等), 打斷油滴成更小的粒子, 如果此時表面活性劑高於臨界膠體濃度(critical micelle coccentration·· CMC), 此時油質結合進入 Lyphophilic 核心(cores) 膠體, 膠體是極其微小的結構體與典型的直徑為 0.003~0.2  $\mu\text{m}$ , 轉換水中不同油滴混合物成為一分散均勻穩定的 micellar Dispersion (micromulsion) 稱為 “solubilization”。



上圖： Solubilization of dispersed oil



圖：TD-500D NO-SOLVENT OIL-IN-WATER ANALYZER

TD-500D , a dual-range ,hand-held fluorometer

for the analysis of grab-samples.規格如下：

- (a) Range : 0 to 10000ppm.
- (b) UV fluorescence technology.
- (c) NO Solvent evaporation.
- (d) Accurate and highly repeatable.
- (e) Oil and grease analysis in less than 4 minutes.
- (f) Portable ,hand held ,weighs about <400g.
- (h) Power by 4 AAA batteries.

## 參、心 得

美國 VARIAN 和 AGILENT 兩家著名儀器製造廠，為供應全球在不同領域儀器設備居領導前驅廠家，不論是在石油產業檢驗、環保監測、材料鑑定、藥物分析和生命科學研究等化驗分析技術不斷求新求快，如 High Speed RGA-石油氣體與 LPG 組成成分快速分析技術，可應用 fast GC 技術縮短分析時間，由原來 100 分鐘縮短為 20 分鐘和以多管柱組合改善分離效果應用在石油腦 IPONA 組成分類分析方法；尤其微量元素分析通常具有相當高靈敏度，測試濃度範圍至 ppb 等級甚至更低；今實地參訪美國儀器製造廠，產品經理解說介紹、研發設計部門和組裝測試工廠觀摩，實驗室空間規劃，氣體管線配置，排氣裝置處理，電源電壓提供，安全管制措施，化學試劑管理，也有來自全球各地人員來此接受訓練，儀器設備完成後經過環境溫度、濕度、振動、輻射性照設和大氣壓力等不同反覆測試，保證運送全世界實驗室可以堅固耐操耐用，適合任何環境操作條件，確保儀器設備產出分析數據品質穩定和可靠度；Turner 儀器製造廠，主要針對分析水中含油量，提供不需溶劑萃取分析技術方法，和 Turner 人員討論有關該儀器的校正週期、surfactant 試劑特性、如何配置標準油濃度、分析過程為何加熱、數據精確度和 TD-3100 Laboratory Fluorometer 和 TD-500 差異等問題，回答是 TD-500 儀器，以空白和標準溶液校正完後，可穩定三個月，不需校正；分析樣品時，加入界面活性劑混合，加熱後冷卻至室溫，形成膠體在穩定狀態，你可以數分鐘或數小時或數天後分析，數值不會有差異；標準油液選擇適當分析油質；分析數據重覆性在 0.5 % 以內；TD-3100 需用 Hexane 萃取但 TD-500 則不需要。

工欲善其事，必先利其器；必須充份了解精密儀器應用在各種樣品(油樣、氣樣、固樣或水樣)分析，操作分析方法原理、控制條件和透過電腦資訊軟體整理數據資料，每日例行性或特殊樣品檢驗能正常運作，增加工作效率及效益，達到三省(時間、人力和分析成本)。

## 肆、建 議

每日三班經由工場取樣後，送化驗室檢驗，依樣品分析項目需求，經由精密儀器和分析方法技術結合運用，以期達成精確度高、縮短分析時間、減少錯誤、節省人力、節省分析成本和減少廢棄物產生等提高效率及提升整體效益功能，報告中分析數據可靠度，可由精密度(precision)—重覆分析結果間差異大小和及準確度(accuracy)—分析結果和真值間差異大小。

建立新分析方法技術驗證選擇引用時需考量項目

- ( I ) 分析方法原理適用待測樣品範圍(如輕或重油)及樣品的特性。
- ( II ) 了解樣品量測濃度範圍和分析儀器精確度規格、靈敏度及偵測極限。
- ( III ) 樣品檢驗時效及分析頻率需求。
- ( IV ) 量測儀器費用和分析成本。
- ( V ) 分析樣品種類區分定量／定性、主要組成、微量分析或物理特性等其他。
- ( VI ) 取得代表性樣品。

分析方法技術驗證可由重覆性(Repeatability：r)及再現性(Reproducibility：R)證明合於要求後，就可引用該分析方法技術。