

汽油中醚類與醇類檢測方法—雙微徑管柱氣相層析法

中華民國 93 年 7 月 27 日環署檢字第 0930053543A 號公告

自中華民國 93 年 10 月 15 日起實施

NIEA A728.71C

一、方法概要

本方法是將含定量內標準品（如 1,2-二甲氧基乙烷,簡稱 DME）之待測樣品注入填充 1,2,3-三-2-乙醇基丙烷（1,2,3-Tris-2-cyanoethoxypropane, TCEP）極性的前置管柱，讓較輕之碳氫化合物從前置管柱流出，當甲基環戊烷沖出後，且分析物二異丙醚（DIPE）及甲基第三丁基醚（MTBE）沖出前，轉換管柱切換閥，使分析物流入非極性之毛細管柱（Wall-coated open tubular, WCOT 註 1）進行分離。在任何主要碳氫化合物成分流出前，醇類及醚類化合物將依其沸點順序自非極性管柱流出。當第三戊基甲基醚（TAME）完全沖出後，將管柱切換閥切回原始設定位置，使樣品中較重碳氫化合物快速從管柱沖出。將流出的成份以火焰離子偵測器或熱導偵測器偵測；偵測器之感度正比於各成份之濃度，因此由各成份的波峰面積及內標準品為參考比值可以計算其含量。

二、適用範圍

本方法適用於測定汽油成品中醚類及醇類化合物之含量，其中用以測定的化合物包括甲基第三丁基醚，乙基第三丁基醚（ETBE），第三戊基甲基醚，二異丙醚，甲醇，乙醇，異丙醇，正丙醇，異丁醇，第三丁醇，第二丁醇，正丁醇及第三戊醇。分析濃度(質量百分率)範圍為：每一種醚，0.1~20.0 質量%；每一種醇：0.1~12.0 質量%。另有公式可轉換含氧之質量百分率和每一個化合物的體積百分率。

三、干擾

分析含氧化合物的標準溶液，測定管柱切換閥的逆洗時間最適化是必要的。當管柱切換閥轉換太早，C₅與較輕的碳氫化合物即被逆洗，並且一起流出到層析圖中的 C₄醇段中；反之，若管柱切換閥的逆洗轉換太慢，則部份或全部的醚類成份會被導出；此二者都將造成醚類的測定不正確。

四、設備與材料

(一) 氣相層析儀 (GC): 任何氣相層析儀, 只要能適當解析如表一所列的每一種醚類和醇類, 皆可用於此項分析, 氣相層析儀裝置可在表二所列的條件下操作, 並且有相當於圖一所示的管柱切換器和逆洗系統者都可接受。且因所需氣體流量很低, 故載流氣體流量控制器須能作精密控制。壓力控制器與計量器也必須要能作精密的控制以提供所需的壓力。

(二) 偵測器 (Detector):

可使用熱導偵測器或火燄離子化偵測器。此偵測系統須有足夠之靈敏度及穩定性, 能使濃度為 0.005 vol.% 之含氧化合物, 其訊號/雜訊比大於 5:1 時, 記錄器偏移至少有 2 mm。

(三) 管柱切換閥:

管柱切換閥, 置放於氣相層析儀烘箱中能執行第七節所敘述及如圖一所示之功能。此閥須為低容積設計且不會導致層析能力變差。

1. Valco Model No. A 4C10WP, 1.6 mm 配件 (或同等品)。本分析多半使用此特殊閥, 以利第七節的功能。
2. Valco Model No. C10W, 0.8 mm 配件 (或同等品)。建議利用此管柱切換閥與層析管柱內徑 0.32 mm 或更小的內徑一起使用。
3. 有些氣相層析儀配備有可將閥及極性管柱置入的輔助烘箱, 在此狀況下, 非極性管柱則放置在主烘箱中, 並且將溫度調整以獲得含氧化物的最佳化解析度。

(四) 須使用閥的自動切換器, 以確保轉換時間之再現性, 此裝置也須與注入及數據收集時間同步。

(五) 注入系統:

若使用毛細層析管柱或火燄離子化偵測器, 氣相層析儀必須裝置分流進樣裝置。此乃為維持層析過程中樣品量在管柱及偵測器中能符合最適化及線性要求, 所以分流式注入是需要的。

1. 有些氣相層析儀配備有管端注入器及自動注入器。此種注入系統可提供樣品在管柱及偵測器中能符合最適化及線性要求的樣品量。
2. 微升 (μL) 注射器、自動注入器及液體取樣閥等可有效的將代表性樣品導入氣相層析儀的注射口。

(六) 數據系統：

1. 記錄器：

記錄型電位計或全刻度偏斜為 5 mV 或足以量測得偵測器訊號者。全刻度的感度時間須在 1 秒鐘內，且有足夠的靈敏度及穩定度以符合第四 (二) 節的要求。

2. 積分器或電腦程式：

要具備能測定偵測器的感度，可用電腦程式、電子積分器或人為的技術加以測量波峰之高度或面積。

(七) 管柱：須使用兩支管柱

1. 極性管柱：

本管柱在預先分離 (汽油中) 相同的沸點範圍之揮發性碳氫化合物與含氧化合物，含氧化合物及其餘碳氫化合物再被逆洗到非極性管柱中進一步分離。任何具有相當於下列所敘述之 TCEP 管柱或更好的層析效率及選擇性的管柱皆可使用。此管柱須與非極性管柱在同一溫度下進行分析，除非氣相層析儀另加裝輔助烘箱。

TCEP 微徑填充管柱，560 mm 長，外徑 1.6 mm，內徑 0.76 mm 之不銹鋼管，內填充 80/100 mesh Chromosorb P (AW) 含有 0.14 至 0.15 克的 20% (質量/質量) 之 TCEP。此管柱可得到方法所要求之精密度與偏差數據。

2. 非極性 (分析) 管柱：

任何具有相當於下列所敘述之 WCOT 管柱及圖二所圖示或更好的層析效率及選擇性的管柱皆可使用。

WCOT 甲基矽脂酮 (Methyl silicone) 管柱，30 m 長，內徑 0.53 mm 並塗佈 2.6 μm 厚度的交鏈矽氧甲烷 (Methyl siloxane) 之熔融二氧化矽 WCOT 填充管柱。此管柱可得到方法所要求之精密度與偏差數據。

五、試劑

(一) 載流氣體：須適合偵測器要求，純度在 99.95 vol.% 以上的氮氣可適用。

(二) 檢量線及鑑定用標準品：

如欲使用待測成分標準品及內標準品來決定滯留時間及建立檢量線以獲得樣品定量結果，這些標準品須為已知純度且不含其它被檢測含氧成分之雜質。這些標準品皆為可燃性物質，誤食或吸入對人體有害甚至可能致命。

1. 甲醇：檢測成分標準品，純度大於 99.5% 或已知純度且不含其它被檢測含氧成分之雜質。
2. 乙醇：檢測成分標準品，純度大於 99.5% 或已知純度且不含其它被檢測含氧成分之雜質。
3. 正丙醇 (n-Propanol)：被檢測成分標準品，純度大於 99.5% 或已知純度且不含其它被檢測含氧成分之雜質。
4. 甲基第三丁基醚 (MTBE)：檢測成分標準品，純度大於 99.5% 或已知純度且不含其它被檢測含氧成分之雜質。
5. 第二丁醇 (s-Butanol)：檢測成分標準品，純度大於 99.5% 或已知純度且不含其它被檢測含氧成分之雜質。
6. 二異丙醚 (DIPE)：檢測成分標準品，純度大於 99.5% 或已知純度且不含其它被檢測含氧成分之雜質。
7. 乙基第三丁基醚 (ETBE)：被檢測成分標準品，純度大於 99.5% 或已知純度且不含其它被檢測含氧成分之雜質。
8. 1,2-二甲氧基乙烷 (DME)：內標準品，純度大於 99.5% 或已知

純度且不含其它被檢測含氧成分之雜質。

9. 第三戊基甲基醚 (TAME)：檢測成分標準品，純度大於 99.5% 或已知純度且不含其它被檢測含氧成分之雜質。

(三) 二氯甲烷：用於製備管柱，不含非揮發性殘留物的試藥級溶劑。

六、採樣與保存

(一) 所取的油樣須能具燃料來源之代表性。從散裝儲存或管線中可依 ASTM D4057 方法中所指定的方法或其相當的方法採樣。採樣後應立即冷藏於冰箱中 (溫度 0~5 °C)，採樣日起三個月內完成分析。

(二) 實驗室收件後，油樣分取前須冷卻至 0 到 5°C 之間。

(三) 如有需要，可將已冷卻的油樣移至密閉的容器中，並且存放於 0 到 5°C。

七、步驟

(一) 微徑填充 TCEP 管柱的製備

1. 以甲醇沖洗 560 mm 長，外徑 1.6 mm，內徑 0.76 mm 之不銹鋼管，並通高壓氮氣吹乾。
2. 插入 6 至 12 縷銀線，一小孔篩網或不銹鋼濾片於管柱的一端，緩慢加入 0.14 至 0.15 克的充填材料於管中，並輕輕振動以使管柱內的充填材料填實。如果使用銀線來保持管柱內之充填材料，則須在管柱的頂端留 6.0 mm 的空間。
3. 管柱的調適：TCEP 與 WCOT 兩支管柱在使用前皆須經調適，將管柱連接到氣相層析儀烘箱內的管柱切換閥，調整載流氣體的流量，並將管柱切換閥轉到原始設定 (Reset) 的位置，幾分鐘後提高烘箱內的溫度至 120°C，維持 5 到 10 分鐘後，將管柱冷卻至 60°C 以下才關閉載流氣體流量。

(二) 實驗設備與條件設定

1. 組合：用低容積連接管與窄孔徑管件連接 WCOT 管柱至管柱切換閥，與樣品相接觸的層析系統容量最小化是很重要的，否則波峰易變寬。
2. 調整層析條件如表二所列，但不開啟偵測器開關，檢查系統是否漏氣後，再進一步行動。若使用其它的極性或非極性管柱，以及其它直徑更小之毛細管柱，或兩者都用到，則須調整其它最適流量或溫度。
3. 流量調整
 - (1) 當閥門處在原始設定位置時，在管柱出口端接上流量測定器，並調整注射口的氣壓，使管柱流量為 5.0 mL/min，適合使用皂泡式流量器。
 - (2) 將流量測定器接到分流注入器氣體出口，並調整 A 流量控制器使分流氣體流量為 70 mL/min，並再次調整管柱流量是否為 5.0 mL/min，必要時調整之。
 - (3) 將閥調整至逆洗的位置，並調整可變調節器，使該管柱氣體出口流量如 (1) 所示，當閥切換時流量變化須最小。
 - (4) 將閥轉到再設定位置，並調整 B 流量控制器使偵測器出口流量為 3.0 至 3.2 mL/min。當需用到特殊儀器設備時，則加上補償氣體流量或 TCD 轉換流量時，在偵測器所測得的流量則為 21 mL/min。
4. 當使用熱導偵測器時，將燈絲電流打開以使偵測器平衡。當使用火燄離子化偵測器時，需調整氫氣及空氣流量比並點燃其火燄。
5. 逆洗時間：逆洗時間將隨每一種管柱系統而異，須由實驗決定之。積分開始時間及閥門計時器須與注入同步，以使逆洗時間得以正確顯示。
 - (1) 最初閥逆洗時間設為 0.23 min，當閥在原始設定位置時注入 1 至 3 μ L 含氧化合物 0.5% 以上的混合液，同時開始計時分析。在 0.23 min 時，將管柱切換閥轉到逆洗位置直至

TAME 完全流出為止，記錄這個時間做為管柱切換閥轉回原始設定位置的時間。當所有其餘之碳氫化合物被逆洗出來後，信號將回到穩定的基線上，且系統已準備好再次分析，層析圖如圖二所示。確保逆洗時間能足夠將汽油中含量高的醚類（特別是 MTBE）移入非極性管柱中。

- (2) 藉分析含有氧化物的標準混合液，以使管柱切換閥的逆洗時間最適化是必要的。由實驗決定正確的逆洗轉換時間是 0.20 與 0.35 min 之間，當管柱切換閥轉換太早，C₅ 與較輕之碳氫化合物則會被逆洗，且與層析圖中的 C₄ 醇段同時流出。反之，當管柱切換閥的逆洗轉換太慢，則部分或全部的醚類成分（MTBE，ETBE 或 TAME）被流出管柱外導致醚類測定不正確。DIPE 可能比其它醚類需要稍短的逆洗時間，因此分析 DIPE 時，系統可能需要重新調整最適化條件。
- (3) 為便於設定逆洗時間，管柱氣體出口可連接到第二偵測器（TCD 或 FID），且以含有一些醚類之含氧標準物出現之先後決定逆洗時間。

(三) 檢量線與標準化

1. 鑑定：分別注入少量單一化合物或已知成分之混合物，來測定其滯留時間或以表一所列比較其相對滯留時間。為了確保受碳氫化合物的干擾為最小，強烈要求須以不含氧化物的汽油做層析分析，以測定任何碳氫化合物的干擾程度。
2. 檢量線標準品之製備：以質量秤重法製備幾組多成分檢量用之含氧化合物適合濃度。
 - (1) 每一種含氧化合物，至少製備 5 個檢量用標準品，以包含樣品中含氧化合物之範圍。就全範圍之檢量線濃度可能為 0.1，0.5，2，5，10，15 及 20 質量百分比的每一種含氧化合物。
 - (2) 在配製標準品前，需先測定含氧化合物之純度，並就不純度作一校正，並儘可能使用純度至少 99.9% 的試劑。並依其含水量測定修正組成成分之純度。

- (3) 配製標準品的所有試劑及汽油要先冷卻之，以使較輕成份之揮發變為最小。
- (4) 將固定體積的含氧化合物依下述方法用吸管或滴管（體積低於 1 vol.% 者），移入 100 mL 量瓶或有封蓋的小瓶中。加蓋記錄量瓶或小瓶內的空重至 0.1 mg。取下蓋子並小心加入含氧化合物於量瓶或小瓶中，在量瓶或小瓶內與蓋子接觸到的部分不可為分析樣品所污染。加入含氧化物後加蓋，並記錄其淨質量至 0.1 mg。對於想測知之含氧化合物逐次進行添加與秤重步驟。同樣的，加入 5 mL 的內標準品（DME），並記錄其淨質量至 0.1 mg。
- (5) 將每一個標準品用不含氧化合物的汽油或碳氫化合物之混合溶劑如異辛烷/混合二甲苯（65/35 vol.%）稀釋至 100.0 mL。所有含氧化合物包括加入內標準品者，皆不要超過 30 vol.%。配製好的檢量線標準品加蓋後置於 5°C 以下保存。

3. 檢量線線性關係

- (1) 使用測試用標準品作檢量實驗，並建立每一含氧化合物的檢量線。

$$Y \text{ 軸為感度比 (rsp}_i\text{)} : \text{rsp}_i = \frac{A_i}{A_s}$$

式中 A_i =含氧化合物的面積

A_s =內標準品的面積

$$\text{而 } x \text{ 軸為質量比 (amt}_i\text{)} : \text{amt}_i = \frac{W_i}{W_s}$$

式中 W_i =含氧化合物的質量

W_s =內標準品的質量

檢查每一個含氧化合物檢量線性相關之 r 值至少應在 0.995 以上。表三是一組理想數據 X_i 與 Y_i 的 r^2 的計算例。

- (2) 每一個含氧化合物 i 所得之校正數據組，其線性方程式符合下式：

$$(rsp_i) = (m_i)(amt_i) + b_i$$

式中， (rsp_i) ：含氧化合物 i 的感度比 (y-軸)

m_i ：含氧化合物 i 的線性方程式的斜率值

amt_i ：含氧化合物 i 的質量比 (x-軸)

b_i ：y-軸的截距

通常 b_i 值並不是 0 而可能為負值或正值。圖三為 MTBE 的檢量線與線性方程式範例。

- (3) 要有最佳的檢量線，y-截距 b_i 的絕對值必須為最小，在此情況下，當 w_i 為小於 0.1 質量百分率時 A_i 將趨近於 0。決定含氧化合物 i 的質量百分率或 w_i 的公式換算成下式。y-截距可用如下式表之：

$$w_i = \frac{b_i}{m_i} \times \frac{W_s}{W_g} \times 100\%$$

式中 w_i ：含氧化合物 i 的質量百分率，而 $w_i < 0.1$ 質量百分率

W_s ：加入汽油樣品中之內標準品之質量 (克)

W_g ：汽油樣品之質量 (克)

- (4) 下列是含氧化合物 i (MTBE) 的範例。利用圖三計算 y-截距 (b_i) 的計算例其 $b_i = 0.015$ 與 $m_i = 1.83$ ，一個樣品大約含有 $W_s = 0.4$ g (0.5 mL) 的內標準品及大約 $W_g = 7$ 克 (9.5 mL) 的汽油樣品。將這些值代入上式可得：

$$w_i = (0.015/1.83) (0.4g/7g) 100\% = 0.05 \text{ mass\%}$$

- (5) 因為 w_i 是小於 0.1 mass %，y-截距 (b_i) 對於 MTBE 有一個可接受的值。相同的，對於其它所有含氧化合物決定其 w_i 值，其 w_i 必須小於或等於 0.1 mass%。如果有任何一個

w_i 值大於 0.1 mass %，則對於含氧化合物需重新進行校正的步驟或核對儀器裝置與硬體的參數或者核對碳氫化合物的干擾。

4. 樣品檢驗

- (1) 樣品準備：用有刻度的吸管將 0.5 mL 的內標準品 (W_s) 移入已知空重並附蓋的 10 mL 量瓶中。秤重並記錄其重量至 0.1 mg，記錄所加入的內標準品重。開啟瓶蓋將汽油樣品加滿至刻度線後，再蓋上瓶蓋，秤重並記錄其油樣重量 (W_g) 至 0.1 mg，混合均勻後注射入氣相層析儀中，如果採用自動注射器，則將溶液分取至氣相層析儀專用小瓶中，使用附有鐵氟龍內襯的墊片將小瓶封口，如果樣品不立即分析則應將其存於 5°C 以下。
- (2) 層析分析：將一具代表性的樣品，內含有內標準品如同做檢量線分析所用的技術與樣品量注入氣相層析儀中，以 15:1 的分流比注入 1.0 至 3.0 μL 的體積，同步啟動記錄與積分裝置，如此可獲得每一成份的滯留時間及積分面積之層析圖或包括波峰的積分報告。
- (3) 層析判讀：將樣品成分之滯留時間和檢量線分析相比較，以判定所出現之含氧化合物。

八、結果處理

(一) 含氧化合物的質量濃度：

1. 含氧化合物的質量濃度：於判定各種含氧化合物後，測定每一含氧化合物及內標準品的波峰面積。由線性最小平方法（如圖三的 MTBE 例中所描述），用含氧化合物與內標準品面積的感度比 (rsp_i)，計算汽油樣品中每一個含氧化合物的質量 (W_i)；

$$(rsp_i) = (m_i) (amt_i) + b_i$$

式中 m_i ：斜率

$b_i = y$ -截距

amt_i = 含氧化合物 i 的質量比 (x-軸)

$$\text{或 } amt_i = \frac{W_i}{W_s} = (rsp_i - b_i) / m_i$$

$$\begin{aligned} \text{或 } W_i &= \left[(rsp_i - b_i) / m_i \right] W_s \\ &= \left[(A_i / A_s - b_i) / m_i \right] W_s \end{aligned}$$

可獲得每一含氧化合物的質量百分率 (w_i)

$$w_i = \frac{W_i(100\%)}{W_g}$$

式中， W_g ：汽油樣品的重量。

2. 報告每一含氧化合物的質量百分率至 0.01 mass% 。

3. 含氧化合物的體積濃度：如果需要每一個氧化合物的體積濃度，可依下式計算：

$$V_i = w_i (D_f / D_i)$$

w_i = 含氧化合物的質量百分率

V_i = 欲分析的含氧化合物 vol.%

D_i = 表二所列的每一個含氧化合物在 15.56°C (60°F) 時的相對密度。

D_f = 該汽油樣品的相對密度。

4. 報告每一含氧化合物的體積百分率至 0.01 vol.% 。

5. 含氧質量百分率，如欲測定汽油燃料的含氧量，則可將上述所測得之每一個含氧化合物成分依下列公式換算成含氧量，並求其總和得之。

$$W_{\text{tot}} = \sum \frac{w_i \times 16.0 \times N_i}{M_i}$$

$$\text{或 } W_{\text{tot}} = \frac{w_1 \times 16.0 \times N_1}{M_1} + \frac{w_2 \times 16.0 \times N_2}{M_2} + \dots$$

式中， w_i =含氧化合物的質量百分率

W_{tot} =汽油燃料中之總含氧量質量百分率

16.0=氧的原子量

N_i =含氧化合物分子中的氧原子數

M_i =含氧化合物分子的分子量（如表一所列）

6.報告汽油燃料總含氧量之質量百分率至 0.01 mass% 。

九、品質管制

- (一) 起始檢量線必須符合七、(三)、3.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，相對誤差百分率值需為 $\pm 10\%$ 內，才可繼續使用此檢量線，否則需重新製做檢量線。
- (二) 當實驗室有作任何校正或任何改變而影響到偵測器感度時(例如：偵測器的清洗或維修、分離管柱的更換等)皆須重新進行檢量線校正。至少每半年須進行檢量線校正。
- (三) 樣品分析時，須先進行無氧汽油空白分析，每批次(註2)或至少每 20 個樣品需同時進行一個無氧汽油空白分析、重複分析、查核樣品分析，其重複分析須達到第十節重複性的要求，查核樣品之偏差應小於 10%，以確保數據之品質。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

- (一) 精密度：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.重複性 (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，其連續結果每二十次僅能有一次超出表四中所規範之值，其各成分之重複性估計式可參考表五。

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，每二十次僅能有一次超出表四中所規範之值，其各成分之再現性估計式可參考表六。

(二) 準確度：

偏差 (Bias)：可追溯至美國國家標準與技術局 (The national institutes of standards and technology, NIST) 供應含選項醇類的參考燃料，例如表七含標準參考物質 (Standard reference materials, SRM) 之參考燃料，即登載於 NIST 標準參考目錄中以備供應。

十一、參考資料

- (一) ASTM D 4815-03, Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C₁ to C₄ Alcohol in Gasoline by Gas Chromatography, 2003。
- (二) ASTM D 3606-99, Test Method for the Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography, 1999。
- (三) ASTM D 4057-95, Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products, 1995。
- (四) ASTM D 5580-02, Standard Test Method for Determination of

Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p/m-Xylene, o- Xylene, C₉ and Heavier Aromatics, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography, 2002。

註 1：WCOT 毛細管柱氣相層析用管柱的一型，於管柱內壁塗以固定相之薄膜以製備。

註 2：該批次樣品數超過 20 個樣品，每 20 個樣品需同時進行一個無氧汽油空白分析、重複分析、查核樣品分析

註 3：本檢驗相關樣品廢棄物，依油脂類廢液處理原則處理。

表一 TCEP/WCOT 管柱組合條件下相關物理常數與滯留特性

組成份	滯留時間 (min)	相對滯留時間 (min)		分子量	相對密度 T/T 15.56/15.56 °C
		(MTBE=1.00)	(DME=1.00)		
水	2.90	0.58	0.43	18.0	1.000
甲醇	3.15	0.63	0.46	32.0	0.7963
乙醇	3.48	0.69	0.51	46.1	0.7939
異丙醇	3.83	0.76	0.56	60.1	0.7899
第三丁醇	4.15	0.82	0.61	74.1	0.7922
正丙醇	4.56	0.90	0.67	60.1	0.8080
甲基第三 丁基醚 (MTBE)	5.04	1.00	0.74	88.2	0.7460
第二丁醇	5.36	1.06	0.79	74.1	0.8114
二異丙醚 (DIPE)	5.76	1.14	0.85	102.2	0.7282
異丁醇	6.00	1.19	0.88	74.1	0.8058
乙基第三 丁基醚 (ETBE)	6.20	1.23	0.91	102.2	0.7452
第三戊醇	6.43	1.28	0.95	88.1	0.8170
12-二甲 醇基乙烷	6.80	1.35	1.00	90.1	0.8720

(DME)					
正丁醇	7.04	1.40	1.04	74.1	0.8137
第三戊基 甲基醚 (TAME)	8.17	1.62	1.20	102.2	0.7758

表二 氣相層析儀之操作條件

溫度		流量，mL/min		載氣：氮氣		
管柱加熱烘箱，℃	60	注入器	75	樣品量，μL	1.0-3.0	
注入器，℃	200	管柱	5	分流比	15：1	
偵測器，℃	TCD	200	輔助氣體	3	逆洗時間，min	0.2-0.3
	FID	250	補償氣體	18	閥再設定時間，min	8-10
轉換閥，℃	60			分析總時間，min	18-20	

表三 相關係數的計算示例

X_i	Y_i	$x = X_i - \bar{x}$	$y = Y_i - \bar{y}$	xy	x^2	Y^2
1.0	0.5	-2.0	-1.0	2.0	4.0	1.0
2.0	1.0	-1.0	-0.5	0.5	1.0	0.25
3.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4.0	2.0	+1.0	0.5	0.5	1.0	0.25
5.0	2.5	+2.0	1.0	2.0	4.0	1.0
$\bar{x}=3.0$	$\bar{y}=1.5$			$(\sum xy)^2=25.0$	$\sum x^2=10.0$	$\sum y^2=2.5$

備註： r^2 可用下式計算

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} = \frac{25.0}{(10.0)(2.5)} = 1.0$$

$$x = X_i - \bar{x}$$

$$y = Y_i - \bar{y}$$

式中， $X_i = \text{amt}_i$ 比值數據點

\bar{x} = 所有 (amt_i) 數據點的平均值

Y_i = 相對應的 rsp_i 比的數據點

\bar{y} = 所有 (rsp_i) 數據點的平均值

表四 合作研究數據所得精密度區隔

重複性														
組成份	MEOH	EtOH	iPA	tBA	nPA	MTBE	sBA	DIPE	iBA	ETBE	tAA	nBA	TAME	總含氧量
Wt.%														
0.20	0.04	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	
0.50	0.06	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.05	0.05	0.03	0.03	0.04	0.03	
1.00	0.09	0.06	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03	0.08	0.08	0.05	0.04	0.06	0.05	0.02
2.00	0.14	0.09	0.06	0.06	0.05	0.07	0.05	0.12	0.12	0.09	0.06	0.09	0.08	0.05
3.00	0.17	0.12	0.07	0.07	0.06	0.09	0.06	0.15	0.15	0.12	0.08	0.12	0.11	0.08
4.00	0.20	0.14	0.09	0.09	0.07	0.11	0.07	0.17	0.17	0.16	0.09	0.14	0.13	0.12
5.00	0.23	0.16	0.10	0.10	0.08	0.12	0.08	0.20	0.20	0.19	0.11	0.16	0.15	0.15
6.00	0.26	0.18	0.11	0.11	0.08	0.14	0.09	0.22	0.22	0.22	0.12	0.18	0.17	
10.00	0.35	0.24	0.15	0.15	0.11	0.18	0.12	0.29	0.29	0.33	0.16	0.24	0.25	
12.00	0.39	0.27	0.16	0.16	0.12	0.20	0.14	0.32	0.32	0.38	0.18	0.27	0.29	
14.00						0.22		0.35		0.44			0.32	
16.00						0.24		0.38		0.49			0.35	
20.00						0.27		0.43		0.58			0.41	
再現性														
組成份	MEOH	EtOH	iPA	tBA	nPA	MTBE	sBA	DIPE	iBA	ETBE	tAA	nBA	TAME	總含氧量
Wt.%														
0.20	0.14	0.09	0.14	0.07	0.04	0.04	0.15	0.14	0.14	0.11	0.06	0.09	0.14	
0.50	0.24	0.16	0.26	0.12	0.07	0.08	0.28	0.26	0.26	0.21	0.10	0.15	0.22	
1.00	0.37	0.23	0.42	0.19	0.11	0.12	0.44	0.42	0.42	0.46	0.15	0.22	0.31	0.09
2.00	0.57	0.34	0.67	0.30	0.16	0.19	0.70	0.67	0.67	0.61	0.22	0.33	0.44	0.22
3.00	0.72	0.43	0.80	0.40	0.21	0.25	0.92	0.88	0.88	0.83	0.28	0.41	0.54	0.36

4.00	0.86	0.51	1.06	0.48	0.24	0.30	1.11	1.06	1.06	1.03	0.33	0.49	0.63	0.52
5.00	0.99	0.58	1.23	0.56	0.28	0.35	1.29	1.23	1.23	1.22	0.38	0.55	0.70	0.70
6.00	1.10	0.64	1.40	0.63	0.31	0.40	1.46	1.40	1.40	1.41	0.42	0.61	0.77	
10.00	1.51	0.86	1.97	0.89	0.41	0.56	2.06	1.97	1.97	2.07	0.56	0.82	1.00	
12.00	1.68	0.95	2.22	1.00	0.45	0.63	2.33	2.22	2.22	2.38	0.62	0.91	1.10	
14.00						0.70		2.46		2.68			1.19	
16.00						0.77		2.69		2.96			1.28	
20.00						0.89		3.13		3.51			1.43	

表五 汽油中含氧化物的重複性估計式

組成份	重複性
甲醇	0.09 ($X^{0.59}$)
乙醇	0.06 ($X^{0.61}$)
異丙醇	0.04 ($X^{0.56}$)
第三丁醇	0.04 ($X^{0.56}$)
正丙醇	0.003 ($X^{0.57}$)
甲基第三丁基醚 (MTBE)	0.05 ($X^{0.56}$)
第二丁醇	0.003 ($X^{0.61}$)
二異丙醚 (DIPE)	0.08 ($X^{0.56}$)
異丁醇	0.08 ($X^{0.56}$)

乙基第三丁基醚 (ETBE)	0.05 ($X^{0.82}$)
第三戊醇	0.04 ($X^{0.61}$)
正丁醇	0.06 ($X^{0.61}$)
第三戊基甲基醚 (TAME)	0.05 ($X^{0.70}$)
總含氧量	0.02 ($X^{1.26}$)

X 為各組成分的平均 mass%

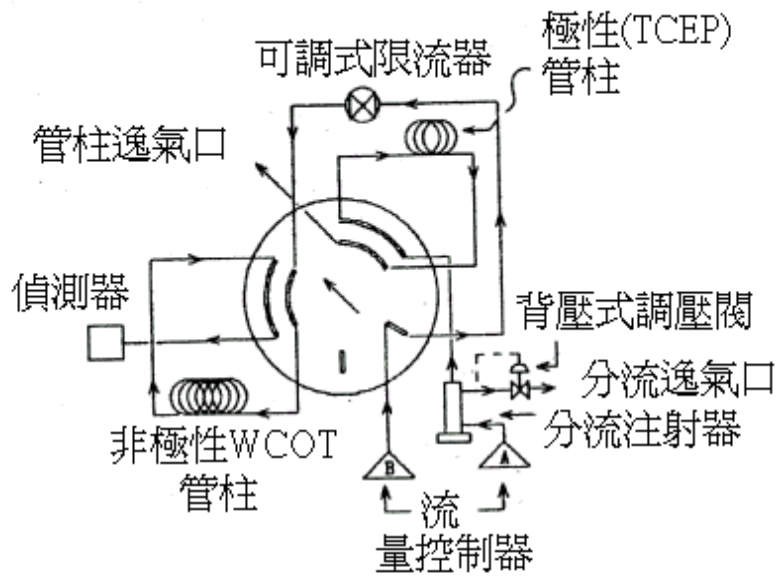
表六 汽油中含氧化物的再現性估計式

組成份	再現性
甲醇	0.37 ($X^{0.61}$)
乙醇	0.23 ($X^{0.57}$)
異丙醇	0.42 ($X^{0.67}$)
第三丁醇	0.19 ($X^{0.67}$)
正丙醇	0.11 ($X^{0.57}$)
甲基第三丁基醚 (MTBE)	0.12 ($X^{0.67}$)
第二丁醇	0.44 ($X^{0.67}$)
二異丙醚 (DIPE)	0.42 ($X^{0.67}$)
異丁醇	0.42 ($X^{0.67}$)
乙基第三丁基醚 (ETBE)	0.36 ($X^{0.76}$)
第三戊醇	0.15 ($X^{0.57}$)
正丁醇	0.22 ($X^{0.57}$)
第三戊基甲基醚 (TAME)	0.31 ($X^{0.51}$)
總含氧量	0.09 ($X^{1.27}$)

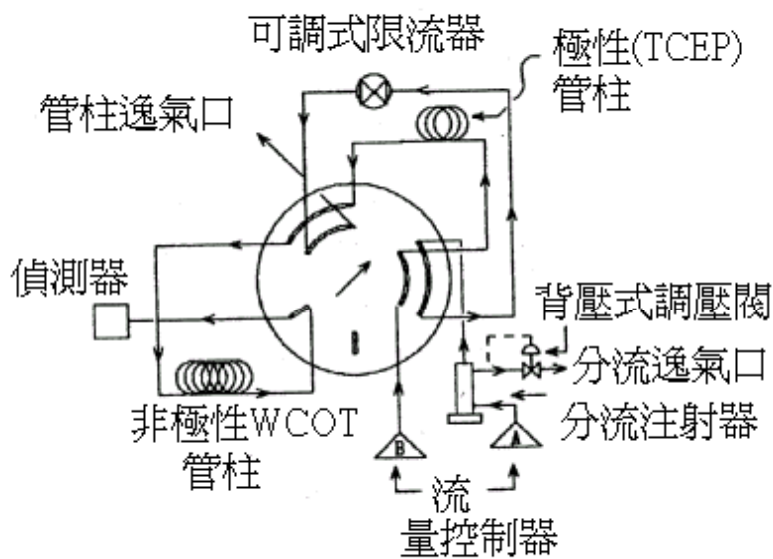
X 為各組成分的平均 mass%

表七 含標準參考物質 (SRM) 之參考燃料

SRM	型態	標示濃度，mass %		
		甲醇	乙醇	甲醇+乙醇
1829	醇類於參考燃料中	0.335	11.39	10.33+6.63
1837	甲醇與第三丁醇			10.33+6.63
1838	乙醇		11.39	
1839	甲醇	0.335		

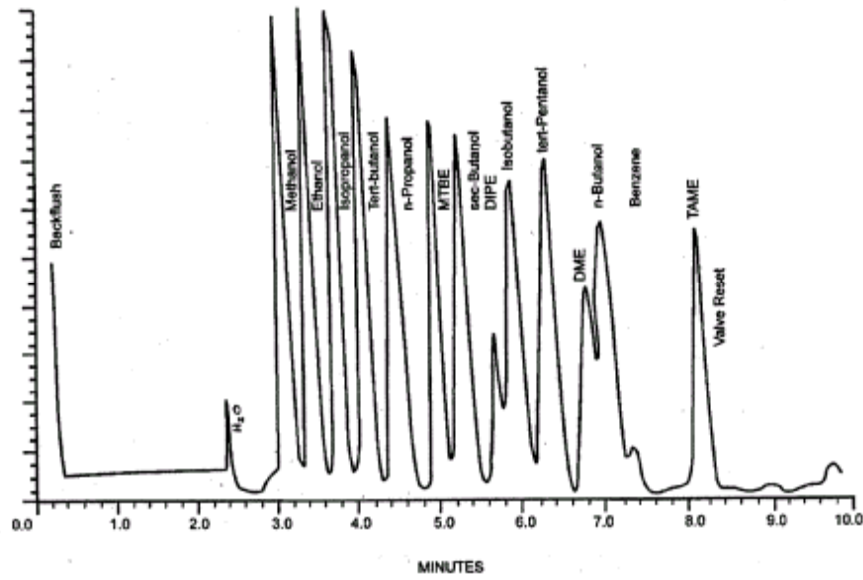


管柱切換關於原始設定(RESET)位置



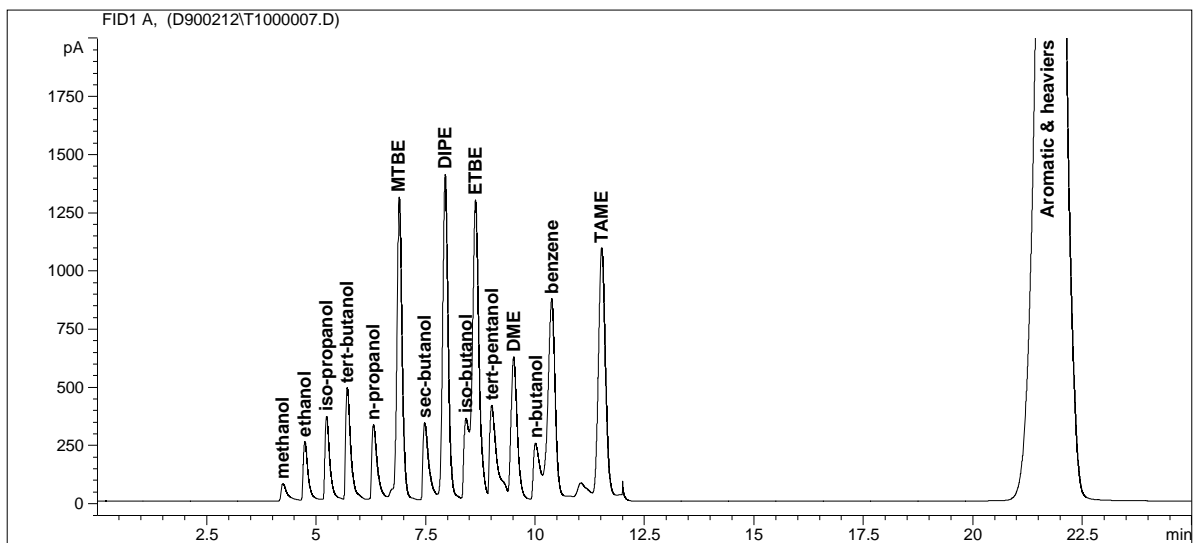
管柱切換關於逆洗(BACKFLUSH)位置

圖一 管柱切換閥件之組裝配置圖



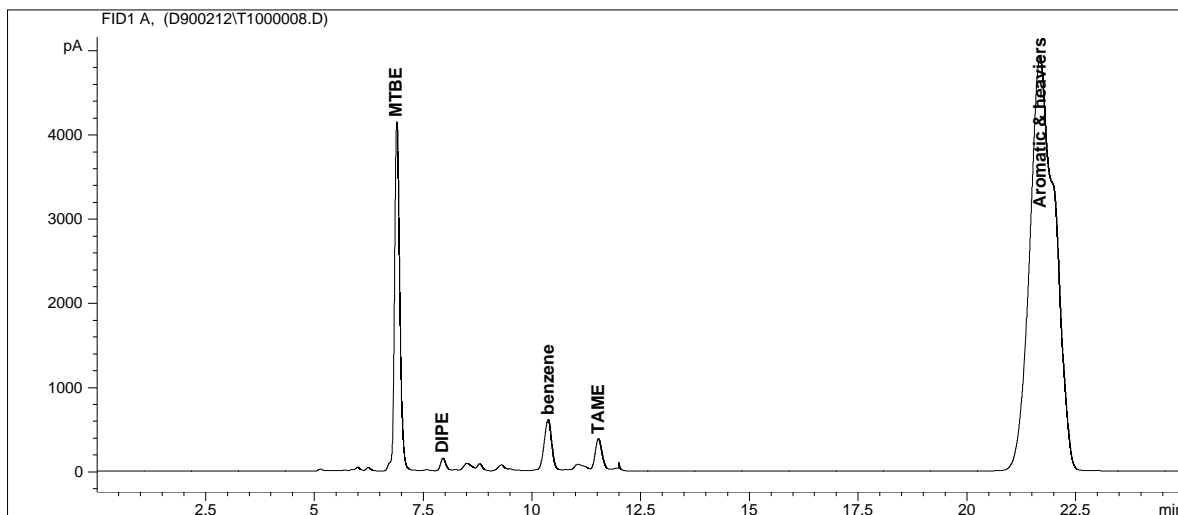
汽油中含氧物之層析圖譜

(參考資料來源 ASTM D4815-03)



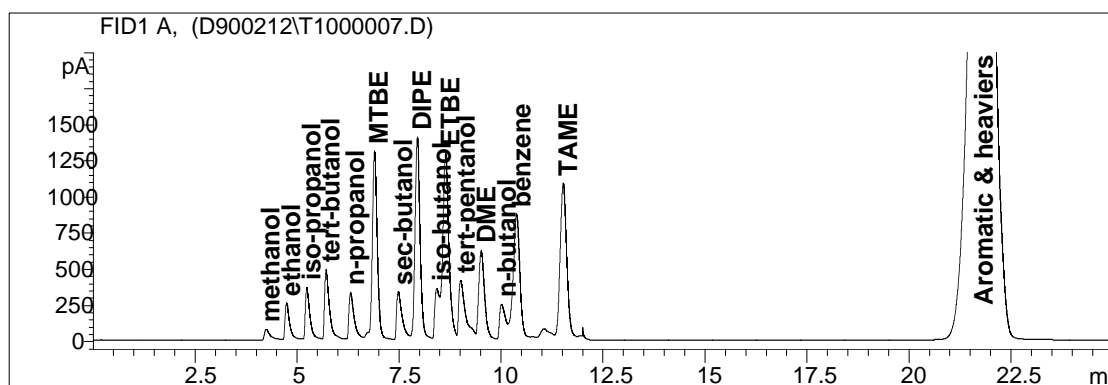
含氧汽油標準品層析圖(valve on time 0.18 min., valve off time 12.0 min.)

(參考資料來源-中國石油股份有限公司煉製研究所提供)

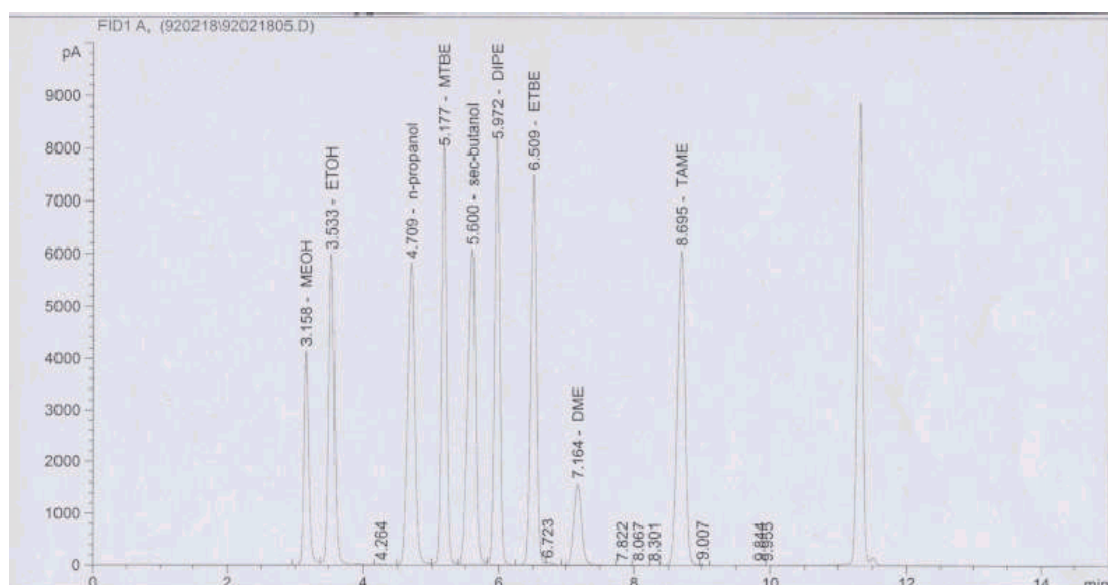


含氧汽油樣品層析圖(valve on time 0.18 min., valve off time 12.0 min.)

(參考資料來源-中國石油股份有限公司煉製研究所提供)

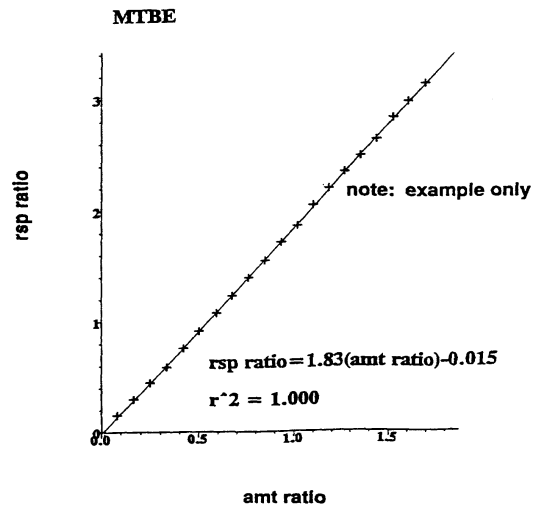


(參考資料來源-中國石油股份有限公司煉製研究所)



(參考資料來源-工業技術研究院化學工業研究所提供)

圖二 汽油中含氧物之分析圖譜



圖三 MTBE 之檢量曲線

(參考資料來源-ASTM D4815-03)