

汽油中烯烴檢測方法—毛細管柱氣相層析法

中華民國 90 年 10 月 26 日 (90) 環署檢字第 67441 號公告
自中華民國 91 年 1 月 26 日起實施
NIEA A726.70B

一、方法概要

將汽油樣品經由氣相層析儀的注射器，注入毛細管柱中，以多階程式升溫在氬氣的沖提下一一分離汽油成份，配以火焰離子檢測器 (FID) 偵測。檢測器依時間感應出各成份的尖峰，積分出尖峰面積，由已知碳氫化合物之滯留係數 (Retention Index) 鑑別各成份峰，配合全成份理論相對感應因子百分比化法 (Normalization method) 即可算出各成份及各類別的重量及體積濃度百分比，包括：正烷烴 (Paraffin, 簡稱 P)、異烷烴 (Iso-paraffin, 簡稱 I)、烯烴 (Olefin, 簡稱 O)、環烷烴 (Naphthene, 簡稱 N)、芳香烴 (Aromatics, 簡稱 A)、與含氧成份 (oxygenates, 簡稱 X)。未鑑定成份所佔比例是依含氧成份以外各類別 (PIONA) 權重分配到各類。

二、適用範圍

本方法適用於終沸點低於 225 °C 之輕油腦或汽油詳細成份經毛細管柱分離後，由儀器電腦自動依已知碳氫化合物之滯留係數鑑別各成份，且無法確認之成份總量低於 5 vol % 之油品的成份類別分析，包括：正烷烴 (P)、異烷烴 (I)、烯烴 (O)、環烷烴 (N)、芳香烴 (A)、與含氧成份 (X)。其中烯烴含量可介於 1 ~ 25 %。

三、干擾

- (一) 成品汽油成份十分複雜，毛細管柱仍很難將所有成份一分離鑑別，特別是成份的碳數愈高，相近的異構物也愈多。成品汽油的烯烴主要源自油品裂解，大部份烯烴成份 (約 80 % 以上) 分佈在 C₄ ~ C₈ 較容易分離與鑑別的範圍，本方法以固定層析分離條件及成份鑑別基礎測定汽油烯烴含量，雖然很難避免成份分離不完全及可能有微量成份鑑別錯誤所致的分析誤差，但在適當品管規範下，分析誤差可控制在一定範圍，而且精密度良好。
- (二) 汽油含氧成份與一般碳氫化合物的 FID 感應係數差異較大，須建立相對感應係數，並確認無與大量的碳氫成份同時被分離檢出的 co-elute 干擾問題。藉由調整程序溫度梯度，可使常見汽

油含氧成份與碳氫成份儘量分離。

- (三) 如無法鑑別之成份不多但總量大於 5 %，可以氣相層析質譜法協助鑑別後再計算歸類。
- (四) 如無法鑑別之成份很多且總量大於 5 %，且確認過各正烷烴峰鑑別無誤，用於成份鑑別之基礎資料 (data - base) 亦正確，則此樣品分析可靠度不在方法規範內。
- (五) 如樣品成份分佈相較於一般汽油有十分集中在少數幾個碳的情形，即蒸餾範圍十分集中，正常汽油注射量可能會發生局部成份超出管柱負荷，致分離效果不佳、成份無法鑑別的困擾，必要時可減少注射量。

四、設備及材料

- (一) 氣相層析儀：配備分流式注射口及管柱液態氮冷卻低溫與程式升溫控制和氣體流量調節控制功能。
- (二) 自動注射器：可精密注射 0.1 ~ 0.2 μL 樣品量。
- (三) 分析管柱：HP - 1 cross - linked methyl siloxane capillary column (100 m * 0.25 mm ID * 0.5 μm film)，Agilent 19091Z - 530，或其它可達分離目的之管柱。(如 1 - 甲基環戊烯與苯無法分離，可在主分離管柱前端加裝 1 ~ 3 m * 0.25 mm ID * 1.0 μm 的 HP - 5 或 DB - 5 為前管柱)。
- (四) 火焰離子檢測器 (FID)：可檢出 50 ppm (mass) 以上的成份，分析線性範圍至少須達 10^4 。
- (五) 分析操作控制及數據處理應用軟體、電腦與印表機。
- (六) 天平：可精秤至 0.1 mg。
- (七) 樣品瓶：自動注射器用玻璃瓶。

五、試劑

- (一) 氬氣：純度 99.999 % 以上，氣相層析用載氣。
- (二) 氬氣：純度 99.9 % 以上，FID 用氬氣。

- (三) 空氣：零級空氣或除水之無油式壓縮空氣，FID 用。
- (四) 氮氣：純度 99.9 % 以上，輔助氣體 (make up gas)。
- (五) 異辛烷 (2, 2, 4 - trimethyl pentane)：清洗注射針用試藥級溶劑。
- (六) 進樣線性測試試劑：購買或配製含正烷烴成份 ($C_6 \sim C_{12}$) 各約 3 ~ 5 %、異烷烴、烯烴、環烷烴、芳香烴成份、及 MTBE、DIPE、TAME 等含氧成份之混合標準品。(成份試劑純度 99 % 以上，或實測成份純度，標準品配製時再以實測之試劑純度修正標準品溶液組成。)
- (七) 正烷烴混合液：購買或配製含正烷烴成份 ($C_4 \sim C_{14}$) 各約 5 ~ 10 % 的正烷烴混合液。 C_4 成份極易揮發，可於分析前再以注射針加入適量含 C_3, C_4 的液化石油氣。
- (八) 定性參考油樣：已有成份鑑別標準的參考油樣，供建立或確認成份滯留係數 (Retention Index) 用，可為市售參考油品，或參考文獻 2 成份相對滯留係數並搭配氣相層析質譜法鑑別成份之油品。
- (九) 品管查核樣品：已有實驗室比對烯烴平均值的 ASTM 分析比對汽油；或以其它兩種以上 ASTM 參考方法重覆確認，數據相對偏差在 10 % 以內的油品，可取平均值為參考值；或其它市售參考標準品。

註 1：若發現標準品試藥受汙染，或參考油樣變質，應即停止使用。

六、採樣與保存

- (一) 採樣依 CNS 1217 或 ASTM D4057 及 D5842 方法執行。
- (二) 玻璃瓶密封之汽油樣品需以低溫保存 (冰箱冷藏 $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)，並於採樣日起 30 天內完成分析。

七、步驟

- (一) 標準品配製

1. 進樣線性測試標準品配製方法是參考 ASTM D4307 採用稱重方式，由高沸點成份至低沸點成份逐一稱重混合各標準品。須含 C₆ ~ C₁₂ 正烷烴成份各約 3 ~ 5 %，其它成份平均分佈在 1 ~ 5 % 之間，使儘量接近實際汽油主成份組成，唯避免摻配 C₄、C₅ 之輕質成份較有利於長期保存。(成份試劑純度 99 % 以上，或實測成份純度，標準品配製時再以實測之試劑純度修正標準品溶液組成。)
2. C₄ ~ C₁₄ 正烷烴混合液是供建立層析滯留時間參考值用，其配製可以等體積摻配 C₅ ~ C₁₄ 正烷烴成份 (各約 10%)。C₄ 成份極易揮發，於分析前再以注射針加入適量含 C₃，C₄ 的液化石油氣即可。

混合均勻之標準品溶液須密封標示放冰箱冷藏降溫，低溫下再取出以自動注射器用玻璃瓶分裝密封，於各瓶上標示標準品代號及溶液高度 (以供存放後再取出使用時判斷溶液是否有揮發變質之虞)，並記錄標準品溶液之配製日期、保存期限、溶液名稱、成份濃度、與配製者，再存放冰箱中。

(二) 儀器準備及校正程序

1. 載氣線性速度調整：調整載氣壓力使在 35 °C 恆溫下分析甲烷 (或注射天然氣亦可) 得到的滯留時間約介於 7.00 min. ± 0.05，此時載氣線性速度約為 25 ~ 26 cm / sec。
2. 儀器開機後參考表一設定適當操作條件，分流比 (Split ratio) 可先設在 200 : 1。
3. 管柱分離能測定：本方法應用前須先評估管柱分離性能，以濃度範圍約含苯 0.5 % / 1 - 甲基環戊烯 0.5 %、間位 - 二甲苯 2.0 % / 對位 - 二甲苯 2.0 %、正十三烷烴 0.5 % / 1 - 甲基萘 0.5 % 的混合標準品或試樣，測試此三對相鄰成份的分離能，解析度 R 分別須達 0.9, 1.0, 1.0 以上。

$$R = 1.177 (t_{R2} - t_{R1}) / (W_{h1} + W_{h2})$$

R：解析度

t_{R2}：成份峰 2 的滯留時間

t_{R1} ：成份峰 1 的滯留時間

W_{h1} ：成份峰 1 的半高寬

W_{h2} ：成份峰 2 的半高寬

4. 分流式進樣線性 (Split inlet linearity) 調整：

本方法應用前須先調整氣相層析儀進樣條件，使其分流式注射可以將含 $C_4 \sim C_{13}$ 沸點範圍的汽油成份儘量不失真地注入毛細管柱分離，故須以含 $C_6 \sim C_{12}$ 已知組成之混合標準品溶液，調整進樣口內管 (glass liner)、進樣口管柱接法、進樣溫度、和進樣分流比等變數，使分流式進樣線性可達偏差小於 5%。

5. FID 感度測定：分析汽油， $0.1 \sim 0.2 \mu\text{L}$ 的樣品注射量下，調整儀器操作及積分條件使可檢出 0.005% 以上成份。

6. FID 線性測定：以五種不同濃度的甲苯之異辛烷溶液測試，線性範圍須達 10^4 。

7. 滯留時窗之精密度測試：

分析汽油， $0.1 \sim 0.2 \mu\text{L}$ 的樣品注射量下，正烷烴成份滯留時窗之精密度 ($C_4 \sim C_{13}$ 選六個峰計算) 需符合：五次分析之標準差小於 0.02 min.。

8. 建立正烷烴標準滯留時間：以正烷烴混合液建立固定分析條件下 $C_4 \sim C_{14}$ 等正烷烴之滯留時間，以為成份相對滯留係數計算之基礎。

9. 建立成份滯留係數 (Retention Index)：分析已有成份鑑別標準的參考油樣，建立成份滯留係數 (Retention Index)，一一檢查各成份鑑別之正確性。

10. 分析精密度測試：

分析汽油， $0.1 \sim 0.2 \mu\text{L}$ 的樣品注射量下，0.5% 以上成份的分析精密度 (選十個計算) 需符合：連續五次分析之平均相對標準偏差小於 1%。

11. 其它項目依個別儀器操作手冊或標準作業程序必要之校正或

查驗規定執行。

12. 儀器校正頻率：正烷烴標準滯留時間每一分析序列或大約每一百次分析須重新建立，管柱年評分離能及分流式進樣線性至少每半年評估一次，其餘至少每估一次，及每次儀器有更動注射口內管、管柱、和進樣分析條件等，須重新確認進樣線性。

(三) 感應係數建立

本方法感應係數是採成份理論相對感應因子法，各碳氫成份理論相對感應因子可以下式作計算，

$$F_i = 0.83905 * [(C_{aw} * C_n) + (H_{aw} * H_n)] / C_n / C_{aw}$$

F_i ：相對感應因子

0.83905：以正庚烷感應因子為 1.000 之修正係數

C_{aw} ：碳原子量 12.011

C_n ：碳氫化合物所含碳原子數

H_{aw} ：氫原子量 1.008

H_n ：碳氫化合物所含氫原子數

表二列出以正庚烷感應因子為 1.000 時，不同碳氫組成之 FID 理論相對感應因子。

含氧汽油成份之相對感應因子 (RRF C7 = 1.000) 參考 ASTM 相關方法草案⁵ 約為

甲醇	2.996
乙醇	2.087
第三丁醇	1.302
MTBE	1.577

ETBE 1.407

TAME 1.356

，但實驗室間隨個別儀器條件實測之相對標準差約為 7 %，為提高分析準確度，可將常見含氧成份配製在進樣線性測試標準品內，實測含氧成份的相對感應係數。

(四) 樣品處理

汽油樣品含 C₄，C₅ 等高揮發性成份，送到實驗室的樣品須冷至低溫狀態才能在上下搖均勻後打開瓶蓋作分裝處理。上機樣品須以自動注射器用玻璃瓶盛裝密封，樣品量約 1 mL，此樣品須等到與室溫平衡才可上機。

(五) 分析步驟

1. 儀器開機後設定適當操作條件如表一，等 FID 檢測器信號平穩後，再開始進行分析。首先作空白分析確認無背景干擾信號。如有微小雜訊，可於樣品數據處理時扣除背景干擾信號。
2. 以進樣線性測試樣品確認進樣線性：C₆ ~ C₁₂ 進樣線性偏差須在 5 % 以內。否則須調整至進樣線性偏差符合品管目標。
3. 建立正烷烴標準滯留時間：以正烷烴混合液建立固定分析條件下 C₄ ~ C₁₄ 等正烷烴之滯留時間，以為成份相對滯留係數計算之基礎。每一分析序列或大約每一百次分析可更換注射口襯墊，並重新建立正烷烴滯留時間標準。
4. 品管樣品分析：每一分析序列樣品分析前須分析品管查核樣品，檢查各成份鑑別之正確性，至少要確定含量 0.5 % 以上的成份鑑別均正確無誤。如可確認未鑑別單峰之成份結構，必要時可微調基礎資料 (DATA BASE) 之成份滯留係數，使符合個別設備之樣品層析分離情況。其分析值與參考濃度相較之回收率須介於 100 ± 15 % 之間。否則須追查誤差可能來源，矯正至符合才能應用於樣品分析。
5. 樣品分析：以測定品管樣品的分析條件進行汽油樣品分析。
6. 檢查樣品分析之層析圖與積分線，必要時須依個別樣品情況調

整積分條件，使正確反應樣品之組成份分佈。

7. 成份鑑定與數據計算。(詳細如八、結果處理之內容)

八、結果處理

- (一) 數據處理：由已知碳氫化合物之滯留係數 (Retention Index) 鑑別各樣品成份，依各成份尖峰的積分面積，配合全成份理論相對感應因子百分比化法，即可計算出各成份及各類別的重量濃度百分比，而由各成份比重可計算得各成份及各類別的體積濃度百分比，包括：正烷烴 (P)、異烷烴 (I)、烯烴 (O)、環烷烴 (N)、芳香烴 (A)、含氧成份 (X)、及未鑑定成份。可應用商品化軟體進行數據處理，汽油樣品之層析分離及成份鑑定範例圖可參考文獻 1。
- (二) 檢查各成份鑑別之正確性，至少要確定含量 0.5 % 以上的成份鑑別均正確無誤。如可確認未鑑別單峰之成份結構，必要時可微調基礎資料 (DATA BASE) 之成份滯留係數，使符合個別設備之樣品層析分離情況。
- (三) 如未鑑別成份總量低於 5 vol %，可將未鑑定成份所佔比例再依含氧成份以外各成份類別 (PIONA) 的含量，權重分配到各成份類別。
- (四) 報告：各成份類別所佔的百分比，可報告至小數點以下一位 (0.1 %)。

九、品質管制

- (一) 儀器校正頻率：至少每年一次，及儀器異動後須進行。
- (二) 空白分析：每批樣品分析前要作空白分析確認無干擾分析之信號，如為連續分析之系統至少每一分析序列 (最多 100 次分析) 要有一次空白分析。
- (三) 品管樣品分析：每一分析序列樣品分析前須分析準確度查核樣品，其分析值與參考濃度相較之回收率須介於 $100 \pm 15\%$ 之間。否則須追查誤差可能來源，矯正至符合才能應用於樣品分析。
- (四) 重複分析：每批次 (或至多每十支) 樣品須作一重複分析，相對

偏差須小於 5 %。

- (五) 繪製查核樣品回收率管制圖，追蹤分析系統應用之數據品質區間與趨勢，以協助早期發現分析異常情形。

十、精密度及準確度

- (一) 單一實驗室以 ASTM 比對汽油進行不同天五次重覆分析總烯烴含量之精密度為 12.8 ± 0.3 %，相對標準差小於 1 %，準確度以相較於 ASTM 比對平均值之回收率表示為 93 %。
- (二) 分析重覆性 (Repeatability)：在正常且正確地操作情形下，同一樣品由同一分析人員使用同一套設備，二十次測試值中可能有一次測試值超出平均測試值的 7 %。(依據 Johansen 等以六支樣品分送給七個實驗室分析的研究文獻顯示：單一實驗室的二重覆平均偏差約為 3 %，但分佈由 1 ~ 7 % 有實驗室個別差異)
- (三) 分析再現性 (Reproducibility)：在正常且正確地操作情形下，相同樣品在兩個獨立的實驗室，由各別的分析人員分別測試，二十次測試值中可能有一次測試值超出平均測試值 15 % 的機率。(依據 Johansen 等以六支樣品分送給七個實驗室分析的研究文獻顯示：實驗室間的偏差範圍約為相對於平均值的 11 %)

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) Johansen, N. G. & Ettore, L. S. “Retention Index Values of Hydrocarbons on Open Tubular Columns Coated with Methyl Silicone Liquid Phases”, *Chromatographia*, Vol. 5, #10, Oct 1982..
- (三) Schubert, A. J. & Johansen, N. G. “Cooperative Study to Evaluate a Standard Test Method for the Speciation of Gasolines by Capillary Gas Chromatography”, SAE PAPER 930144.

- (四) ASTM D5134 - 98, Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas Through n - Nonane by Capillary Gas Chromatography, 2000.
- (五) 美國材料試驗協會標準方法草案：“The Determination of Individual Components In Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography”, Proposed Draft No.1, February, 2001.
- (六) ASTM D1319 - 99, Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption, 2000.
- (七) ASTM D6293 - 98, Standard Test Method for Oxygenates and Paraffin, Olefin, Naphthene, Aromatic (O - PONA) Hydrocarbon Types in Low - Olefin Spark Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography, 2000.
- (八) ASTM D6296 - 98, Standard Test Method for Total Olefins in Spark - ignition Engine Fuels by Multi - dimentional Gas Chromatography, 2000.
- (九) ASTM D4057 - 95, Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products, 2000.

註 2：廢棄樣品處理

本分析方法所用試藥、汽油及混合標準品等均為極易燃燒、且吸入或嚥食有毒害，甚至致命的有害化學品，分析後樣品及標準品不可隨意丟棄，須集中後依油脂類廢液處理原則處理。

儀器自動注射分析完的樣品，不可連瓶帶油直接丟棄，必須在抽風櫃內將玻璃瓶內剩餘的樣品倒入廢油收集桶，並讓玻璃瓶在抽風櫃儘量抽除油氣，再依實驗室廢棄物管理辦法分類處理。

表一 氣相層析儀參考操作條件

Column	HP - 1 cross - linked methyl siloxane capillary column (100 m * 0.25 mm ID * 0.5 μ m film)
Oven Temperature	Initial Temp. : 5 °C (10 min.) Rate 1 : 5 °C / min. Final Temp 1 : 50 °C (50 min.) Rate 2 : 1.5°C / min. Final Temp 2 : 190 °C (5 min.)
Split Inlet	Injector temperature : 230 ~ 270 °C Constant pressure : 40 ~ 45 psi Split ratio : 100 : 1 ~ 300 : 1 Column flow : 1.7 ~ 2.0 mL / min. Linear velocity : 24 ~ 26 cm / sec. Inject volume : 0.1 ~ 0.3 μ L
FID Detector	FID temperature : 250 ~ 300 °C FID Hydrogen flow : 30 mL / min. FID Air flow : 300 mL / min. Make - up gas : N ₂ 30 mL / min.

表二 不同碳氫組成之 FID 理論相對感應因子

碳數	飽和烷烴	不飽和烷烴	飽和環烷烴	不飽和環烷烴	芳香烴
1	1.1207	-	-	-	-
2	1.0503	-	-	-	-
3	1.0268	0.9799	-	-	-
4	1.0151	0.9799	-	-	-
5	1.0080	0.9799	0.9799	0.9517	-
6	1.0034	0.9799	0.9799	0.9564	0.9095
7	1.0000	0.9799	0.9799	0.9598	0.9195
8	0.9975	0.9799	0.9799	0.9623	0.9721
9	0.9955	0.9799	0.9799	0.9642	0.9329
10	0.9940	0.9799	0.9799	0.9658	0.9376
11	0.9927	0.9799	0.9799	0.9671	0.9416
12	0.9916	0.9799	0.9799	0.9681	0.9447
13	0.9907	0.9799	0.9799	0.9690	0.9474
14	0.9900	0.9799	0.9799	-	-
15	0.9900	0.9799	0.9799	-	-