

汽油中苯及芳香烴檢測方法—雙填充式管柱氣相層析法

中華民國 93 年 10 月 11 日環署檢字第 0930073904A 號公告

自中華民國 94 年 1 月 15 日起實施

NIEA A727.71B

一、方法概要

將汽油樣品經由氣相層析儀的注射器，注入分離管柱中，在載氣的沖提下分離出苯、甲苯、C₈ 芳香烴、C₉ 和較 C₉ 重的芳香烴，以熱導偵測器 (TCD) 或火焰離子化偵測器 (FID) 檢測。偵測器依時間感應出苯、甲苯、C₈ 芳香烴和九個碳以上的芳香烴的尖峰，由積分出尖峰面積，再配合分析標準品建立之校正感應係數即可算出各芳香烴的體積百分比。

二、適用範圍

本方法適用於分析汽油中芳香烴體積百分比範圍如下：苯 0.1 至 5 %，甲苯 1 至 20 %，C₈ 芳香烴 3 至 25 %，九個碳以上的芳香烴 5 至 30 %，及總芳香烴 10 至 80 %。含甲基第三丁基醚 (MTBE)、雙異丙基醚 (DIPE)、第三戊基甲基醚 (TAME) 之汽油亦適用本分析方法。

三、干擾

經測試汽油中存在之含氧成分甲基第三丁基醚 (MTBE)、雙異丙基醚 (DIPE)、第三戊基甲基醚 (TAME) 不會干擾分析，含乙醇之汽油會干擾苯之分析，含其它醚類及醇類成分之汽油是否適用本方法尚未確定。而樣品中若含重非芳香烴 (例如裂解汽油中 C₁₁、C₁₂ 以上之烯烴)，將干擾到 C₉ 以上芳香烴的偵測，這種干擾可以兩種不同閥切換條件分別分析，第一次條件針對苯、甲苯、C₈ 芳香烴分析，第二次條件再針對 C₉ 以上芳香烴分析，若重非芳香烴的尖峰在第二種閥切換條件時能回到基準線，則樣品中 C₉ 以上的芳香烴成分可在第二次的分析中測得；若非芳香烴的尖峰在閥切換時仍未能回到基準線，則本方法無法測得樣品中 C₉ 以上芳香烴正確的含量。

四、設備及材料

(一) 氣相層析儀：須具八孔閥 (或十一孔閥亦可) 連接極性與非極性雙管柱及雙檢測器系統。(熱導偵測器或火焰離子化偵測器均可，但使用填充式管柱時，當閥轉動會造成氣體流量瞬間變化很大，可能會使火焰離子化偵測器熄火。)

- (二) 自動注射器：取 2.0 μL 樣品量之精密度須達連續七次分析 1 % 苯峰面積之相對標準差小於 1.0 %。
- (三) 偵測器：本分析方法使用之偵測器在 2.0 μL 的樣品注射量下，須可檢出 0.1 % 的苯信號峰，且其峰面積精密度需符合：七次自動注射分析之相對標準差小於 2.0 %。而且分析系統之線性範圍需適合苯含量 0.1 至 5 %，甲苯含量 1 至 20 %， C_8 芳香烴含量 3 至 25 %，及九個碳以上的芳香烴含量 5 至 30 % 之分析。
- (四) 分離管柱：極性與非極性管柱組合如表一，或其它可達分離目的之管柱組合亦可。管柱與八孔閥連接的流動模式如圖一，或管柱與十一孔直線閥連接的載氣流動模式如圖二。
- (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) 壓縮空氣：壓力 5 ~ 8 kg / cm^2 ，閥轉動氣體。
- (八) 100 mL 量瓶。
- (九) 樣品瓶：自動注射器用玻璃瓶。

五、試劑

- (一) 氦氣：99.99 % 純度，氣相層析用載氣。
- (二) 氫氣：純度 99.9 % 以上，FID 用。
- (三) 空氣：零級空氣或除水之無油式壓縮空氣，FID 用。
- (四) 管柱 A 填充料：30 % OV - 275 on Chromosorb PAW, 60 - 80 mesh 或同級品。
- (五) 管柱 B 填充料：25 % SE - 30 或 OV - 101 on Chromosorb PAW, 60 - 80 mesh 或同級品。
- (六) 異辛烷 (2, 2, 4 - Trimethylpentane)：純度 99 % 以上。(註 1)
- (七) 苯 (Benzene)：純度 99 % 以上。(註 1)
- (八) 甲苯 (Toluene)：純度 99 % 以上。(註 1)
- (九) 混合二甲苯 (Xylenes)：包含乙基苯。(註 1)
- (十) 正丁基苯 (n - Butylbenzene)：純度 99 % 以上。(註 1)

- (十一) 參考油樣 (QC 查核樣品): 有實驗室比對平均值的 ASTM 分析比對汽油, 須以玻璃瓶密封冷藏於冰箱 (冷藏溫度 $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$), 若發現標準品試藥受汙染, 或參考油樣變質, 應即停止使用。
(註 1)

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冷藏於冰箱 (冷藏溫度 $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$), 並於採樣日起三個月內完成分析。

七、步驟

(一) 標準品配製

標準品配製方法是採用稱重方式混合各標準品, 再用 $60 / 60^{\circ}\text{F}$ 下的密度換算成體積百分比, $60 / 60^{\circ}\text{F}$ 下的密度苯為 0.8845, 甲苯為 0.8719, 混合二甲苯平均為 0.8727, 正丁基苯為 0.8646。稱量時是以 100 mL 量瓶由揮發度最低的正丁基苯稱起, 再依次稱量二甲苯、甲苯、苯, 最後以異辛烷稀釋到 100 mL, 混合均勻之標準品溶液再以自動注射器用玻璃瓶分裝密封 (每瓶約 1 mL), 密封後於各瓶上標示配製批號及溶液高度 (以供存放後再取出使用時判斷溶液是否有密封不良之虞), 並記錄標準品溶液之配製日期、保存期限、溶液名稱、成分濃度、與配製者, 再存放冰箱中。檢量用標準溶液中各成分濃度以儘量接近樣品之成分濃度為原則。汽油中芳香烴濃度範圍, 苯約 1.0 %、甲苯約 10 %、混合二甲苯約 10 ~ 15 %、 C_9 芳香烴 (正丁基苯) 約 15 %, 可參考配製校正標準品。

(二) 儀器校正程序

1. 偵測器靈敏度測試: 分析 0.1 % 的苯溶在異辛烷中之標準溶液, 要能明顯檢出苯的尖峰, 且七次分析峰面積之相對標準差須小於 $\pm 2.0\%$ 。
2. 偵測器線性測試: 由異辛烷溶劑空白分析, 及五支以上各成分濃度平均分佈在: 苯 0.1 至 5 %、甲苯 1 至 20 %、混合二甲苯 3 至 25 %、及正丁基苯 5 至 30 % 濃度範圍的混合標準品溶液, 測定含空白分析至少六個點之濃度與尖峰面積的線性相關係數 R 需達 0.995 以上。
3. 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。

4. 儀器校正頻率：至少每半年一次及系統異動後。

(三) 樣品處理

汽油樣品含 C₄、C₅ 等高揮發性成分，送到實驗室的樣品須冷藏至低溫狀態才能在上下搖動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。

(四) 分析步驟

1. 設定操作參考條件如表二，此時先不要開偵測器，待測試系統無漏氣後，才開偵測器，等偵測器信號的基準線平穩後，再進行分析。
2. 注射 2.0 μL 的混合標準品，在閥門為正向的時候，觀察其層析圖（如圖三），在苯出現的前六秒，稱為 T1。
3. 再分析混合標準品，於 T1 時將閥門反向，當鄰位 - 二甲苯（o-Xylene）的尖峰回到基準線的時間定為 T2，此時轉動閥門為正向可將 C₉ 以上芳香烴一起倒吹出來。圖四為混合標準品層析圖。
4. 測量苯、甲苯、C₈ 芳香烴和 C₉ 以上芳香烴尖峰的面積，依下列方程式計算每一成分或每一群的感應係數：

$$F_i = C_i / A_i$$

F_i：每一成分或每一群的感應係數。

C_i：標準品中芳香烴成分的濃度（體積百分比）。

A_i：各芳香烴成分尖峰的面積。

5. 使用以上的步驟，注入和混合標準品相同的樣品量（2.0 μL），得到的汽油樣品層析圖如圖五。
6. 包含重非芳香烴的樣品（例如含 C₁₁、C₁₂ 以上之烯烴的裂解汽油），將干擾到 C₉ 以上芳香烴的檢測，這種現象可由在 T1 時非芳香烴尖峰未回到基準線看到，故對於 C₉ 以上芳香烴的組成，須另決定 T1a 和 T2a，再作第二次分析，以測出 C₉ 以上芳香烴的含量。

在閥門正向位置時，注射 2.0 μL 混合標準品，以混合二甲

苯開始沖提出的時間減去 6 秒，即是 T1a。在 T1a 的時候，轉動閥門為反向，當鄰位 - 二甲苯尖峰回到基準線時，轉動閥門為正向，此時為 T2a，如圖六、圖七。

若含較重非芳香烴的尖峰在 T1a 時能回到基準線，則樣品中 C₉ 以上的芳香烴成分可在第二次的分析中測得；若非芳香烴的尖峰在 T1a 時仍未能回到接近基準線，則本方法無法測得樣品中 C₉ 以上芳香烴正確的含量。故為正確測定 C₉ 以上芳香烴含量，針對含重非芳香烴或裂解汽油之樣品分析均須以 T1 / T2 及 T1a / T2a 兩條件分析之。

八、結果處理

由第一次分析苯、甲苯、C₈ 芳香烴的尖峰積分面積和第二次分析 C₉ 以上芳香烴的尖峰積分面積，運用下列式子算出各成分的體積百分比，總芳香烴濃度為苯、甲苯、C₈ 芳香烴和 C₉ 以上芳香烴濃度的和。苯含量報告至小數點以下二位（0.01 %），其餘及總芳香烴含量報告至小數點以下一位（0.1 %）。

$$C_{gi} = F_i * A_{gi}$$

F_i：每一成分或每一群的感應係數。

A_{gi}：樣品各芳香烴成分尖峰的積分面積。

C_{gi}：樣品芳香烴成分的濃度（體積百分比）。

九、品質管制

- (一) 儀器校正頻率：至少每半年一次及系統異動後。
- (二) 空白樣品分析：樣品分析時，須先進行空白樣品分析，每批次（註 2）或至少每二十個樣品須執行空白樣品分析。
- (三) 感應係數建立：每批次分析前或定期以儘量接近樣品成分濃度的標準品溶液建立感應係數。檢查以 T1 / T2 和 T1a / T2a 兩條件分別建立之 C₈ 芳香烴係數相對偏差 R 是否在合理偏差範圍（小於 3 %）。

$$R = \frac{|X_2 - X_1|}{1/2(X_1 + X_2)} \times 100\% \leq 3\%$$

- (四) 感應係數確認：以另一不同來源之試藥配製的混合標準品（或參考油樣）查核感應係數，分析值相對於配製濃度之回收率須介於

95 % ~ 105 %。

- (五) 查核樣品分析：每批次（註 2）或至少每二十個樣品須分析查核樣品（即參考油樣：QC 查核樣品），查核樣品分析回收率管制範圍為 ± 5 %。
- (六) 繪製查核樣品分析回收率管制圖，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。
- (七) 重複樣品分析：每批次（註 2）或至少每二十個樣品須執行重複樣品分析。
- (八) 檢量線查核分析：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。

十、精密度及準確度

單一實驗室以 ASTM 比對汽油進行六次重複分析（不同天分析），得精密度以兩倍相對標準差表示，準確度以相較於 ASTM 比對平均值之回收率表示結果如下：

成 份	精密度	準確度
苯	2.1 %	100.2 %
甲苯	1.2 %	98.7 %
C ₈ 芳香烴	1.1 %	97.1 %
C ₉ 以上芳香烴	1.6 %	100.0 %
總芳香烴	1.2 %	98.7 %

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) ASTM D4420 - 94, Standard Test Method for Determination of Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography, 1999。
- (三) ASTM D5580 - 00, 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, 2000。

(四) ASTM D4057 - 95, Practice for Manual Sampling of Petroleum, and Petroleum Products, 1999。

註 1：廢棄樣品處理

本分析方法所用苯、甲苯、二甲苯、正丁基苯、及異辛烷試藥，和汽油樣品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。

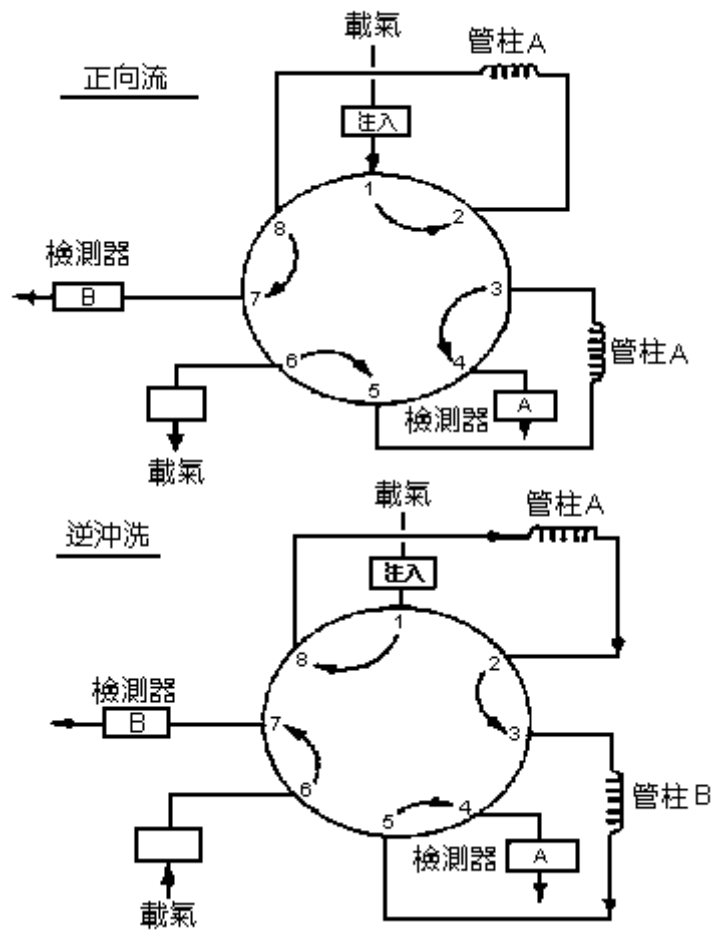
註 2：該批次樣品數超過 20 個樣品，須每 20 個樣品需同時進行一個空白樣品分析、查核樣品分析及重複樣品分析。

表一 分離管柱參考條件

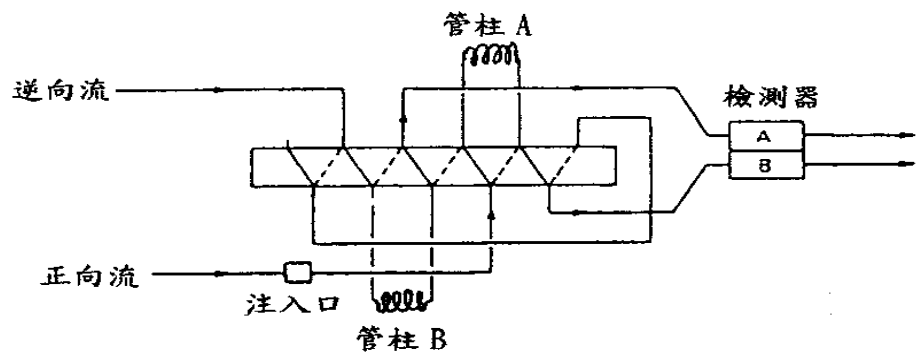
分離管柱	管柱 A	管柱 B
液相	30 至 33% OV-275	25% SE-30 或 OV-101
管柱長度, m	3	3 (依分離需要可酌加長度)
管柱內徑, mm	1.8	1.8
管柱外徑, mm	3.2	3.2
固体支撐	Chromosorb PAW	Chromosorb PAW
網目 (Mesh)	60-80	60-80

表二 GC / TCD 操作參考條件：

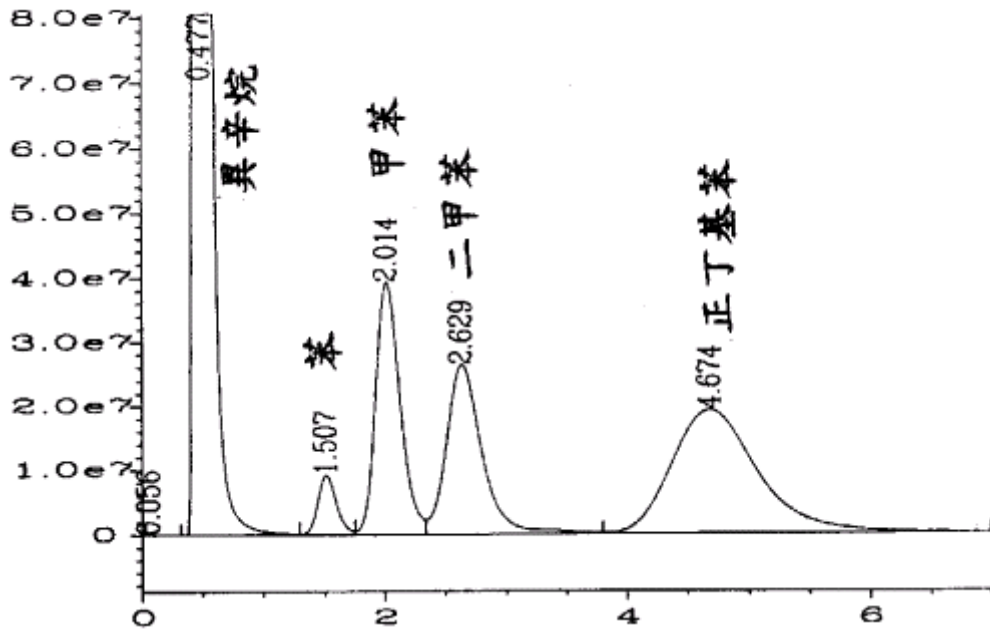
Carrier gas	Helium
Carrier gas flow rate	60 mL/min.
Detector A	TCD
Detector B	TCD
TCD Reference gas flow	40 mL/min.
Detector temperature	220 °C
Injection port temperature	220 °C
Column oven temperature	135 °C
Sample size	2 至 3 μ L



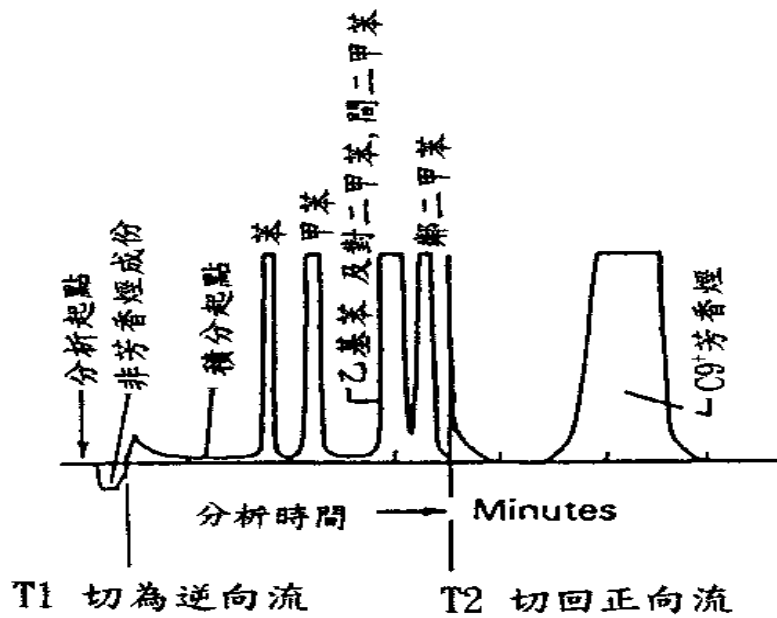
圖一 極性管柱 A 與非極性管柱 B 與八孔閥連接的載氣流動模式



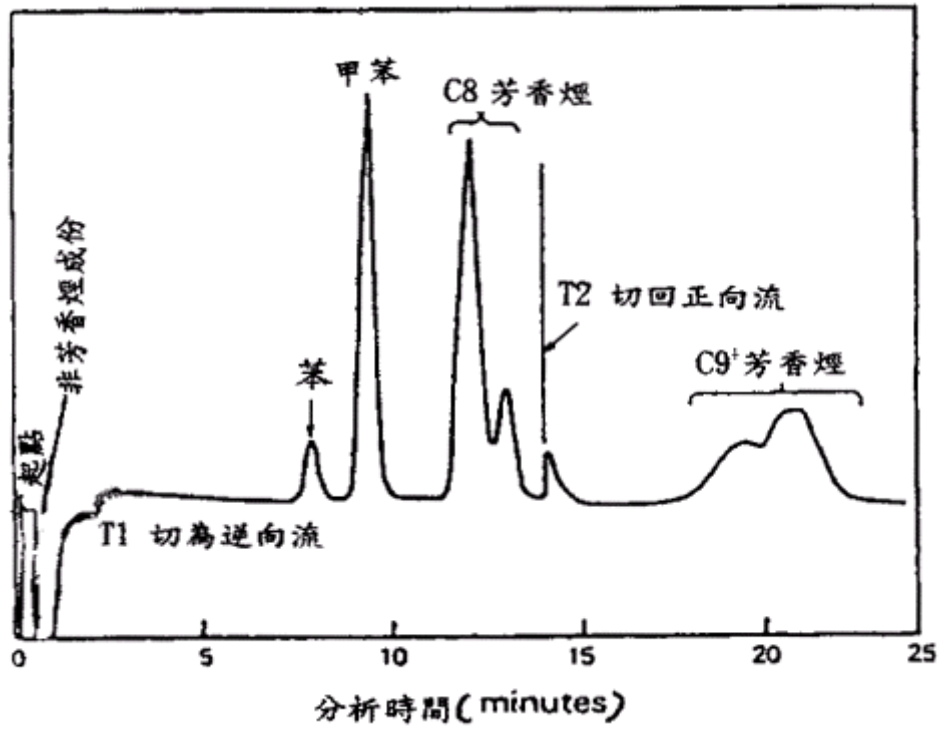
圖二 極性管柱 A 與非極性管柱 B 與十一孔直線閥連接的載氣流動模式



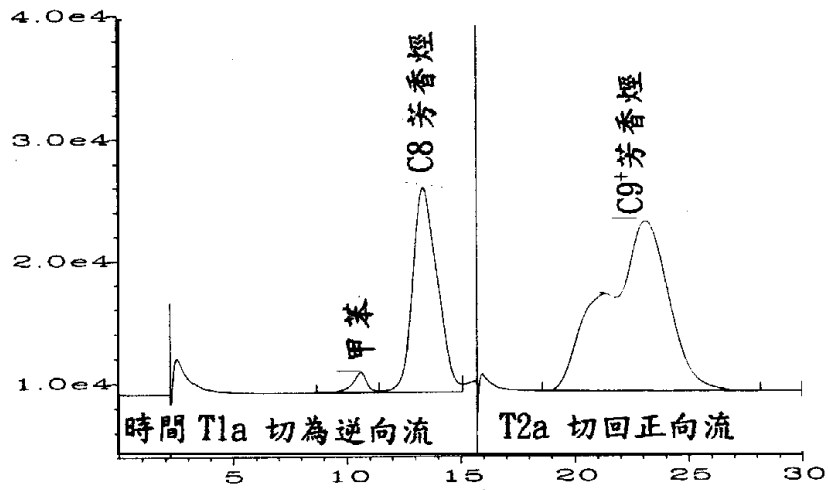
圖三 閥門正向 0V - 275 之混合標準品分析層析圖



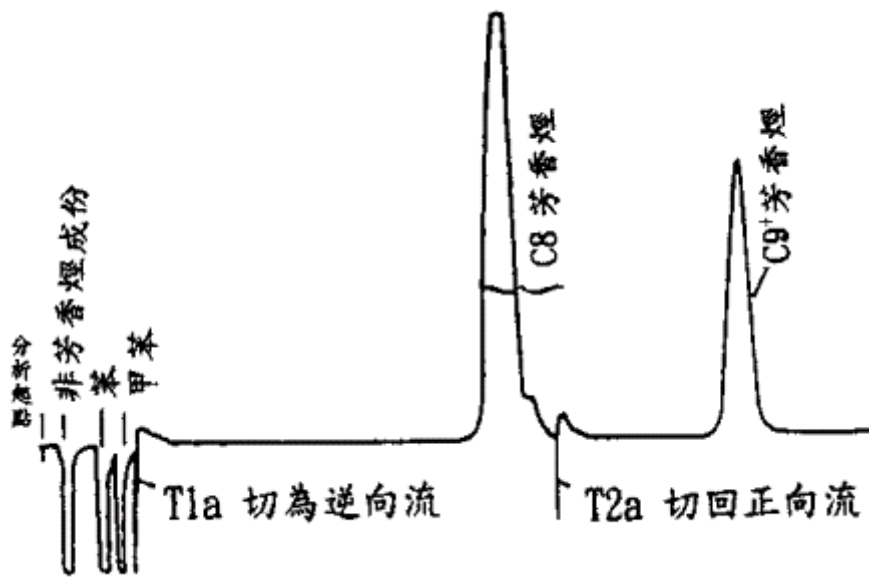
圖四 T1 / T2 時閥門轉動之混合標準品分析層析圖



圖五 T1 / T2 時閥門轉動之汽油樣品分析層析圖



圖六 二次分析時 T1a / T2a 閥門轉動測得的標準品層析圖



圖七 二次分析時 T1a / T2a 閥門轉動測得的汽油層析圖