

汽油中苯及芳香烴檢測方法—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 0930053543 號公告
自中華民國 93 年 10 月 15 日起實施
NIEA A729.71C

一、方法概要

本方法是將含定量內標準品（如 2-己酮）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 C₉ 與較輕之非芳香烴化合物從前置管柱流出，可用熱導偵測器（TCD）偵測，當苯沖出前，轉換管柱切換閥，使分析物由極性管柱（TCEP）逆洗流入非極性之毛細管柱（Wall-coated open tubular, WCOT 註 1）來進行分離，苯、甲苯與內標準品將依沸點的順序流出，並且被火燄離子化偵測器（FID）所測得，於內標準品流出後，立即轉動管柱切換閥使流經非極性 WCOT 管柱載流氣體反轉，以逆洗於管柱殘留物（C₈ 和較重的芳香烴與 C₁₀ 和較重的非芳香烴）至火燄離子化偵測器。

重複分析第二次以使 C₁₂ 和較輕的非芳香烴，苯及甲苯從極性前置管柱 TCEP 流出管柱外，熱導偵測器可用於檢測此分離，在乙苯流出之前立即逆洗前置管柱 TCEP，並將殘餘的芳香烴部分導入非極性 WCOT 管柱，內標準品與 C₈ 芳香烴成份將依沸點的順序流出，並且被火燄離子化偵測器所測得。在鄰-二甲苯流出後，立即轉動管柱切換閥使流經非極性 WCOT 管柱氣流反轉，以逆洗管柱的殘留物（C₉ 和較重的芳香烴）至火燄離子化偵測器。

從第一次分析中測量並記錄苯、甲苯及內標準品之波峰面積，而第二次分析中測量並記錄乙苯、對/間-二甲苯、鄰-二甲苯、C₉ 和較重的芳香烴及內標準品之波峰面積。此方法中所使用之火燄離子化偵測器之感度正比於各成份之濃度，因此由各成分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苯、甲苯、乙苯、二甲苯、C₉ 以上芳香烴及總芳香烴。而所檢測各組成分的偵測濃度分別為：苯 0.1-5 vol.%，甲苯 1-15 vol.%，個別的 C₈ 芳香烴 0.5-10 vol.%，C₉ 以上芳香烴總

量為 5-30 vol.%，總芳香烴則為 10-80 vol.%。結果報告可以重量或體積表達至 0.01%。

三、干擾

- (一) 汽油成品中芳香烴類能有效分析而不受其它碳氫化合物之干擾。沸點高於正十二烷的非芳香烴碳氫化合物將可能干擾 C₉ 以上芳香烴之測定，對於 C₈ 芳香烴而言，對-二甲苯與間-二甲苯會同時流出，而鄰-二甲苯與乙苯則可分開來。至於 C₉ 以上芳香烴則以單獨一群來測定。
- (二) 有一些常見的醇類和醚類被加入汽油中以降低一氧化碳排放量並提高辛烷值，此類情況並不會干擾本檢測方法。醚類如甲基第三丁基醚 (MTBE)、乙基第三丁基醚 (ETBE)、第三戊基甲基醚 (TAME) 及二異丙醚 (DIPE) 都曾被發現與非芳香烴碳氫化合物一起從前置管柱流出，包括甲醇與乙醇在內的其它含氧化合物則會在苯和芳香族碳氫化合物之前流出，1-甲基環戊烯也曾被發現從前置管柱流出至逸氣口而不會干擾到苯。

四、設備與材料

本方法使用之氣相層析系統包括：

- (一) 氣相層析儀 (GC)：參考圖一的系統圖解。任何具有表一操作功能的氣相層析儀，並且須具有相當於圖一所示的管柱切換器和逆洗系統。當管柱前端壓力及流量低時，其載流氣體流量控制器須能作精密控制。
- (二) 樣品導入系統，且能導入代表性樣品進入氣相層析儀入口。可以使用微升注射器或自動取樣注射器。
 1. 注入系統 (分流型)：為了符合管柱最適效率及偵測器之線性要求，必須使用分流注射方式，以保持實際層析樣品量在所需要之限制範圍內。
 2. 有些氣相層析儀配備有管端注入器，並有可以注射微升以下樣品量之

自動取樣注射器；如其管柱分離效率與偵測器之線性範圍均與分流注射式進樣的層析系統相當，則該系統亦可採用。

(三) 偵測器：火燄離子化偵測器（偵測器 A）可用於定量從 WCOT 管柱流出之組成分。用作偵測器 A 之火燄離子化偵測器必須要有足夠的靈敏度和穩定度可以偵測至 0.01 Vol.% 的芳香烴化合物。特別推荐可將熱導偵測器（偵測器 B）置放於極性前置管柱出口上。這可使管柱切換閥的逆洗（Backflush）與原始設定（Reset）時間決定更容易，也有助於極性前置管柱 TCEP 分離之偵測。

(四) 管柱切換閥：逆洗閥置放於氣相層析儀烘箱中能執行第七（二）節所敘述及如圖一所示之功能。此閥須為低容積設計，且不會影響層析分離能力。

1. 本實驗建議使用 1.6 mm 外徑管件具 10 向之切換閥門。相對的，如果使用 0.32 mm 或更小內徑之管柱，必須使用具有 0.8 mm 外徑管件之閥門。
2. 有些氣相層析儀配備有可將閥門置入的輔助烘箱。在此狀況下，閥門可以維持比極性及非極性管柱較高的溫度以防止樣品凝結以及分析物波峰變寬。此時管柱可置入主烘箱中並調節溫度，以得最佳之芳香烴解析度。
3. 建議使用閥的自動切換器，以確保切換時間之再現性。

(五) 數據取得系統：

1. 建議使用具有提供繪圖之實際時間及以數字表達層析數據的積分器或電腦軟體，波峰面積和滯留時間可以電腦或電子積分儀測定。
2. 建議能夠執行多階內部標準型檢量線，同時要能夠算出每一組數據之相關係數（ r ）與線性方程式。

(六) 管柱：須使用兩支管柱

1. 極性前置管柱，用於從同一沸點範圍之非芳香烴中預先分離芳香烴化合物。任何具有相當於下列所述之 TCEP 管柱或更好的層析效率及選擇性的管柱皆可使用。

(1) 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，此管柱將能獲得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 管柱或更好的層析效率及選擇性的管柱皆可使用。

(1) WCOT 甲基矽脂酮 (Methyl silicone) 管柱，30 m 長，內徑 0.53 mm 的熔融二氧化矽 WCOT 填充管柱，帶有 5 μm 塗佈交鏈矽氧甲烷。

(七) 氣體：

1. 載流氣體：純度為 99.95 vol.% 以上的氫氣。需純化以移除微量的氧氣。
2. 氫氣：純度為 99.95 vol.% 以上的氫氣，用於點燃火燄離子化偵測器。
3. 空氣：純度為 99.95 vol.% 以上的空氣，用於點燃火燄離子化偵測器。
4. 氮氣：用於開啟或關閉管柱切換閥，此氣體之使用與否將視管柱切換閥之設計而定。

五、試劑

(一) 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。攝入或吸入高濃度時對身體有害。

(二) 2,2,4-三甲基戊烷 (異辛烷)：在製備標準混合液之試藥級溶劑。異辛烷為可燃性物質，攝入或吸入高濃度時對身體有害或致命。

(四) 檢量及鑑定用標準品：需要分析之全部成分標準品及內標準品。標準品用於決定滯留時間 (定性) 及建立檢量線 (定量)，這些標準品須為已知純度且不含被檢出的其它雜質。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. 苯 (Benzene)：檢測標準品，純度大於 99.9% 之試藥級標準品。

2. 甲苯 (Toluene)：檢測標準品，純度大於 99.9% 之試藥級標準品。
3. 乙苯 (Ethylbenzene)：檢測標準品，純度大於 99.9% 之試藥級標準品。
4. 對/間-二甲苯 (p/m-Xylene)：檢測標準品，純度大於 99.9% 之試藥級標準品。
5. 鄰-二甲苯 (o-Xylene)：檢測標準品，純度大於 99.9% 之試藥級標準品。
6. 1,2,4-三甲基苯 (1,2,4-Trimethylbenzene)：檢測標準品，純度大於 99.9% 之試藥級標準品。
7. 2-己酮 (2-Hexanone)：內標準品，純度大於 99.9% 之試藥級標準品。

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取樣。採樣後應立即冷藏於冰箱中 (溫度 0~5 °C)，並於採樣日起三個月內完成分析。
- (二) 必須採取適當步驟，以減少較輕之碳氫化合物從欲分析的汽油樣品中逸失。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) 管柱的製備

1. TCEP 管柱填充料：

- (1) 任何製備方法，只要能有效分離汽油樣品中相同沸點範圍之非芳香烴化合物與芳香烴化合物的管柱皆可使用。建議使用商業化管柱，如欲自行填充管柱可依下列程序製備。

- (2) 將 10 克的 TCEP 完全溶解於 100 mL 二氯甲烷中，其次將 40 克的 80/100 mesh Chromosorb P (AW) 加入於 TCEP 溶液中，在抽風櫃內將此混合物儘速移入乾燥皿中，但不要從容器的內壁括取任何填充材料殘留物。持續不斷攪拌此填充材料直至溶劑蒸乾為止，此管柱填充材料即可用於製備 TCEP 管柱。

2. 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 克的填充材料於管中，並輕輕振動以使管柱內的填充材料填實。如果使用銀線來保持管柱內之填充材料，則須在管柱的頂端留 6.0 mm 的空間。
- (3) WCOT 甲基矽脂酮管柱：建議直接自製造廠商購買合適的毛細管柱。

(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 TCEP 與 WCOT 管柱至切換閥（圖一）。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. 最初操作條件：調整層析操作條件如表一所列，但不開啟偵測器，檢查系統是否漏氣，再進行下一步動作。
 - (1) 若使用其它的極性或非極性管柱，或其它直徑更小之毛細管柱，或不同厚度之 WCOT 毛細管柱，或兩者都用到，則須調整其它最適流量或溫度。
 - (2) 表一所述的條件可應用於上述所敘述之管柱操作，但如果使用不同薄膜厚度之 WCOT 毛細管柱，則所選擇之分析條件，必須能夠有效分離內標準品與甲苯（第一次分析）；並且能從二甲苯分離出乙苯（第二次分析）。

3. 載流氣體流量之調整

- (1) 當閥門處在原始設定位置或正向流動位置時，於前置管柱出口端（或偵測器 B）接上流量測定器，調整毛細管柱注射口的氣壓，使管柱流量為 10.0 mL/min，可使用皂泡式流量器確定流量。
 - (2) 將流量測定器接到分流注入器氣體出口，並調整流量控制器使分流氣體流量為 100 mL/min，並再次檢查管柱逸出口流量，必要時調整之，此分配比應約為 11：1。
 - (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）所述，當閥切換時流量變化須最小。
 - (4) 將閥轉到原始設定位置，並調整輔助流量控制器使偵測器 A 出口流量為 10.0 mL/min。
4. 偵測器的裝設：依照個別的儀器型式，調整火燄離子化偵測器所需之氫氣、空氣及補償氣體流量後，點燃火燄。如果當轉換閥門為原始設定位置時，是使用熱導偵測器（偵測器 B）來偵測逸氣口之流出物，則設定參考之流量，並打開偵測器之迴路。

5. 閥門之逆洗及原始設定時間

- (1) 閥門逆洗及原始設定時間將隨每一種管柱系統而異，須由下列敘述決定之。積分開始時間或電腦系統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，此情況是在前置管柱逸氣口裝設熱導偵測器（偵測器 B），如果沒有使用偵測器，則適當之逆洗時間 T_1 及 T_2 ，必須由實驗獲得。此外，如果逆洗時間 T_1 及 T_2 ，無法正確設定（太慢切換），則可能會有部份苯與乙苯由逸氣口被排除。
- (2) 調整閥門至原始設定位置（正向流），並且注入 1.0 μL 在異辛烷中各約含 5% 的苯、乙苯、鄰-二甲苯及 2-己酮之混合液，此混合液係用於測試閥門之設定時間，因此不需知道其正確之濃度，檢量線標準品亦可拿來測定。以偵測器 B 測定苯和乙苯開始流出的時間作為滯留時間，以秒計算，由滯留時間減去 6 秒後，則分別當作苯及乙苯之逆洗時間（ T_1 及 T_2 ）， T_1 及 T_2 的正確時間是苯及乙苯即將自前置管柱 TCEP 流出前之時間。圖 2 是檢量線標準溶液依上述步驟由極性前置管柱流出之層析圖範例。圖中標示出逆洗的時間， T_1 及 T_2 ，逆洗的時間， T_1 及 T_2 在每一個層析系統

中必須達最適化狀態。

- (3) 再注射檢量線標準溶液，並將閥門切換到時間 T_1 逆洗。當 2-己酮內標準品的波峰回到基線時，將閥門轉到原始設定位置。此時間稱為 T_3 。
- (4) 再注入檢量線標準溶液並在 T_2 時間逆洗，當鄰-二甲苯的波峰回到基線時，將閥門轉到原始設定位置。此時間稱為 T_4 。

6. 檢驗極性前置管柱之選擇性

- (1) 當沒有非芳香烴干擾時，極性前置管柱的選擇性係決定於 C_9 及較重芳香烴的準確測定。當逆洗時間 T_2 調整好後，於第二次分析選擇性時，必須能確認全部 C_{12} 和較輕的非芳香族碳氫化合物可從極性前置管柱逸氣口排出，而較重的芳香烴則滯留，下述實驗可檢驗前置管柱的性能。

① 於 2,2,4-三甲基戊烷（異辛烷）中加入約 1.5% 的正十二烷標準品。正十二烷係用於代表汽油中高沸點之非芳香族碳氫化合物。以上述所指定之層析條件下注入 1.0 μL 之正十二烷溶液，同時在時間 T_2 （逆洗）及時間 T_4 （原始設定）啟動閥門，記錄從火燄離子化偵測器（偵測器 A）及熱導偵測器（偵測器 B）傳來的信號，確認在逆洗時間 T_2 之前，正十二烷已完全從極性前置管柱流出。當以熱導偵測器（偵測器 B）為偵測器時，正十二烷的波峰應該於逆洗時間 T_2 之前回到基線，否則部份正十二烷將會被逆洗到非極性 WCOT 管柱中，並將會於閥門原始設定時間 T_4 之後，被火燄離子化偵測器偵測到。假若沒有熱導偵測器可裝置於前置管柱逸氣口，由火燄離子化偵測器所獲得之層析圖，亦可用來確認全部的正十二烷也已全部由逸氣口排出。換言之，原始設定時間 T_4 之後，層析圖上不應有任何明顯之正十二烷感度出現。

② 如果火燄離子化偵測器（偵測器 A）或熱導偵測器（偵測器 B）偵測到正十二烷並沒有完全由前置管柱逸出排出，則需再次檢查儀器設定參數與閥門逆洗時間或者更換極性前置管柱。如果閥門被放置在分離的等溫加熱區裡面，則須較高的溫度以避免少量的正十二烷被吸附於轉子（Rotor）或輸送管（Transfer tubing）表面。

（三）檢量線

1. 檢量線標準品製備：

參照 ASTM D4307 將欲量測之苯、甲苯、乙苯、鄰-二甲苯及 1,2,4-三甲基苯等依重量配製成檢量標準品，鄰-二甲苯用於代表二甲苯，而 1,2,4-三甲基苯則用於代表 C₉ 和較重的芳香烴。每一種芳香烴成分，至少需五種濃度點，並且需確認每一種芳香烴成分皆在定量範圍內。苯濃度：可為 0.1、0.5、1.0、2.0 和 5.0 vol.%。甲苯濃度：可為 1.0、2.5、5.0、10.0 和 15.0 vol.%。而乙苯、鄰-二甲苯及 1,2,4-三甲基苯的濃度可為：0.5、1.0、2.5、5.0 和 10.0 vol.%。表 2 所列之相對密度將用於計算各階 vol.% 濃度所需加入的芳香烴成分之適當質量。混合二甲苯（對/間-二甲苯）的密度係基於對-二甲苯與間-二甲苯為 1:3 之比例。而 C₉ 和較重的芳香烴係基於 30 種 C₉ 至 C₁₀ 芳香烴的平均相對密度之值。

2. 製備標準品前，先以毛細管柱 GC 測定芳香烴之純度，並將發現的不純物加以修正，即標準品純度至少要有 99.9% 以上。

3. 使用吸管、滴管或注射器，將固定容積之芳香烴成分移入 100 mL 量瓶或 100 mL 附蓋有隔片的小瓶，以製備標準溶液，加蓋記錄量瓶或小瓶的空重至 0.1 mg。把蓋子拿開並由揮發性最小的 1,2,4-三甲基苯開始將芳香烴成分小心加入量瓶或小瓶中，蓋上量瓶並記錄所加入之芳香烴成分的淨重 (W_i) 至 0.1 mg，重複作每一芳香烴成份的添加與稱重，添加芳香烴的總量不可超過 50 vol.%，同法加入 10 mL 2-己酮內標準品，並記錄其淨重至 0.1 mg。將每一標準品用無芳香烴之 2,2,4-三甲基戊烷（異辛烷）稀釋至標線，加蓋後的檢量線標準溶液須置於 5°C 以下保存。

4. 檢量線製作：

分析初期使管柱切換閥處於原始設定位置，依管柱切換閥設定步驟將每一檢量線標準混合液各做兩次層析分析。第一次分析時用時間 T₁（逆洗）和 T₃（原始設定）來啟動閥門。第二次分析時用時間 T₂（逆洗）和 T₄（原始設定）以推動閥門。第一次分析是用於分析苯及甲苯之氣相層析，第二次分析則用於分析乙苯、二甲苯（鄰-二甲苯）及 C₉ 和較重的芳香烴（1,2,4-三甲基苯）。

(1) 線性測試：依上述步驟分析各檢量線標準混合液，由第一次分析來測量苯、甲苯及內標準品的波峰面積，由第二次分析

來測量內標準品、乙苯、鄰-二甲苯及 1,2,4-三甲基苯的波峰面積。用下式計算每一個標準品中各成分感度比 (rsp_i) 及質量比 (amt_i)。

$$rsp_i = \frac{A_i}{A_s}$$

式中 A_i =芳香烴成分的面積

A_s =內標準品的面積

$$amt_i = \frac{W_i}{W_s}$$

式中 W_i =芳香烴成分的質量

W_s =內標準品的質量

- ① 設定 Y 軸為感度比 (rsp_i)，x 軸為質量比 (amt_i)。依此建立每一芳香烴成分的檢量曲線，圖三為苯的檢量線。
- ② 每一個芳香烴成分的檢量線相關係數 r 值至少須達 0.995 以上。如果不符合 r 限值，則重新做校正工作，或檢查儀器參數及硬體，表三是一組理想數據 X_i 與 Y_i 的 r^2 的計算例。

(2) 線性最小平方值：每一個芳香烴成分 i 所得之線性最小平方值，符合下式線性方程式：

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

式中，(rsp_i)：芳香烴成分 i 的感度比 (y-軸)

m_i ：芳香烴成分 i 的線性方程式的斜率值

amt_i ：芳香烴成分 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。

- (3) Y-截距測試：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。實際上，這意味著有零波峰面積計算出來的 mass % (w_i) 必定趨近於 0。決定芳香烴成分 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 ：芳香烴組成分 i 的質量百分率

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）

對於苯， w_i 必須小於 0.02 mass%，而對於其它芳香烴， w_i 必須小於 0.2 mass%。如果任何一個 w_i 值超過前述限制，則須重新做校正工作，或檢查儀器參數及硬體。

下列是用圖三中的 y-截距 (b_i) 數據計算芳香烴成分 i (苯)，其 $b_i = 0.0018$ 與 $m_i = 1.41$ 之計算例，當一個典型的樣品大約含有 $W_s = 0.8\text{g}$ (1.0 mL) 的內標準品及大約 $W_g = 6.75$ 克 (9.0 mL) 的汽油樣品。將這些值代入上式可得：

$$w_i = (0.0018/1.41) (0.8 \text{ g}/6.75 \text{ g}) 100\% = 0.01 \text{ mass\%}$$

因為 w_i 是小於 0.02 mass %，y-截距 (b_i) 對於苯有一個可接受的值。以相同的方式，測定其它芳香烴的 w_i 值。

(四) 樣品檢驗

1. 樣品準備：

用有刻度的吸管將 1.0 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，記錄所加入的內標準品淨重至 0.1 mg。打開量瓶或小瓶掀蓋後把 9 mL 汽油樣品注入量瓶中，蓋上瓶蓋後，秤重並記錄其油樣重量 (W_g)，均勻混合之。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，此小瓶用鐵氟龍內襯的隔膜將小瓶封口。如果樣品不立即分析，則應將其存於 0 至 5°C 以下。

2. 層析分析：

使用建立檢量線的技術將含有內標準品之樣品注射入氣相層析儀中，以分流比 11：1，注入 1 μ L 的量分析之，依照前述閥門切換步驟將汽油樣品分析兩次。第一次分析時逆洗與原始設定閥門時間為 T_1 和 T_3 ，第二次分析時逆洗與原始設定閥門時間則為 T_2 和 T_4 。

3. 層析圖判讀：

比較樣品各成分之滯留時間與檢量線分析時所得之滯留時間，以判定芳香烴之相同性。第一次分析是用於分析校正苯及甲苯之氣相層析，第二次分析則用於分析乙苯、間/對-二甲苯、鄰-二甲苯及 C_9 和較重的芳香烴(1,2,4-三甲基苯)。圖四與圖五為樣品層析參考圖。若樣品中含有苯乙烯則在層析圖上會有額外波峰出現。苯乙烯流出管柱正好在鄰-二甲苯之前，兩支波峰只有部份解析分離，因此如需對苯乙烯作定量，則可使用鄰-二甲苯校正曲線來達成。

八、結果處理

(一) 芳香烴成分的質量濃度：

1. 芳香烴成分的質量濃度：

鑑定層析波峰後，由第一次分析測量苯、甲苯及內標準品的波峰面積，及由第二次分析測量內標準品、乙苯、鄰-二甲苯、 C_9 和較重的芳香烴的面積。用最小平方線性方程式中之 y-截距與斜率值，以及用芳香烴成分與內標準品面積的感度比 (rsp_i)，計算汽油樣品中每一個芳香烴成分的質量 (W_i)；

$$W_i = [(rsp_i - b_i) / m_i] W_s = [(A_i / A_s - b_i) / m_i] W_s$$

式中， W_i ：芳香烴成分 i 的質量 (克)

W_s ：加入汽油樣品中之內標準品之質量 (克)

A_i ：芳香烴成分的面積

A_s ：內標準品的面積

2. 獲得每一芳香烴成分的質量百分率 (w_i):

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

式中, W_g : 汽油樣品的重量 (克重)。

3. 報告下述芳香烴成分的質量百分率至 0.01 mass % : 苯、甲苯、乙苯、間/對-二甲苯、鄰-二甲苯、 C_9 和較重的芳香烴。
4. 總芳香烴 mass % 是將所有個別芳香烴成分 i 的 mass% 加起來即可。

(二) 芳香烴成分的體積濃度:

如果需要每一個芳香烴成分 i 的體積濃度, 可依下式計算:

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

V_i =各別芳香烴成分的 Vol.%

D_i =表二所列的每一個芳香烴成分在 15.56°C 時的相對密度。

D_f =該汽油樣品的相對密度。

1. 報告下述各芳香烴成分的體積百分率至最接近的 0.01 vol.%。苯、甲苯、乙苯、間/對-二甲苯、鄰-二甲苯、 C_9 和較重的芳香烴 (單位換算所需的密度來源為表二 C_9 以上芳香烴)。
2. 總芳香烴的總 vol.% 是將所有個別芳香烴成分 i 的 vol.% (V_i) 加起來即可。

九、品質管制

(一) 起始檢量線必須符合七、(三)、4.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 $\pm 5\%$ 內, 才可繼續使用此檢量線, 否則需重新製作檢量線。

(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，須先進行空白分析，每批次（註 2）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，其重複分析須達到第十節重複性的要求，查核樣品之偏差不應小於 5%，總芳香烴應小於 5%，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：本方法以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，用同一套裝置在正常的操作條件之下，使用同一樣品，進行檢驗，其連續試驗結果每二十次僅能有一次超出表四中所規範之值。

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，每二十次僅能有一次超出表五中所規範之值。

(二) 準確度：略。

十一、參考資料

(一) ASTM D5580-02, 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。

(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 4307-99, Practice for Preparation of Liquid Blend for Use as

Analytical Standard，1999。

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 層析操作參數設定

溫度	
注入口 (分流注入器)	200 °C
FID (偵測器 A)	250 °C
TCD (偵測器 B)	200 °C
非極性 WCOT 毛細管柱	
初溫	60 °C (6 min)
升溫速率	2 °C/min
末溫	115 °C (保持此溫度直至全部成份流出)
極性 TCEP 前置管柱 (在逆洗時間 T ₁ 或 T ₂ 前溫度維持一定, 不可超過其最高操作溫度)	60 °C 或與非極性 WCOT 毛細管柱相同 (假如 TCEP/WCOT 管柱是置放於同一烘箱時)
閥門	> 115 °C 或與非極性 WCOT 毛細管柱相同 (假如閥門和 WCOT 管柱是置放於同一烘箱時)
流量與條件	
載流氣體	氮氣
至 TCEP 前置管柱流量(分流注入口)	10 mL/min
至非極性 WCOT 毛細管柱流量 (輔助流量)	10 mL/min
分流逸氣口流量	100 mL/min
偵測器氣體	如需要
分流比	11 : 1
樣品量	1 µL

表二 物理常數

成分	相對密度 (15.56/15.56 °C)
苯	0.8845
甲苯	0.8719
乙苯	0.8717
對/間-二甲苯	0.8679
鄰-二甲苯	0.8848
1,2,4-三甲基苯	0.8806
C ₉ 以上芳香烴	0.8764
2-己酮	0.8162

表三 一組理想數據 X_i 與 Y_i 的 r^2 的計算例。

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：下式為 r^2 的計算式

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

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

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

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 汽油中芳香烴重複性估計值

芳香烴組成分	範圍 (mass%)	重複性 (X mass%)
苯	0.14-1.79	0.0265 (X ^{0.65})
甲苯	2.11-10.08	0.0301 (X ^{0.5})
乙苯	0.57-2.65	0.029
對/間-二甲苯	2.06-9.59	0.071
鄰-二甲苯	0.77-3.92	0.0296 (X ^{0.5})
C ₉ 和較重的芳香烴	8.32-25.05	0.0145 (X+5.157)
總芳香烴	16.34-49.07	0.0899 (X ^{0.5})

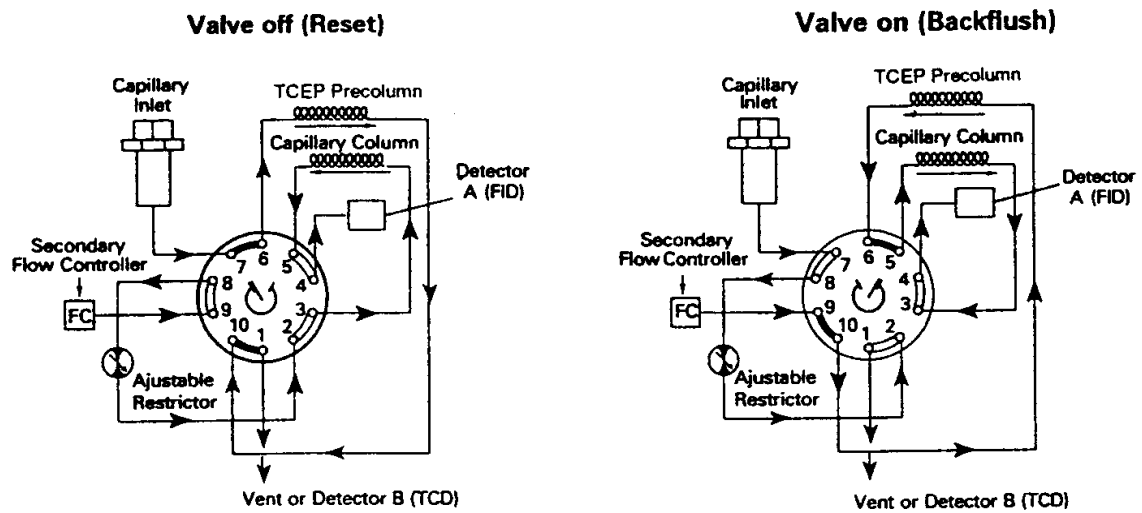
表五 汽油中芳香烴再現性估計值

芳香烴組成分	範圍 (mass%)	再現性 (X mass%)
苯	0.14-1.79	0.1229 (X ^{0.65})
甲苯	2.11-10.08	0.0926 (X ^{0.5})
乙苯	0.57-2.65	0.163
對/間-二甲苯	2.06-9.59	0.452
鄰-二甲苯	0.77-3.92	0.1168 (X ^{0.5})
C ₉ 和較重的芳香烴	8.32-25.05	0.070 (X+5.157)
總芳香烴	16.34-49.07	0.2851 (X ^{0.5})

表六 苯及總芳香烴體積百分率精密度值

組成分	範圍 (vol.%)	重複性	再現性
苯	0.11-1.5	0.0259 ($X^{0.64}$)	0.1087 ($X^{0.64}$)
總芳香烴	14-43	0.0825 ($X^{0.5}$)	0.2619 ($X^{0.5}$)

備註：表六精密度係恆定每一樣品密度，提供 Round robin participants 將 mass % 轉換為 vol. % 而得。



Valve off (Reset)：管柱切換閥關閉(原始設定)

Valve on (Backflush)：管柱切換閥開啟(逆洗設定)

Capillary inlet：注入口

TCEP precolumn：TCEP 前置管柱

Secondary flow controller：二階流量控制器

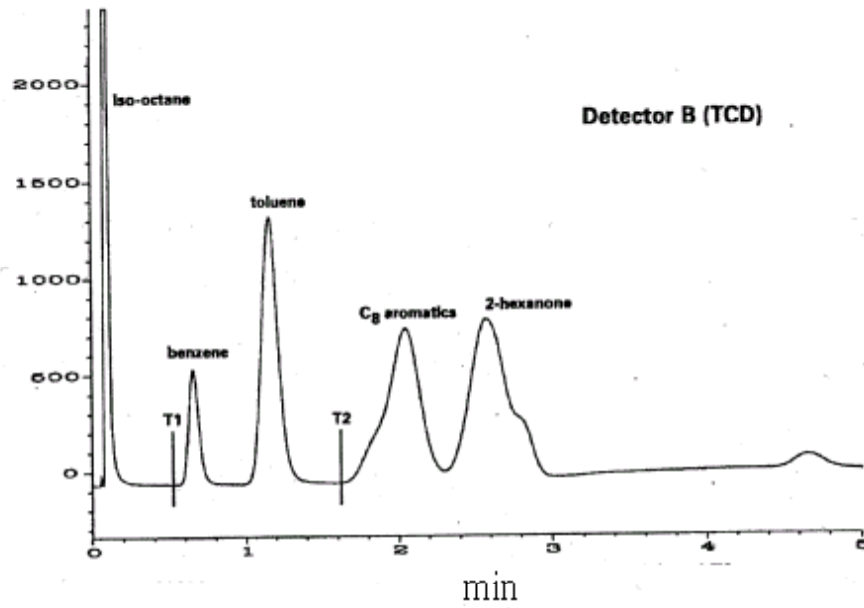
Ajustable rastrictor：可調式限流器

Vent or detector A (FID)：逸氣口或偵測器 A (FID)

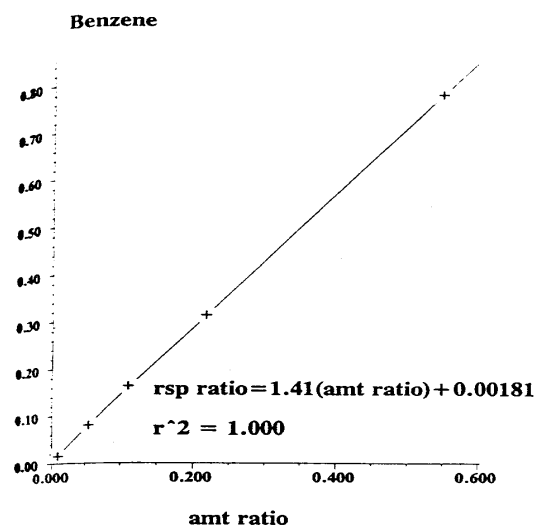
Vent or detector B (TCD)：逸氣口或偵測器 B (TCD)

Capillary column：毛細管柱

圖一 汽油中芳香烴分析-管柱切換閥件組配圖解

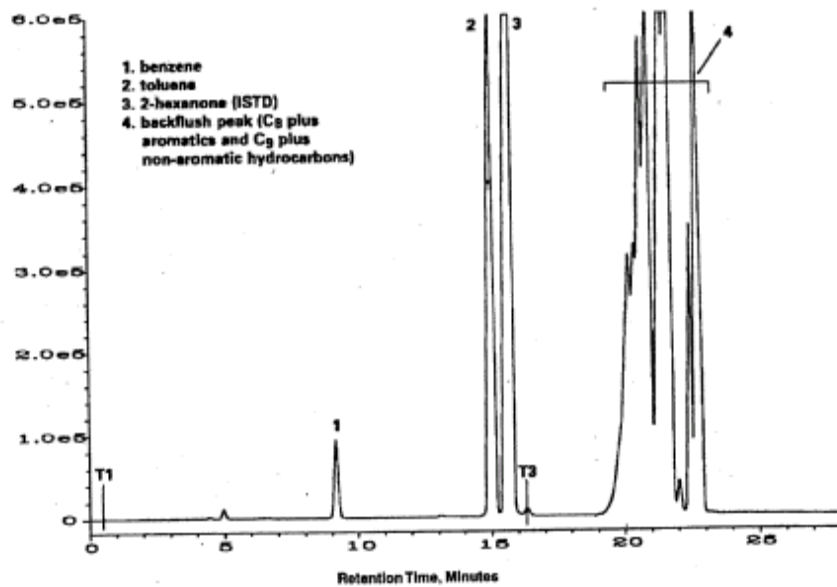


圖二 前置管柱逆洗時間測定 T₁ 和 T₂

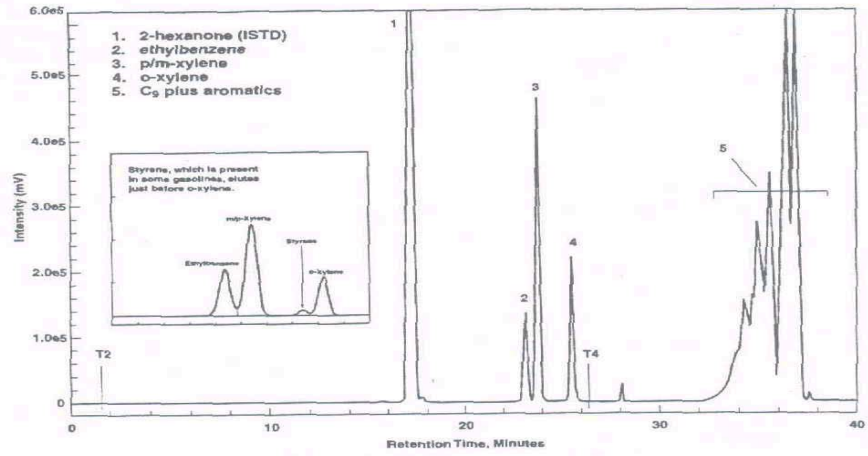


圖三 代表性苯校正曲線

(參考資料來源 ASTM D5580-02)



圖四 汽油中芳香烴分析 No.1



圖五 汽油中芳香烴分析 No.2