

汽油中總烯烴含量檢測方法—多維氣相層析法

中華民國 93 年 12 月 7 日環署檢字第 0930089762 號公告
自中華民國 94 年 3 月 15 日起實施
NIEA A506.70C

一、方法概要

將一個具有代表性的樣品或稀釋的樣品(0.2 μ L)注入至具電腦控制之氣相層析儀系統中，此系統由一系列的管柱、捕捉器及可在不同溫度下操作的切換閥所組成。在預設的時間下閥將被切換，以引導部分樣品到適當的管柱和捕捉器中。樣品首先經過極性管柱，此管柱將滯留含十二個碳以上 (C_{12}^+) 的碳氫化合物、所有芳香烴、含十一個碳以上 (C_{11}^+) 的烯烴和一些醇類，隨後上述物質被逆吹排出。而從極性管柱析出的物質包括 C_{11} 及較低沸點的飽和碳氫化合物、癸烯 (Decene) 及較低沸點的烯烴，進入醚/醇捕捉器，醚和醇被選擇性滯留，隨後回吹。從醚/醇捕捉器析出物包括 C_{11} 和低沸點的飽和碳氫化合物和烯烴，進入烯烴捕捉器，烯烴被選擇性地滯留，飽和的碳氫化合物則被析出，然後通過非極性管柱並以火焰離子偵測器偵測。當飽和碳氫化合物完全被析出到火焰離子偵測器時，非極性管柱烘箱將被冷卻，而被烯烴捕捉器捕捉之烯烴將因加熱而脫附。脫附的烯烴進入程控升溫的非極性管柱，然後依沸點大小將烯烴分離並藉由火焰離子偵測器偵測。

二、適用範圍

- (一) 本方法應用於 C_4 ~ C_{10} 範圍的汽油或相關的碳氫化合物(如輕油或裂解輕油)之總烯烴含量的定量分析。樣品中含有烯烴濃度在 0.2 到 5.0 體積百分比(vol %)或質量百分比 (mass %)，可逕予分析；若含較高之濃度時，則分析前應依規範程序作適當稀釋後始可分析。
- (二) 本方法主要用於計算樣品中烯烴的體積百分比，惟高、低沸點的烯烴其密度差異甚大，烯烴依沸點大小分離後，計算逕得質量百分比，必須藉由密度修正方可得之。
- (三) 本方法可適用於含有醇和醚的樣品測試。樣品若含有高於 15% 的醇，則於試驗前須先稀釋；若樣品含有高於 5% 的醚，則須稀釋到 5% 或更低之濃度。但當樣品中含有乙基第三丁基醚時，則只能分析 C_4 ~ C_9 的烯烴。
- (四) 本方法無法用於分析個別的烯烴成分。
- (五) 本方法不能分析碳數高於 C_{10} 的烯烴。

(六) 本方法可能涉及到危險性之材料，操作和設備，此設備之要旨並不在詳述所有有關使用時之安全問題，使用此標準者應負責於使用前諮詢並建立適當的安全及衛生之操作方法，且在使用前確定出使用界限。

三、 干擾

(一) 部分的含硫化合物會不可逆的吸附在烯烴捕捉器和含氧化合物捕捉器上，最後會減少捕捉器的能力。雖然如此，但已經評估了多種汽油，且未發現會對這些捕捉器的性能造成顯著的不利影響。

(二) 添加於汽油中作為等級和類型分辨的商業用染料，並不會干擾此試驗。

(三) 添加於汽油中的商業用清潔添加劑，並不會干擾此試驗。

(四) 溶解在汽油中的水不會干擾此試驗，但如有游離水時，則必須先用無水硫酸鈉或其他乾燥劑將水移除，以期能精確地計算注入的樣品體積。

四、 設備及材料

本方法之實驗設備係由一組電腦控制的氣相層析儀、自動樣品注射器、電腦軟體及經特殊修改的硬體設備所組成的。如圖一為其典型的儀器架構圖。其他的特殊修改的硬體設備包含管柱、捕捉器及控制閥等，其設計架構、元件、或條件，只要能達到烯烴成分分離效果，及能得到本方法的精密度要求或更好者，都能被接受。

(一) 氣相層析儀：雙管柱，加熱溫度可在 60~160°C 範圍，以每 min 接近 20°C 之升溫程控，並裝有加熱閃變氣化樣品注射口，及單一火焰離子偵測器，另外裝置必要的流量控制器和電腦控制系統。

- (二) 樣品導入系統：手動或自動注射方式，具備 0.2 μL 之注射再現性能力。所注入的樣品總量須完全引入層析系統中，因此排除使用分流注射或為注入墊片的載流氣體吹驅。建議可選擇使用自動注射器。本檢測方法所獲得的精密度資料是採用自動注射器。
- (三) 氣體流量和壓力控制器：必須具有適當精確度的流量與壓力控制器，以便能提供氫氣到層析系統、及氫氣和空氣至火焰離子偵測器的氣體具再現性之流量與壓力。另外亦必須適當地控制空氣流量，除能快速冷卻特殊系統元件，另外亦可作為自動控制閥切換操作之用。
- (四) 電子式資料獲得系統：至少應滿足下列規範。
 - 1. 每次分析應具有同時處理 150 個層析峰之能力。
 - 2. 選擇波峰訊號的回應因子和背景修正作為外部標準品的計算。
 - 3. 具消除雜訊的能力。
 - 4. 對於峰寬小於 4 sec 的快速層析峰，信號擷取率應大於 5 Hz (每一層析峰應至少取有 20 點)。
 - 5. 對於窄和寬波峰訊號之寬度偵測。
 - 6. 具備波峰訊號垂直切劃的功能。
- (五) 氣體純化器：從氫氣移除水氣與氧氣；從氫氣中移除碳氫化合物與水氣；從空氣中移除水氣與碳氫化合物。
- (六) 天平：可精秤到 0.0001 g。
- (七) 樣品瓶：自動取樣器使用的樣品瓶，有蓋子和瓶蓋夾 (當使用自動取樣器時是需要的)。
- (八) 墊片：為聚四氟乙烯(PTFE)材質，作為注射口之內襯。
- (九) 系統元件的溫度控制器：儀器使用之兩支分離管柱、兩個捕捉器、管柱轉動閥與樣品管路均需獨立溫度控制。所有與樣品接觸之系統元件都必須保持在避免樣品凝結的溫度下。表一列出系統元件和建議操作的溫度範圍。有些元件需要恆溫操作、有些則需要快速升溫與降溫，但無論如何都必須具備再現性的溫度程控要求。一般的控制器皆具溫度指示功能；另外所使用的控制系統須有能力將溫度控制在符合特定溫度 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 內。本方法參考的精密度資料係以表一所述的系統元件和操作溫度獲得，任何符合表一之溫度控制要求的設備皆可使用。其他管柱和捕捉器只要能滿足分離性能的要求亦可使用，但可能需要不同的溫度。
- (十) 管柱與捕捉器的切換閥件：建議使用六向自動閥且為轉動式。

閥應適用於氣相層析儀使用且符合下列需求：

- 1.閥件須能夠在避免樣品凝結的溫度下連續操作。
- 2.在分析條件下，閥件構成之物質必須不能與樣品產生反應，不銹鋼、PFA 和 Vespel 都可以使用。(PFA 及 Vespel 為商品名)
- 3.閥件內部空間要小，但在分析條件下不能對於攜帶氣體的流量造成影響。

(十一) 空氣管路閥件：管柱和烯烴捕捉器冷卻所使用的控制加壓空氣；閥件則建議使用三向自動閥，新的閥件、管路、觸媒、管柱、捕捉器與其他會與樣品或氣體接觸的部份，於使用前應根據製造商建議方式予以調適化(Conditioning)。

(十二) 管柱與捕捉器 (系統元件)：本試驗須使用 2 支管柱及 2 個捕捉器，以下列舉元件及其可用於判斷適用性的指導方針。

- 1.極性管柱：在溫度 160°C，當樣品注射後的 2 min 內，管柱滯留住樣品中所有芳香烴成分及析出所有低於 200°C 的非芳香烴成分包含 10 碳烯和低沸點的烯烴)。管柱必須在逆吹的 8 min 內析出在上述管柱滯留的所有芳香烴和其它成分。
- 2.醚/醇捕捉器：在溫度 140°C，捕捉器必須在樣品注入後之 4.5~5.0 min 內，會滯留醚和醇且析出沸點低於 200°C 的所有非含氧化物。在溫度 280°C 下，捕捉器必須能完全將滯留其中的成分析出。
- 3.烯烴捕捉器：在溫度 140~165°C 範圍內，於樣品注入後，捕捉器必須能滯留樣品中的所有 C₄~C₁₀ 的烯烴成分至少 10 min，然而會析出沸點低於 200°C 的所有非烯烴成分。在溫度 280°C 下，捕捉器必須能完全將滯留其中的成分析出。
- 4.非極性管柱：在溫度 160°C 下，管柱必須在 2 min 內析出至 C₁₁ 的烷烴和環烷烴。當以每 min 約 20°C 的加熱速率，從 60°C 程控升溫到 160°C 時，管柱應能依碳數分離 C₄~C₁₀ 的烯烴。

五、試劑

- (一) 試劑純度：除非有特別提到之外，所有檢測均須使用試藥級藥品。
- (二) 空氣 (Air)：高純度，不影響分析結果之空氣 (建議總碳氫化合物及水之含量皆須小於 10 mg/kg)。
- (三) 氮氣：高純度，不影響分析結果之氮氣 (建議純度 99.999% 且水之含量皆須小於 0.1 mg/kg)。
- (四) 氫氣：高純度，不影響分析結果之氫氣 (建議純度 99.999% 且水之含量皆須小於 0.1 mg/kg)。
- (五) 異辛烷(Isooctane)：純度 99.99% 。

- (六) 製備測試混合物：如表二使用兩種可定性的合成混合物，其中包含異辛烷和醚類摻配混合而成，做為確認所有儀器元件、溫度和切換時間能滿足產生正確分析所需，且可輔助做為當管柱與捕捉器使用狀況之操作調配，混合物可由購買或根據 ASTM D4307 製備而得。
- (七) 校正標準品：使用純碳氫化合物和醚類作為定量合成混合物，以確認所需成分的分離情況、偵測依碳數分離烯烴的滯留時間和測定烯烴的火焰離子偵測器之反應係數。表三、表四為兩個校正混合物個別成分及其密度。校正標準品 1，係使用於除了含有 ETBE 樣品外的其它所有樣品；而校正標準品 2 則使用於含有 ETBE 的樣品。當樣品之含氧物組成未知時，必須先以 NIEA A728 和 NIEA A445 分析。混合物可由購買或根據 ASTM D4307 製備而得。實際的濃度範圍並不嚴謹要求，但必須知道其準確的濃度。至於校正標準品之密度以 NIEA A204 或其他檢測方法分析之。
- (八) 查核樣品：使用於例行監控層析儀器操作和確認報告的濃度是否在本方法要求之精密度內，任何相似於待測樣品組成之樣品皆可作為查核樣品。當待測樣品含有 C₄ 或 C₅ 烯烴時，查核樣品亦須含有相同成分，以便監控烯烴捕捉器之捕捉能力。查核樣品須足夠量以長期使用，並且能保持均勻度及穩定度。

六、採樣及保存

- (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) 系統安裝及校正

1. 系統安裝

組裝分析儀系統（有獨立溫控元件的氣相層析儀），如圖一或有相同流程的系統。若使用商業化系統，請根據製造廠商指示安裝、放

置和系統最佳化。另氦氣攜帶氣、氫氣或空氣中的不純物對管柱和捕捉器會有不利的影響，因此在盡可能接近系統的氣體管路上裝有效的純化器和使用高品質氣體，氦氣和氫氣連接管路必須金屬做的，檢查所有氣體連接處，內部和外部到系統都必須無漏的。

2. 系統校正

- (1) 確認醚/醇捕捉器的條件足以滯留醚：分析如表二建立的混合物 1 與 2，根據樣品是否含有 MTBE 或 ETBE 來決定，設定切換閥，允許只有非極性管柱和醚/醇捕捉器是在氣體流動的路徑上，測量 MTBE 或 ETBE 的析出時間。醚/醇捕捉器的條件是足以使得醚的訊號在 5.5 min 後析出，且訊號呈陡峭的前端部分，若醚訊號析出較早或訊號前端形狀不陡峭，則減少醚/醇捕捉器溫度且再最佳化這系統。如果含氧物的組成是未知的，樣品應先以 NIEA A718、NIEA A445 或其他方法分析。若有 ETBE 出現，只能測得 C₄~C₉ 的烯烴。
- (2) 空白補償：分析相同純異辛烷樣品二次，捨棄首次分析結果，第二次分析的空白訊號被紀錄且儲存在軟體中，以便從在校正與分析期間獲得的烯烴訊號中減去。本步驟應在校正前執行。
- (3) 校正：用以最佳化捕捉器溫度以確認層析分離條件及計算校正因子。

A. 根據樣品是否有 MTBE 或 ETBE，以最佳化烯烴捕捉器溫度。除了含有 ETBE 的樣品以校正標準品 2 分析外，所有樣品以校正標準品 1 作檢核。校正標準品 1 中典型的層析圖如圖二，檢查得到的層析圖以確認所有的烯烴訊號的對稱性，確認前 10 min 十一烷完全析出，1-戊烯（1-Pentene）等量的被捕捉（可跟精密度比較），且在 1-戊烯前沒有醚的訊號析出。如果十一烷有較長滯留時間，烯烴捕捉器之溫度必須增加。如果 1-戊烯不能完全被捕捉器捉住，烯烴捕捉器溫度必須降低，當必須要調整烯烴捕捉器溫度，且再分析校正標準品直到符合上述條件。若上述條件中任何一個不符合，再次最佳化系統已確認管柱/捕捉器溫度和切換時間是正確的。

B. 分析品質管制樣品，從烯烴訊號的紀錄面積和摻配的已知濃度，確認結果是否和之前得到的結果一致且 C₄ 和 C₅ 烯烴被烯烴捕捉器等量地滯留（標準可參照表五精密度之規範），若 C₄、C₅ 烯烴沒有被等量地滯留，再次最佳化捕捉器溫度。若品質管制樣品結果不符合預期的結果，則系統須作維修調整。

C. 計算質量反應係數及體積反應係數等校正因子（參見結果整

理)。

(二) 樣品分析

1. 樣品準備：因為醚/醇和烯烴捕捉器有規定的容量，而不可超過這容量，一些樣品必須稀釋以其能在系統的工作濃度範圍限制內。一般總烯烴濃度必須低於 5%。當相對大量的 C₄ 和 C₅ 烯烴出現時，需要降低最後濃度。此外，最大總醚濃度限制在 5% 以內，當超過這些情形時，分析前應稀釋樣品。樣品稱重應精稱至 0.1 mg。
2. 樣品稀釋：以異辛烷當樣品之稀釋劑，可參考圖三樣品稀釋判斷圖之原則以決定樣品稀釋程序，得到樣品的適當稀釋。稀釋期間前應將樣品和校正物回溫。其他稀釋步驟亦可選擇，惟應注意烯烴捕捉器的容量，以防止烯烴破出(Breakthrough)，所謂破出為於品管樣品之層析圖中，烯烴層析峰出現前(一般滯留時間約為 10 min)訊號未回至基線即稱為破出。
準備密封的玻璃容器，最好用有聚乙烯螺旋蓋子或同等物，其容量足以裝樣品和異辛烷，吸取最小 1 mL 的樣品移至容器內且稱重，再以異辛烷稀釋以得到想要的稀釋比例，例如稀釋比例 1:3，可取 5 mL 樣品，及 15 mL 異辛烷混合。有關稀釋係數 (D_{dil}) 及樣品密度 (D_{samp}) (應計至小數第三位) 計算公式如下：

$$D_{dil} = \frac{V_{samp}}{V_{samp} + V_{dil}}$$

D_{dil}：稀釋因子

V_{samp}：樣品體積，mL

V_{dil}：異辛烷體積，mL

$$D_{samp} = \frac{M}{V}$$

D_{samp}：樣品密度，kg/L

M：樣品質量，g

V：樣品體積，mL

3. 樣品層析：設定完所有元件溫度及分析條件後，於層析儀穩定時，注入 0.2 μL 的樣品檢液開始層析，典型樣品層析圖如圖四。若需要以質量百分比計算，則需記錄稀釋因子和樣品密度。

八、結果處理

(一) 校正因子

1. 質量反應係數 (Rf_{mass})

本方法規範以 C₆-C₉ 烯烴層析波峰為基礎，計算總烯烴的反應係數，其計算式如下。

$$Rf_{mass} = \frac{G_{mass}}{A}$$

G_{mass}：在校正標準品(標準品 1 或 2)中 C₆-C₉ 之烯烴含量(mass %)。

A：在校正摻配物中 C₆-C₉ 之烯烴波峰面積。

2. 體積反應係數 (Rf_{vol})

分析儀器使用之軟體須能使用校正標準品測試中的 C₅-C₁₀ 烯烴類層析之滯留時間紀錄與個別密度之資訊。分析物中層析峰出現於已知校正層析峰間之化合物，其密度得以內插方式計算。每一烯烴層析峰面積皆須除以其對應密度以得到修正面積，所有修正面積校正過後面積之加總即為分析物之烯烴密度校正過後總面積 (A_{cor})。

總烯烴的體積反應係數以下式計算。

$$Rf_{vol} = \frac{G_{vol}}{A_{cor1}}$$

G_{vol}：在校正標準品(標準品 1 或 2)中 C₆-C₉ 之烯烴含量(vol %)。

A_{cor1}：校正摻配物中 C₆ 至 C₉ 之烯烴密度校正過後總面積。

(二) 總烯烴含量

1. 質量百分比為單位之總烯烴含量 (O_{mass}, mass%)

$$O_{mass} = \frac{Rf_{mass} \times Q \times D_{std}}{D_{samp} \times D_{dil}}$$

D_{std}：校正標準品的密度，kg/L。

Q：總烯烴積分面積。

2. 體積百分比為單位之總烯烴含量 (O_{vol}, vol%)

$$O_{vol} = \frac{Rf_{vol} \times A_{cor2}}{D_{dil}}$$

A_{cor2}：樣品之烯烴密度校正過後總面積。

以質量或體積百分比報告分析樣品中總烯烴含量，數據取到小數第一位。

九、品質管制

每批次分析前及分析結束前須以校正標準品執行檢量線查核，樣品分析時，須先進行空白分析，每批次或至少每 20 個樣品需同時進行一個空白分析、重複分析及查核樣品分析，查核樣品檢測結果應符合精密度要求。

十、精密度及準確度

由實驗室間測試數據得統計之精密度如下：

- (一) 重複性：同一操作員、使用相同設備、在相同條件下、分析相同測試物質（這物質是長時間使用在正常和正確的試驗方法操作的）所得之合理結果的差異，在 20 次分析中僅能有 1 次超出下述公式計算值（參見表五）。

$$\text{重複性} = 0.074 X^{0.72}$$

X：二次結果的平均（vol%）

- (二) 再現性：不同操作員、工作於不同實驗室、使用相同測試物質（這物質是長時間使用在正常和正確的試驗方法操作的）所得之兩次個別和獨立的結果間的差異，在 20 次分析中僅能有 1 次超出下述公式計算值（參見表五）。

$$\text{再現性} = 0.26 X^{0.72}$$

X：二次結果的平均（vol%）

十一、參考資料

- (一) ASTM D 6296-98, Standard Test Method for Total Olefins in Spark-ignition Engine Fuels by Multidimensional Gas Chromatography, 2003.
- (二) CNS 2558, K5040, 火花點火引擎燃油中總烯烴含量試驗法（多方位氣相層析法），92 年 10 月。

表一 系統元件的溫度控制範圍

元件	一般溫度操作範圍 (°C)	容許加熱時間 (min)	最長容許冷卻 時間 (min)
極性管柱	60~160	程式昇溫 20°C/min	
非極性管柱	60~160		
醚/醇捕捉器	120~280	1	5
烯烴捕捉器	155~280	1	5
管柱切換閥	100	恆溫	
樣品管路	100	恆溫	

表二 建立測試混合物

混合物	成分	約略濃度 (mass%)
1	MTBE	5
	異辛烷	95
2	ETBE	5
	異辛烷	95

表三 含 MTBE 的校正標準混合物 1

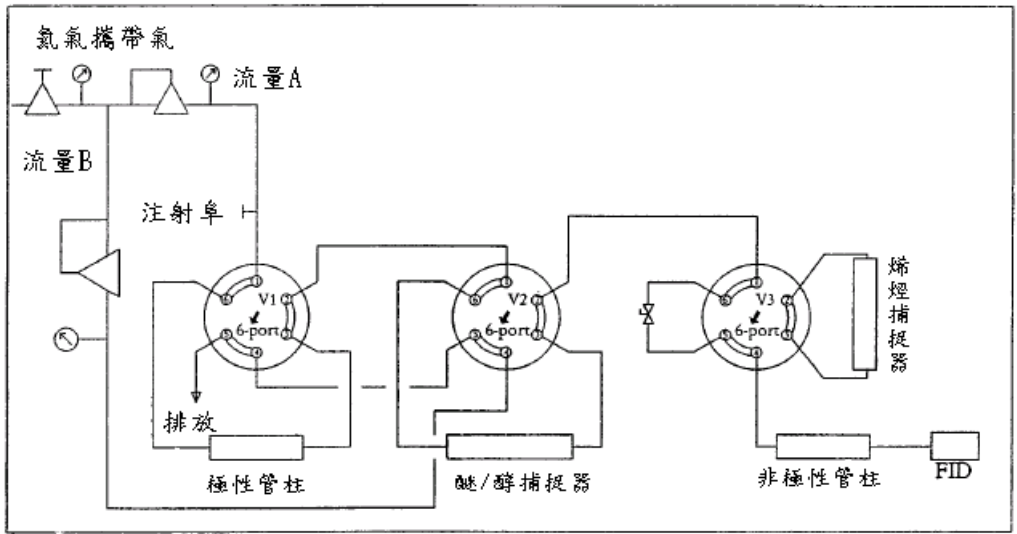
成分	密度 (kg/L)	質量百分比 (mass%)	體積百分比 (vol%)
1- 戊 烯 (1-Pentene)	0.6452	1.00	1.09
1- 己 烯 (1-Hexene)	0.6763	1.00	1.04
1- 庚 烯 (1-Heptene)	0.7009	1.00	1.00
1- 辛 烯 (1-Octene)	0.7186	1.00	0.98
1- 壬 烯 (1-Nonene)	0.7329	1.00	0.96
1- 癸 烯 (1-Decene)	0.7440	1.00	0.94
十 一 烷 (Undecane)	0.7438	1.00	0.94
十 二 烷 (Dodecane)	0.7521	1.00	0.93
異 辛 烷 (Isooctane)	0.6985	87.00	87.41
MTBE	0.7451	5.00	4.71
	Total	100	100

表四 含 ETBE 的校正標準混合物 2

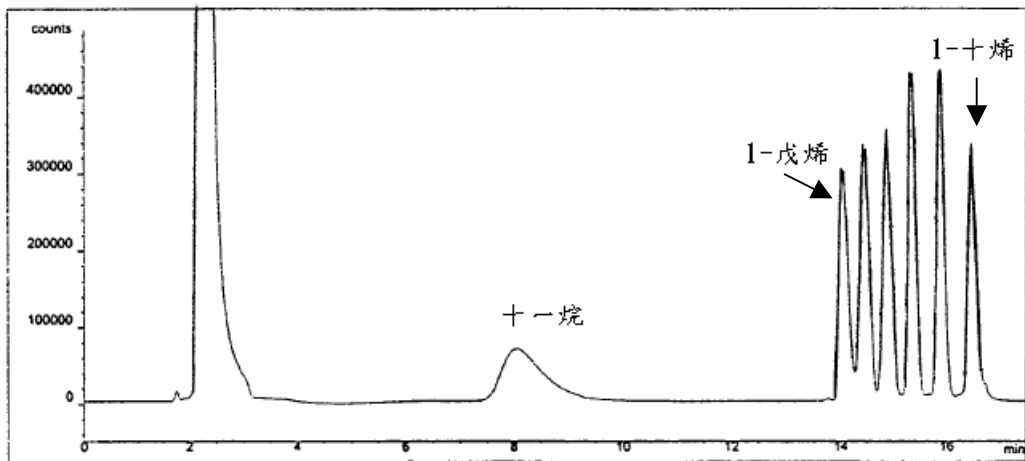
成分	密度 (kg/L)	質量百分比 (mass%)	體積百分比 (vol%)
1-戊烯	0.6452	1.00	1.09
1-己烯	0.6763	1.00	1.04
1-庚烯	0.7009	1.00	1.00
1-辛烯	0.7186	1.00	0.98
1-壬烯	0.7329	1.00	0.96
1-癸烯	0.7440	1.00	0.94
癸烷 (Decane)	0.7335	1.00	0.95
十一烷 (Undecane)	0.7438	1.00	0.94
十二烷 (Dodecane)	0.7521	1.00	0.93
異辛烷	0.6985	86.00	86.45
ETBE	0.7431	5.00	4.72
	Total	100	100

表五 針對烯烴計算的重複性和再現性

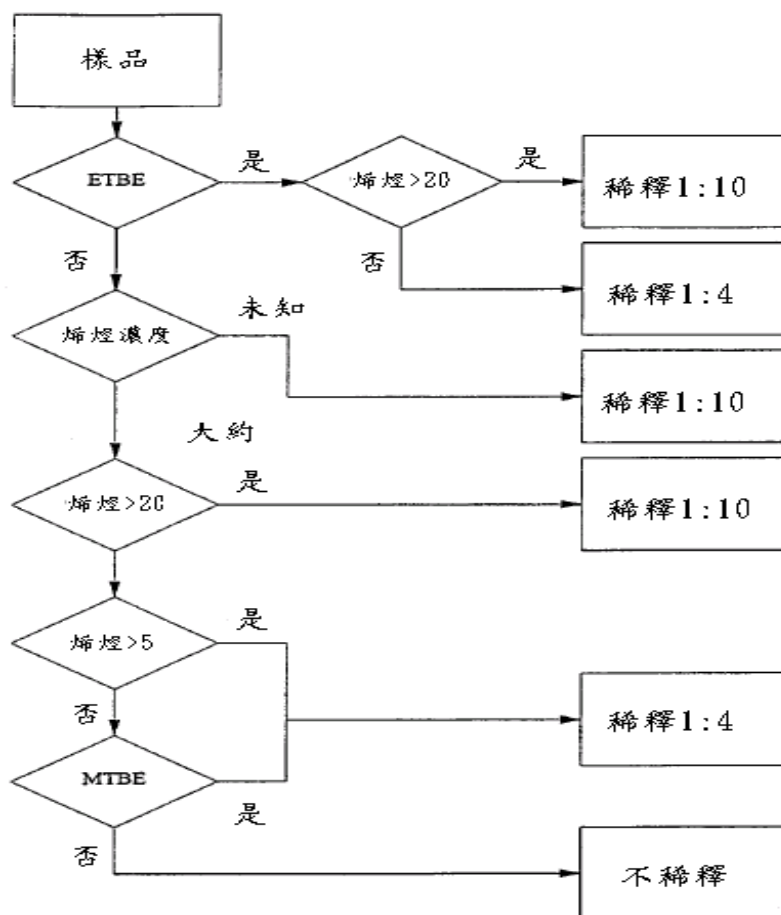
烯烴濃度 vol%	重複性	再現性
1	0.1	0.3
3	0.2	0.6
5	0.3	0.8
10	0.4	1.3
15	0.5	1.8
20	0.6	2.2
25	0.7	2.6
30	0.8	3.0
35	0.9	3.3
40	1.0	3.7
45	1.1	4.0
50	1.2	4.3



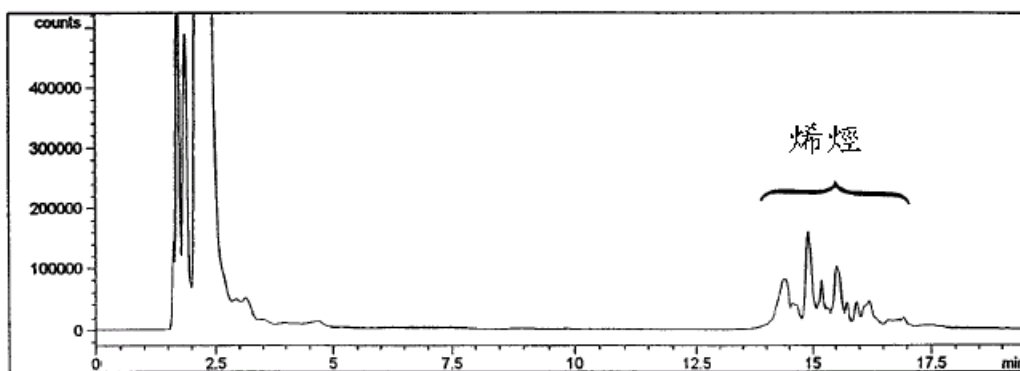
圖一 典型流程圖和元件構造圖



圖二 典型校正標準品層析圖



圖三 樣品稀釋判斷圖



圖四 典型樣品層析圖