

中華民國國家標準	汽油中含氧化物試驗法 (氣相層析—氧選擇性火焰離子化偵測法)	總號	14627
CNS		類號	K61076

Method of test for determination of oxygenates in gasoline by gas chromatography and oxygen selective flame ionization detection

1. 適用範圍

本標準規定終沸點不大於 220°C 的含氧汽油，而所含含氧化物的沸點不高於 130°C 之有機含氧化物定量之氣相層析法。當含氧化物質量範圍在 0.1 至 20% 時可適用。

備考 1：本標準之用意在測定汽油中每一個含氧化物的質量濃度。因此需要有標定每一個被測定的含氧化物的資料(作為校正目的)。然而，因本試驗法是使用氧選擇性偵檢器，其測得的面積值與氧的質量成比例回應。因此，不管樣品中的含氧化物可被標定與否，皆可藉由此偵檢器予以測定。所以汽油中的總含氧量是可以由每一個含氧化合物正確測得的值之總和以求得。另外，如汽油中含未被校正或未知的含氧化物出現時，可以將其測得的面積總和轉換成氧的質量濃度，然後與已知含氧化物的氧濃度相加，即可得汽油中的總含氧量。

2：所有的數值均以 SI 制表示。括弧中的值僅供參考之用。

3：本標準的要旨並未強調使用它時所有有關安全問題。使用者應建立適用之安全和衛生之操作準則，並且在使用之前能決定規則範圍之應用性。

2. 用語釋義

2.1 定義

2.1.1 獨立參比標準—用於實驗室內分析準確度查核的參考含氧化物，可為購買的標準品或與校正及品管查核標準品不同的配製源配製的標準品。

2.1.2 含氧化物—一種含有氧的化合物，例如醇或醚，可作為燃料或燃料的增補劑。

2.1.3 品質管制校正標準—用於實驗室間重複性的含氧化物校正試樣。

3. 方法概要

3.1 一種非干擾性含氧化物的內部標準，例如 1,2-二甲氧乙烷(乙二醇二甲基醚)⁽¹⁾以定量比率加入於汽油試樣中。取適量含有內標準的代表性試樣注入裝置有毛細管柱的氣相層析儀操作以確實分離含氧化物。碳氫化合物和含氧化物由管柱流出，但只有含氧化物被氧選擇性火焰離子化偵檢器(OFID)檢測出。本偵檢器的討論於第 5 節。

3.2 校正混合液用於測定有關含氧化物的滯留時間和相對質量回應係數。建議的校正材料列舉於第 7.2 節。

(共 14 頁)

公布日期
91 年 3 月 15 日

經濟部標準檢驗局印行

修訂公布日期
年 月 日

3.3 汽油中每一個含氧化物的峰面積以相對於內部標準的峰面積被測定。應用每一個含氧化物的校正數據所符合的最小二乘方方程式計算每一個含氧化物的濃度。

註⁽¹⁾：當 1,2-二甲氧乙烷既被用於做合適的內部標準時，試樣中所沒有的而且不干擾任何相關化合物的其他含氧化物將可做備用。

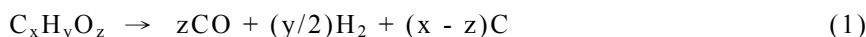
4. 意義與用途

4.1 在汽油摻配時，測定含氧的有機化合物是很重要的。加入醇類、醚類和其他含氧化物於汽油中以提高辛烷值和減少排氣管一氧化碳的排放。加入時必須依合適的濃度和比例以符合法規並且避免相的分離和造成引擎性能或效率的問題。

4.2 本試驗法提供充分的氧對碳氫化合物的選擇性和靈敏度以讓汽油試樣中含氧化物的測定不受大量碳氫化合物的干擾。

5. OFID 操作理論

5.1 選擇有機氧的偵檢系統包括有裂解反應器，氫化反應器(甲烷轉化器)，和火燄離子化檢測器(FID)。裂解反應器，在氣相層析毛細管柱之後即刻連接，包括有一個含 Pt/Rh 觸媒毛細管。由含有氧的化合物依下列反應產生一氧化碳(CO)：



5.2 由於注入的試樣中之碳氫化合物或設計具有碳氫化合物的摻入系統(例如戊烷或己烷)，且兩者將在裂解反應器的 Pt/Rh 管中產生過多的碳積層。此碳積層有助於裂解反應並且抑制碳氫化合物對偵檢器的回應。

5.3 在裂解反應器中所產生的一氧化碳將依下列反應在氫化反應器中轉化成甲烷：



甲烷隨後用 FID 檢測。

5.4 甲烷轉化器，是一個內部塗布吸附鎳觸媒的多孔性氧化鋁開口式(porous layer open tubular, PLOT)玻璃毛細短管。或是一個含有鎳基觸媒的不銹鋼管。它裝置於 FID 之內或之前並且隨儀器製造廠商的不同在 350 至 450°C 的範圍內操作⁽²⁾。註⁽²⁾：高硫含量的汽油可能於偵檢器靈敏度中造成損失，因此在觸媒需要更換之前限制可分析的試樣數目。

6. 儀器設備

6.1 氣相層析儀—任何具有下列性能特性的氣相層析儀均可使用：

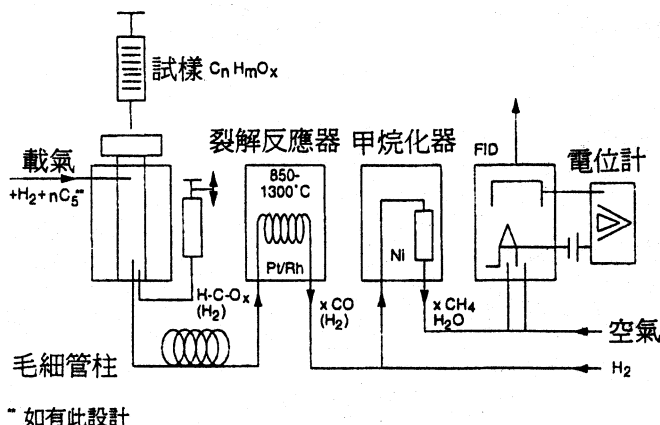
6.1.1 管柱溫度程控器—層析儀必須能在一溫度範圍之內可控制再現的線性升溫足以分離相關各成分。

6.1.2 試樣導入系統—任何能導入 0.1 至 1.0 μ L 代表性液體試樣進入氣相層析儀的分流式進樣的系統。微升注射器，自動取樣器，和液體取樣閥皆很實用。分離注射器必須能準確地控制在 10:1 至 500:1 的範圍。

6.1.3 載氣和偵檢器流量控制—載氣和偵檢器氣體的定流量控制是最佳和合乎分析性能的關鍵點。流量控制最好同時使用壓力調節器和限流器以達成。氣體流速可以用任何合適的工具測量。氣體傳送至氣相層析儀的供應壓力必須比儀器上用於補償系統背壓的調節氣壓至少大於 70kPa(10psig)。一般而言，有 550kPa(80psig)的供應壓力就足夠了。

6.2 OFID 偵檢系統，包括有一個裂解反應器，甲烷化器，和 FID。代表性 OFID 圖示如圖 1 所示。

圖 1 OFID 圖示



6.2.1 當依照製造廠商所指定的正常 FID 模式操作時檢測器必須符合甚至超越附錄表 1 所列的代表性規格。

6.2.2 在 OFID 模式時，檢測器要符合或超越下列規格: (a)線性上等於或大於 10^3 ，(b)小於 100ppm 質量氧(1ng O/s)靈敏度，(c)在碳氫化合物上對於氧化合物有大於 10^6 的選擇度，(d)當有 0.1 至 1.0 μ L 試樣注入時沒有共同流出化合物的干擾，(e)對於氧具有等分子的回應。

表 1 代表性操作條件

溫度， $^{\circ}$ C	
注入器	250
管柱	50 $^{\circ}$ C (保持 10min) 升溫速率 8 $^{\circ}$ C/min 至 250 $^{\circ}$ C
偵檢器甲烷化器	350-450
反應器	850-1300
流速，mL/min	
管柱載氣	1
檢測器氣體	空氣:300 氫氣:30
如具有輔助氣體(dopant)設計時	氫氣:0.6
試樣大小	0.1-1.0 μ L ^A
分流比	100-1