# 中華民國國家標準

## **CNS**

燃料甲醇 (M99) 及含甲醇燃料 (M10~ M99) 之甲醇含量測定法 (氣相層析法)

Method of test for determination of fuel methanol (M99) and methanol fuel blends (M10 to M99) by gas chromatography

CNS 8523:2023

**K6711** 草-修 1120830

中華民 71 年 2 月 19 日制定公布 Date of Promulgation:1982-02-19

中華民國 年 月 日修訂公布 Date of Amendment: - -

本標準非經經濟部標準檢驗局同意不得翻印

## 目錄

節次	頁次
前言	2
1. 適用範圍	3
2. 引用標準	3
3. 用語及定義	3
4. 方法概要	4
5. 意義及應用	5
6. 裝置	5
7. 試藥及材料	9
8. 取樣	11
9. 裝置準備和查證	11
10. 校正與標準化	16
11. 品質管制	18
12. 氣相層析分析程序	18
12.1 燃料甲醇分析	18
12.2 含甲醇燃料混合物的分析	18
13. 計算	18
14. 報告	19
15. 精密度及偏差	19
15.1 精密度	19
15.2 暫定重複性	19
15.3 偏差	19
16. 關鍵詞	19
附錄 A (參考)以單管柱氣相層析法測定甲醇燃料之甲醇含量	22
<b>众老咨</b> 料	2.8

### CNS 8523(草-修 1120830):2023

#### 前言

本標準係依標準法規定,經國家標準審查委員會審定,由主管機關公布之中華民國國家標準。CNS 8523:1982 已經修訂並由本標準取代。

依標準法第四條之規定,國家標準採自願性方式實施。但經各該目的事業主管機關引 用全部或部分內容為法規者,從其規定。

本標準並未建議所有安全事項,使用本標準前應適當建立相關維護安全與健康作業, 並且遵守相關法規之規定。

本標準之部分內容,可能涉及專利權、商標權與著作權,主管機關及標準專責機關不 負責任何或所有此類專利權、商標權與著作權之鑑別。

#### 1. 適用範圍

- 1.1 本標準以氣相層析法規定含甲醇燃料(M10~M99)之甲醇含量測定法,此法亦適用 於燃料甲醇(M99)產品。其適用測定之甲醇含量範圍可由 10 %到 99 vol %。
- 1.2 本標準不僅設計適用於含甲醇汽油之甲醇含量測定,亦適用於燃料甲醇(M99)中介於 5~1000 mg/kg 之不純物分析;然而,並非所有不純物都可以經由此法測定和檢出。
- 1.2.1 水分無法由本方法測定,須另以 CNS 15088 或 ASTM D1364 方法測定之。並將 測定結果修正氣相層析檢測值。
  - 備考 1. 含甲醇燃料(M10~M99)之混合成分,如果藉單一毛細管柱氣相層析法即可不與甲醇共析,即可以本標準中不執行中心切割之主管柱層析,或參考 CNS14949、CNS15087 低極性管柱層析條件,或參考 CNS 15994 極性管柱層析條件等,以全成分相對回應因子百分比正規化法(Normalization method),或外標法(External standard method) (參考附錄 A)定量其甲醇含量百分比。
  - 備考 2. 本標準採國際單位制(SI)。不包括其他計量單位。
  - 備考 3.本標準要旨不在強調有關使用時的所有安全問題。使用者應建立適用之 安全衛生之操作準則,並且在使用之前能決定規則範圍之應用性。對特 定之危害聲明參閱各節相關之備考。

#### 2. 引用標準

下列標準因本標準所引用,成為本標準之一部分。下列引用標準適用最新版(包括補充增修)。

CNS 1217 石油及其產品手動取樣法。

CNS 14949 汽油組成分測定法(高解析毛細管柱氣相層析法)。

CNS 15087 變性燃料乙醇中乙醇含量測定法(氣相層析法)。

CNS 15088 有機液體含水量試驗法(Karl Fischer 庫侖法)。

CNS 15994 單環芳香烴中微量雜質試驗法-氣相層析有效碳數試驗法 毒性及關注化學物質管理法。

ASTM D4175 與石油產品、液體燃料和潤滑油相關的術語。

ASTM D6299 應用統計品保技術以評估分析量測系統性能之方法。

#### 3. 用語及定義

- 3.1 本測定法參考許多常見氣相層析程序、術語及其關聯資料。詳細定義可參考 ASTM D4175 相關術語,及 D4626、E355 與 E594 相關作法之標準規範。
- 3.2 下列用語及定義適用於本標準。
- 3.2.1 分析物(analyte): 名詞,混合物中待定量的特定化合物。
- 3.2.2 分析管柱(analytical column, 簡稱分析柱): 名詞,用於將主管柱中與其它成分 共析之特定化合物,進一步從共析混合物中分離的管柱。

- 3.2.3 分析檢測器(analytical detector): 名詞,用於定量檢測從分析柱析出之目標化合物的檢出裝置。
- 3.2.4 燃料甲醇(M99): 名詞,此甲醇產製目的專供與汽油掺混成燃料,以用於火花點 火式內燃機。
- 3.2.4.1 討論: 燃料甲醇通常生產管制在含甲醇 99 vol %。
- 3.2.5 汽油:名詞,具揮發性的液體混合碳氫化合物,通常含有少量添加劑,用於火花 點火式內燃機之燃料。
- 3.2.6 中心切割(heart-cut, 簡稱心切): 名詞, 在氣相層析中, 使將目標分析物從主管 柱轉移到另一不同分析柱的程序, 其分析柱與主管柱液相通常具相反極性。
- 3.2.7 內標(internal standard,縮寫為 IS): 名詞,一種不存在於樣品中的高純度化合物,被添加到樣品中以用於定量計算感興趣的特定目標成分。
- 3.2.7.1 討論:內標通常是以固定量添加到所有校正標準品,見 7.4.2.1。
- 3.2.8 質量回應因子(mass reponse factor,縮寫為 MRF):名詞,將面積百分比轉換為質量百分比的比例常數。
- 3.2.9 甲醇: 名詞, 甲基醇, 化合物 CH<sub>3</sub>OH。
- 3.2.10 含甲醇燃料: 名詞,主要由燃料甲醇與汽油組成的混合物。
- 3.2.10.1 討論: 含甲醇燃料通常掺混入甲醇 70 %至 85 % (按體積計),標識為 M70 至 M85。
- 3.2.11 微流控裝置(microfluidic device): 名詞,具有微通道構造的閥門裝置,通常有 五個端口,分別用於連接其中的主管柱、分析柱、限流器(或限流柱)和輔助壓 力控制裝置,以進行中心切割程序。
- 3.2.11.1 討論:將輔助載氣接進具有兩個人口選擇的閥門裝置,藉由閥切換將輔助載 氣從一個端口切轉到另一個端口,即可改變主管柱載氣流向限流器或者分析 柱的方向。
- 3.2.12 監控檢測器 (monitor detector): 名詞,用於監測從主管柱析出之分析物的檢出 裝置。
- 3.2.12.1 討論: 監控檢測器用於決定中心切割時間(見 6.1.1), 其即目標峰開始和結束的時間。
- 3.2.13 MXX:名詞,代表主要由甲醇(methyl alcohol)和烴化合物所組成燃料的縮寫, 其中 "XX" 為甲醇在混合燃料中的體積百分比。
- 3.2.14 主管柱(primary column): 名詞,本層析法中用於對混合物進行初級分離的裝置。
- 3.2.14.1 討論: 主管柱,亦稱監測柱,用於初分離目標分析物及決定其中心切割的開始時間和結束時間。

#### 4. 方法概要

4.1 含甲醇燃料(M10~M99)樣品注入氣相層析儀,其成分經主管柱分離,緊接著通過 限流柱即由監控檢測器檢出。由此主管柱層析結果鑑別甲醇峰並決定其中心切割 時間窗口。藉儀器預設條件以中心切割將與部分燃料成分共析的甲醇從主管柱轉移到分析柱,使進階分離發生在適用於甲醇極性的分析用極性柱,甲醇從二級柱析出即可經由分析檢測器檢出和定量。燃料甲醇(M99)可不經執行中心切割,僅藉主管柱分離即由監控檢測器檢出,此燃料甲醇(M99)質量百分比是由 100 扣除以外標法所測得之各不純物成分濃度。

備考 4.含甲醇燃料(M10~M99)之混合成分如果確定藉由主管柱(或其它單一管柱) 氣相層析法即可不與甲醇共析,可以不經執行中心切割,僅藉單管柱分離 並由監控檢測器(火焰離子化檢測器)檢出。其甲醇含量百分比可參考此燃料甲醇(M99)質量百分比由 100 扣除以外標法所測得之各不純物成分濃度;或如 CNS 14949、CNS 15087 低極性單一毛細管柱氣相層析法、及 CNS 15994 極性管柱氣相層析法等,以全成分相對回應因子百分比正規化法 (Normalization method) 或外標法(External standard method)(參考附錄 A) 定量其甲醇含量百分比。唯其水分無法由氣相層析法測定,須另以 CNS 15088 或 ASTM D1364 方法測定之。並依水分測定結果修正氣相層析檢測值。

#### 5. 意義及應用

5.1 甲醇一般以 70 %至 85 % (按體積計)與汽油混合為燃料使用, 參考 ASTM D5797 規定。本標準提供含甲醇燃料之甲醇含量測定法, 其適用測定之甲醇含量範圍可由 10 到 99 vol %, 通常濃度為 70 %至 85 % (M70 至 M85)。此法亦適用於分析掺混前之燃料甲醇(M99)產品。

#### 6. 裝置

試驗裝置如下。

- 6.1 氣相層析儀,須能在表 1 或表 2 所列條件下操作。具加熱閃蒸進樣口,亦稱分流 進樣口,以提供線性樣品分流進樣(例如:500:1)。此進樣口須能正確導入樣品。 載氣控制應具足夠精密度以提供可重現的管柱流量和分流比,以確保分析之完整 性。壓力和流量控制裝置之設計應可達到最佳操作所需之管柱載氣線速度。本測 定法需要兩個獨立的火焰離子化檢測器,不可能單用一個檢測器,因為單用一個 檢測器很難精確地設置中心切割時間,而可能妥協其決定精確切割時間的可靠 性。檢測器應符合 ASTM E594 規範之靈敏度標準。
- 6.1.1 中心切割技術藉由微流路閥門切換裝置連接以下五個組件: (1)主管柱,通常是非極性的,從進樣口連接到(微流控)裝置; (2)分析柱,通常是極性柱,從裝置連接到分析檢測器; (3)限流器或限流柱(一根細空管),從裝置連接到第二個檢測器,其功能為監控檢測器; (4)外部壓力控制器,連接裝置以輔助載氣控制兩管柱連上裝置之結合點壓力; (5)電磁閥,藉切換開關引導壓力到裝置的兩個點。通過切換施加載氣壓力的端點,從主管柱初分離的成分可以被傳送到監控檢測器檢出,或到分析柱進階分離,因此感興趣的目標化合物會在分析檢測器被檢出。

表 1 含甲醇燃料混合物之分析條件-氦載氣

電磁閥開啟期間(Valve on interval, min.)	2.37-2.60	3.25-3.36	
進樣□溫度,℃	250		
分流比	500	0/1	
主管柱壓力,kPa	259	9.2	
主管柱載氣流速, mL/min.	2	2	
分析柱壓力,kPa	190	).1	
分析柱載氣流速, mL/min.	3	3	
烘箱啟始溫度,℃	5	0	
啟始溫度維持時間, min.	5.	5	
升溫速率,℃/min.	1	5	
最終溫度,℃	190		
最終溫度維持時間, min.	3		
分析檢測器(FID)溫度, °C 300		00	
氫氣,mL/min. 45		5	
空氣,mL/min. 450		50	
輔助氣體,氦氣,mL/min. 25		5	
監控檢測器(FID)溫度, ℃	300		
氫氣,mL/min.	45		
空氣,mL/min.	450		
輔助氣體,氦氣,mL/min.	25		
注射體積,μL	0.	2	

電磁閥開啟期間(Valve on interval, min.)	1.42-1.52 1.94-2.06		
進樣□溫度,℃	250		
分流比	500/1		
主管柱壓力,kPa	172.6		
主管柱載氣流速, mL/min.	2.5		
分析柱壓力,kPa	120.7		
分析柱載氣流速, mL/min.	3.5		
烘箱啟始溫度,℃	50		
啟始溫度維持時間, min.	5.5		
升溫速率,℃/min.	15		
最終溫度,℃	190		
最終溫度維持時間, min. 3			
分析檢測器(FID)溫度, ℃	300		
氫氣,mL/min.	45		
空氣, mL/min. 450			
輔助氣體, 氦氣, mL/min. 25			
監控檢測器(FID)溫度, ℃	300		
氫氣,mL/min.	45		
空氣,mL/min.	450		
輔助氣體,氦氣,mL/min.	25		
注射體積,μL	0.2		

表 2 含甲醇燃料混合物之分析條件 - 氫載氣

- 6.2 進樣系統:需能將液體自動注入分流進樣口。注射量適合由 0.2 μL 到 2.0 μL。
- **6.3** 層析管柱:本測定法之精密度採用非極性二甲基聚矽氧烷交聯相塗層之熔矽毛細管柱和聚乙二醇塗層之熔矽毛細管柱。
- 6.3.1 主管柱:採用非極性二甲基聚矽氧烷交聯相塗層之熔矽開管毛細管柱,30 m x 0.25 mm 和 0.25 μm 薄膜厚度。此管柱安裝於分流進樣口到微流控裝置。分流進樣口處的管柱安裝須遵循 ASTM E1510。管柱另一端須搭配合適套圈再接入微流控裝置的適當端口。將套圈裝上管柱固定,及將管柱接入微流控裝置端口均須遵循微流控裝置製造商的操作指引。將管柱連接到微流控裝置需要格外小心,以不使(些微凸出套圈之)熔矽管柱破裂。
- **6.3.2** 分析柱:第二個開口管柱,30 m×0.25 mm,薄膜厚度 0.25 μm,所含之聚乙二醇 塗層為極性相。此分析柱一端接入微流控裝置,另一端連接分析檢測器。當進行

管柱連接時亦須遵守如 6.3.1 中描述的預防措施。

- 6.3.3 應壓力平衡所需之限流器:由惰性去活熔矽管柱組成,其尺寸須能與分析柱有相同流阻,並能儘量縮短主管柱析出峰傳到監控檢測器的滯留時間。從微流控裝置連接到監控檢測器之限流器典型尺寸,長約 1 m,內徑約 0.1 mm。此長度足以容納等效的分析柱氣流阻力。此限流器尺寸有助於主管柱析出物快速到達監控檢測器以提供可忽略的延遲時間,因而能確定準確的心切時間。
- **6.4** 微流控裝置:微流控裝置應處理成惰性以避免吸附任何樣本中的成分。其流路應 製作為極小體積之凹槽,以避免波峰展寬或呆容。這些裝置已可來自幾家製造商。
- 6.5 電子壓力控制器: 需能以電子式控制輔助載氣壓力來驅動將組分從主管柱轉移到分析柱。此控制器通過電磁閥連接到微流控裝置。壓力控制器必須能夠將壓力控制在至少 0.069 kPa 以內。
- 6.6 電磁閥:用以切換載氣流方向,使從限流柱點流向分析柱點,所需的電子開關裝置。典型的電磁閥應該能夠執行超過一百萬次循環。電磁閥應不含會干擾分析的組件。當電磁閥處於關閉位置,主管柱的載氣流被傳送到監控檢測器[如圖 1(a)]。當電磁閥處於開啟位置時,主管柱的載氣流則被傳送到分析柱,隨後到分析檢測器[如圖 1(b)]。分流限流器(Shunt Restrictor)被跨設在整個電磁閥輸出載氣流路的兩端,以對載氣不流經的部分提供吹掃細流(trickle purge)。
- 6.7 氣相層析儀控制功能,須具備可程序調控載氣壓力之方法,以將目標成分由主管 柱轉移到分析柱分離,並能程序調控進樣口載氣壓力,以便進行反吹。氣相層析 儀須能提供準確且可重現之烘箱溫度控制。該控制可能是透過儀器的硬體或軟體 設計。此外,需有適合層析數據信號之積分處理和執行內標法及/或外標法定量的 軟體。
- 6.8 數據處理系統,需有數據處理系統來蒐集擷取層析數據和控制氣相層析儀的操作 變數。數據處理系統需能執行內標法檢量線製作及樣品分析模式,要能有樣品質量和內標質量輸入功能。回應因子計算法參見 ASTM D4626。

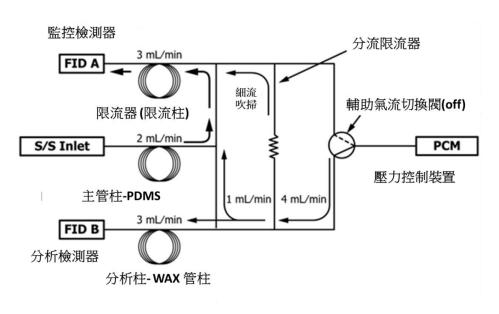


圖 1(a) 主管柱載氣經由心切系統導向監控檢測器(valve off)圖示

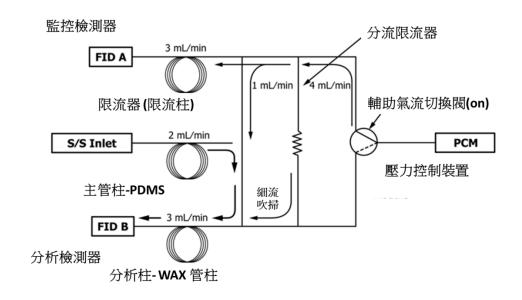


圖 1(b) 主管柱載氣經由心切系統導向分析檢測器(valve on)圖示(續)

#### 7. 試藥及材料

- 7.1 所有測試均應使用試劑級化學品。其它等級如經查明或確認其純度不會減低分析 準確度亦可使用。標準混合物製備參考 ASTM D4307。
- 7.2 載氣:氦氣或氫氣最低純度至少須達 99.95 %才可供為載氣。並應使用除氧系統和 氣體淨化器。

(警告: 氦氣和氫氣是高壓壓縮氣體。)

(警告:由於氫氣具高易燃性和潛在爆炸性,使用氫載氣需要額外的安全性考慮。 強烈建議採用氫感測器隨時監測 GC 柱箱中的氫氣洩漏。此監測設備應能於氫洩 漏時關閉氫氣流入氣相層析儀。)

7.3 檢測器氣體:氫氣、空氣和氦氣。所用氫氣和氦氣的最低純度應為 99.95 %。空氣

應為不含碳氫化合物等級。建議使用氣體淨化器於檢測器氣體。

- 7.4 校正和鑑定用標準品:標準品應包含待分析之所有目標化合物,以供依滯留時間鑑別各成分,及製備用於定量測量的校正標準品。這些材料應具已知純度且不含其它待分析成分。
- 7.4.1 甲醇:[警告:易燃,攝入(誤食)或吸入可能有害或致命。]最低純度要求至少 99 % (按體積計),且不含乙醇。推薦將用於製備校正混合物之甲醇儲存於無水硫酸 鈉。此甲醇含水量為分析所需,其測試法參考 CNS 15088。
- 7.4.2 乙酸乙酯:[警告:易燃,攝入(誤食)或吸入可能有害或致命。]此化合物作為內標使用。
- 7.4.2.1 內標被以固定量添加入所有含感興趣之分析物的校正標準品。繪製分析物與內標之峰面積比對應於分析物與內標含量比之關係圖,可得一線性關係。隨後, 此確定之線性關係可用於決定樣品中之分析物濃度。
- 7.4.3 稀釋劑: 1,2-二甲氧基乙烷(>99 %和無水),不含甲醇,用於製備校正標準品。 該稀釋劑應不含任何與甲醇和乙酸乙酯共析之化合物。

[警告:易燃,如攝入(誤食)或吸入可能有害或致命。]

- 7.4.4 汽油:經驗證不存在干擾成分之汽油可為替代用稀釋劑。此汽油應不含甲醇和乙酸乙酯。可將此稀釋汽油當作樣品分析,以查證其層析圖中不存在任何與甲醇或乙酸乙酯共析的其它組分。
- 7.4.5 燃料甲醇(M99)中之雜質:需要以下列化學品確定燃料甲醇中雜質之回應因子。 這些化學品至少應達到 7.1 規定之純度等級:乙醇、丙酮、異丙醇、正丙醇、2-丁醇、異丁醇和 1-丁醇。

[警告:所有這些化學品都易燃,如攝入(誤食)或吸入可能有害或致命。]

- 7.5 校正標準品混合物:本測定法需要兩種類型的校正程序。一組校正標準品混合物用於分析燃料甲醇(M99)。另一組校正標準品混合物用於分析含甲醇燃料中之甲醇。
- 7.5.1 玻璃器皿:需要 25 mL 和 100 mL A 級容量瓶。此外,需要備有 0.1 mL 分度之 25 mL A 級滴定管(其公差需達 0.03 mL, TD)以配製校正標準品。及需要一支用於 吸取乙酸乙酯的 10 mL 滴定管(刻度在 0.05 毫升)。
- 7.5.2 檢查水等其他雜質。大多數 GC 方法用於測量水都不具足夠準確度,故應以其它程序測量,例如測試方法 CNS 15088 或 ASTM D1364,並將其結果用於修正層析數據以得其歸一化的結果值。假如發現任何本 GC 方法無法檢測的雜質成分也存在樣品混合物中,須確定他們的濃度,並作出適當的修正。
- 7.6 燃料中甲醇標準品之製備:含甲醇燃料之混合校正標準品製備指引參見表 3。此標準品溶液配製在 25 mL 容量瓶中。其最終體積固定為 25 mL 是由加入 1,2-二甲氧基乙烷或汽油(如 7.4.4)至容量瓶刻度作為稀釋劑。
- 7.6.1 在 25 mL 容量瓶中,以移液管先移入 1.0 mL 乙酸乙酯,再以 7.6 所配標準品溶

液稀釋至刻度。此溶液用於製作校正檢量線。

甲醇%	10	30	40	50	85	90	95	97	99
甲醇(mL)	2.5	7.5	10	12.5	21.25	22.5	23.75	24.25	24.75
1,2-二甲氧基乙烷	平衡	平衡	平衡	平衡	平衡	平衡	平衡	平衡	平衡
總體積(mL)	25	25	25	25	25	25	25	25	25

表 3 用於含甲醇燃料混合物分析之校正標準品體積法製備指引

#### 7.7 燃料甲醇(M99)標準品的製備

7.7.1 回應因子用標準品溶液:配製含有 7.4.5 中各組分約 50 mg/kg 的標準品溶液,用於燃料甲醇分析。首先以秤重法配製儲備溶液(母液),須精秤到 0.1 mg,將 7.4.5 所列各組分約 0.100 g 逐一加入 100 mL 容量瓶中精秤。再添加試劑級甲醇作為稀釋溶劑並記錄甲醇的質量。這將產生每種成分各約 1,260 mg/kg 的標準品儲備溶液(母液)。移取 1.0 mL 儲備溶液放入 25 mL 容量瓶中,精秤記錄質量,再以甲醇稀釋後秤重。記錄每一步的質量,以確定標準品質量濃度。此二階溶液之成分濃度大約是 50 mg/kg,用於決定個別雜質成分之回應因子。計算最終溶液之雜質成分濃度(C<sub>i</sub>), mg/kg 為單位,使用以下等式:

 $(C_i) = \{ [w_1/(w_1+wm_1)] \times w_2 \times 10^6 \} / (w_2 + wm_2) \dots (1)$ 

式中, w<sub>1</sub>:第一階(儲備)溶液中雜質成分的質量,

wm<sub>1</sub>:第一階(儲備)溶液中甲醇的質量,

w<sub>2</sub> : 第一階(儲備)溶液等分試樣的質量,和

wm<sub>2</sub> : 第二階標準溶液中甲醇的質量。

#### 8. 取樣

- 8.1 因為預計甲醇蒸汽壓力小於 21 kPa (3 psi),燃料甲醇可以敞口容器取樣。從散裝存儲到敞口容器之手動採樣說明,請參閱 ASTM D4057。樣品取出後須立即塞住容器瓶蓋。
- 8.2 為儘量減少碳氫化合物之輕餾分損失,須冷卻樣品至4℃或更低,再將等分試樣轉移到自動注射器之樣品瓶,並立即密封。

#### 9. 裝置準備和查證

9.1 層析柱安裝

從進樣口安裝主管柱到微流控裝置。及從微流控裝置安裝分析柱(極性柱)到分析 檢測器。更多毛細管柱安裝信息請參考 ASTM E1510。

9.2 限流器安裝

從微流控裝置安裝限流器(限流柱,0.1 mmID 熔矽空管),連接到監控檢測器。使用儀器裝置配備軟體(或可從 Web 下載稱為 "Dean Switch Calculator")計算,以

確定確切的限流柱長度。長度約為 78 厘米之限流柱具有與分析柱等效的氣動阻力,其長度和直徑選擇在於最小化分析物到達監控檢測器的滯留時間。

- 9.2.1 使用軟體(見 9.2)試算決定 50 ℃烘箱溫度下之氦或氫載氣所需之壓力。於氦載氣,將軟體中的主管柱流量設置為 2 mL/min,分析柱流量設置為 3 mL/min,此設置得壓力如表 1 所示。對於氫載氣,在軟體中設置主管柱和分析柱流量分別為 2.5 mL/min 和 3.5 mL/min,此設置將產生壓力如表 2 所示。
- 9.3 燃料甲醇(M99)分析條件

依所用載氣種類,參考表1或表2所示,設置氣相層析儀操作條件。

9.3.1 確定將輔助載氣切換閥設定在關閉位置。使用表 1 (氦氣)或表 2 (氫氣)的儀器條件,注入 1.0 μL校正標準液(7.7.1 製備)。燃料甲醇由主管柱層析之圖例如圖 2 (氦載氣)和圖 3 (氫載氣)。記錄成分滯留時間並查證其與表 4 中所列的滯留時間相似。注意表 1 和表 2 條件可能會產生輕微不同的滯留時間。

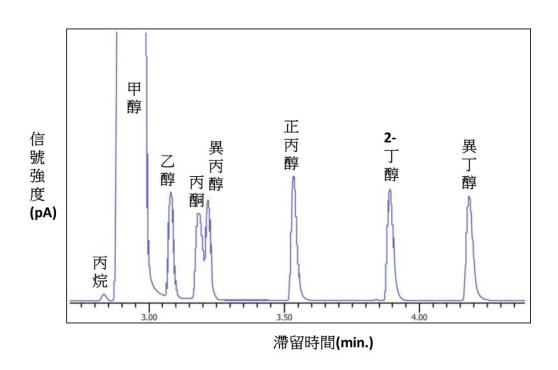


圖 2 從監控檢測器所得典型雜質成分的燃料甲醇層析圖(氦載氣)

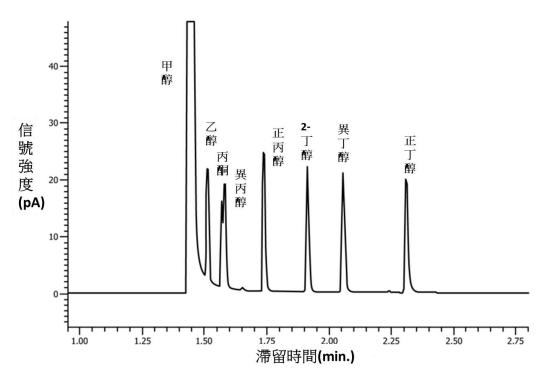


圖 3 從監控檢測器所得典型雜質成分的燃料甲醇層析圖(氫載氣)

表 4 使用氦氣和氫氣載氣分析 M85 和 M99 獲得的保留時間

M85 混合燃料中甲醇及乙酸乙酯根據表 1 (氦載氣)和表 2 (氫載氣)之固定壓力條件及 50 ℃層析之滯留時間				
成分名稱	監測柱	分析柱	<u>載氣</u>	
甲醇	2.418	4.12	氦	
乙酸乙酯(I.S.)	3.286	4.903	氦	
甲醇	1.448	2.653	氫	
乙酸乙酯(I.S.)	1.970	<u>3.142</u>	氫	
從監測柱所獲得燃	料甲醇(M99)分析之	滯留時間(min.)		
成分名稱	<u>氦載氣</u>	氫載氣		
甲醇	2.971	1.44		
丙烷	2.831	1.39		
乙醇	3.183	1.509		
丙酮	3.216	1.567		
異丙醇	3.534	1.579		
正丙醇	3.89	1.736		
2-丁醇	3.985	1.911		
乙酸乙酯(I.S.)	4.063	1.96		
異丁醇	4.184	2.054		
1-丁醇	4.703	2.308		

#### 9.4 含甲醇混合燃料之分析條件

依載氣種類參考表 1 或表 2 設置氣相層析條件,確定將電磁閥設在關閉位置,柱箱溫度程序以 50 ℃保持等溫 5.5 分鐘,分析 7.6.1 製備之含有 85 %甲醇和乙酸乙酯及 1,2-二甲氧基乙烷的校正標準品溶液,從監控檢測器可得層析圖如圖 4。以氫氣為載體時亦可得類似的層析圖。在數據處理系統中放大此層析圖,以選擇中心切割時窗。在甲醇峰左側,選擇以波峰開始上升的地方,再往前大約 0.1 分鐘為開始時間。然後在甲醇峰後,選擇信號完全回到基線的時間為結束時間。此可由檢查記錄層析圖之積分刻度線來參考選擇切割時窗,例如以積分刻度後 0.1 分鐘為波峰回到基線時間。前述所選擇甲醇峰前後兩個時間就組成其心切時窗。重複前述過程可決定乙酸乙酯的心切時窗。在這兩組心切時間間隔內,電磁閥是如圖1A 和 1B 所示打開(on)和關閉(off)。在此須強調表 1、表 2 所示心切時窗僅為參考範例,因為這些值可能因管柱尺寸、載氣特性及其流量和柱箱溫度設定等選擇而異。

- 9.4.1 依 9.4 所決定的心切時窗,使電磁閥在選定的時間啟動打開(on)和關閉(off)。
- 9.4.2 参考表 1 或表 2 條件,但將烘箱設定以 50 ℃維持 5.5 分鐘。注入 9.4 含有甲醇和乙酸乙酯的標準試樣 (7.6.1 製備)。記錄乙酸乙酯由分析柱析出所需的時間。再增加 0.5 分鐘,此時,轉移到分析柱的甲醇和乙酸乙酯已可完全析出。表 4 提出近似的成分滯留時間範例,不同儀器條件設置所得的成分滯留時間可能略有不同。

#### 9.5 加速移除基質之載氣壓力和烘箱溫度程序控制

在一段分析時間後,當乙酸乙酯已如 9.4 所述從分析柱中析出,可為兩管柱啟動壓力調控程序以反吹(逆洗)仍需從主管柱中析出的殘餘汽油成分。此壓力調控程序也用於加速流洗出進入分析柱的汽油成分。9.4.2 所記錄的時間即可為啟始反吹壓力程序的時間。這種反吹模式是透過提高分析柱的載氣壓力,使以高速升壓至414 kPa (即 414 kPa/min 至 620 kPa/min),同時以高速減壓,降低主管柱壓力到 6.89 kPa,並保持這個壓力程序直到結束層析運行時間,以藉由提高分析柱壓力加速基質析出。另在啟動壓力調控程序期間,同時將烘箱以 25 ℃/min 升溫至 190 ℃,維持 2 分鐘。這些操作程序可使層析運行時間縮短在 10 到 12 分鐘內。由不進樣的空白分析可以查證其不存在任何殘留成分。

#### 9.6 以甲醇混合燃料檢查中心切割時間

移取 16 mL 甲醇和 1.0 mL 乙酸乙酯到 25 mL 容量瓶中製備甲醇燃料混合物,以 7.4.4 所述之汽油稀釋到標線。在表 1 或表 2 條件下(氦載氣或氫載氣)分析這種混合物。啟用 9.5 所述的壓力和溫度調控程序,確認甲醇和乙酸乙酯出現在分析檢測器信號中,如圖 5 (氦載體)或圖 6 (氫載體)所示。

9.6.1 分析 9.6 所用汽油。查證在對應於甲醇和乙酸乙酯析出的滯留時間沒有信號峰。 檢查層析圖以查證並無其它峰合併於甲醇峰和內標峰析出之前或之後。

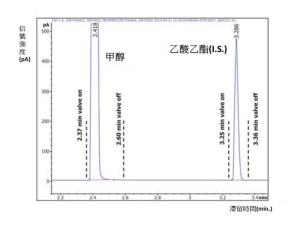


圖 4 用於確定切割時間之甲醇和乙酸乙酯混合物層析圖(氦載氣)

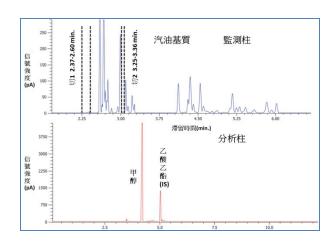


圖 5 以汽油基質試樣層析圖(上圖)中所指示的時間執行中心切割後 從分析檢測器獲得之層析圖例(下圖)(氦載氣)

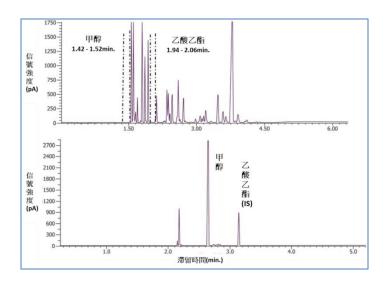


圖 6 以含甲醇燃料混合物層析圖(上圖)中所指示的時間執行中心切割後, 從分析檢測器獲得之層析圖例(下圖)(氫載氣)

9.7 層析柱過載會導致對於某些組分之分離度下降。過載峰型會呈傾斜狀,且其滯留時間會產生變異(偏差),因此可能導致成分誤鑑別。在管柱評估和分流進樣線性研究時,須注意任何出現前傾斜的波峰,前傾斜峰即顯示管柱過載。須注意依試樣成分濃度範圍選擇分析條件,避免因分析條件在實樣分析過程中導致此過載問題。進階資訊可參閱 ASTM E594。針對高濃度甲醇,以分流式進樣之兩種載氣的分流比均設定為 500:1。

#### 10. 校正與標準化

- **10.1** 含甲醇燃料中甲醇分析用之校正標準品分析,當掺配混合標準品時須修正所用含 氧化物的雜質百分比。並儘可能使用純度至少為 99.5 %或更高的含氧化物原液。
- 10.1.1 對於製備標準品使用之 1,2-二甲氧基乙烷,須先檢查該 1,2-二甲氧基乙烷層析圖之成分峰,確認不存在干擾甲醇和乙酸乙酯的信號。由使用 9.6 中確定的心切時間,注入 0.2 μL 1,2-二甲氧基乙烷,即可查證其在甲醇和乙酸乙酯由分析柱中析出之相應時間不存在成分峰。
- 10.2 使用 7.6.1 配製的標準品溶液。此標準品涵蓋 10 %至 99 %甲醇(體積濃度)。
- 10.3 按甲醇含量由小到大的順序分析,逐一注入 0.2 μ L 7.6.1 所製備的校正標準品溶液,查證電磁閥根據 9.4 設定的心切時間進行切換,使甲醇和乙酸乙酯轉移至分析柱析出。
- 10.4 記錄各標準品分析所得甲醇和內標峰的面積。
- **10.5** 從數據處理系統中獲取甲醇對乙酸乙酯的峰面積比。從標準品製備數據(表 3)獲取甲醇對乙酸乙酯的數量(體積量)比。
- 10.6 面積比與數量比的關係圖,如圖 7 (七個級別)所示的線性關係是使用氦氣為載氣,和圖 8 (9 個級別)使用氫為載氣。查證校正檢量線的相關係數至少為 0.999。 並以強制通過原點作校正。

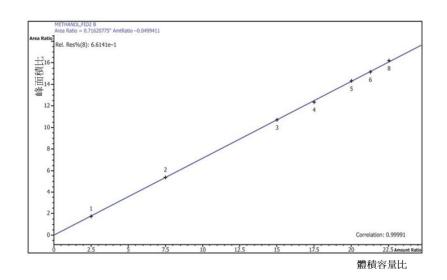


圖 7 甲醇對內標之峰面積比與體積容量比的線性回歸圖(氦載氣)

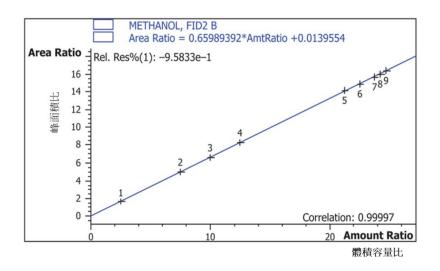


圖 8 甲醇對內標之峰面積比與體積容量比(v/v)的線性回歸圖(氫載氣),甲醇濃度範圍 10 %~99 %。

**10.7** 如果無法使用電子數據處理系統,可以電子表格或其他軟件進行如下所示計算。 電子表格將有助於線性回歸分析,確定產生如 10.6 所述的線性等式。

$$\frac{A_i}{A_s} = \left(\frac{m_i}{m_s}\right) \left(\frac{1}{RRF}\right). \tag{2}$$

式中, A:標準品 i 之甲醇峰面積,

 $A_s$ : 乙酸乙酯之峰面積,

 $m_i$  :標準品 i 中甲醇之體積百分比,以及

m<sub>s</sub>:乙酸乙酯之體積百分比。

常數 1/RRF 是斜率。RRF 是甲醇相對於乙酸乙酯的相對回應因子。

#### 10.8 燃料甲醇之校正分析

準備 7.7.1 中描述的校正標準品。將儀器設置為表 1 (氦氣)或表 2 (氫氣)中的條件。確保閥門保持在關閉位置,注入含有可能雜質成分的標準品溶液。典型層析圖如圖 2 和圖 3 所示。分別記錄所有添加到甲醇中之雜質成分峰面積。使用數據處理系統或利用下面等式(3)確定加入到甲醇中個別組分的回應因子。此處回應因子校正以質量濃度為基礎。

$$(\mathbf{RF})_{\mathbf{i}} = \frac{(m_i)}{(A_i)}....(3)$$

式中, (RF) i : 雜質成分之回應因子,

m; :以 mg/kg 為單位之雜質成分濃度,以及

A; : 雜質成分峰面積。

#### 11. 品質管制

- 11.1 定期進行統計品質保證(品質管制)程序,監控分析精密度和準確度,参考 ASTM D6299 或同等技術,使用第 12 節中概述的程序測量乙醇和甲醇濃度。每次校正 後以及之後的每天使用前均須以包含至少一支已知乙醇和甲醇含量的品質查核 樣品作對照分析,以確認儀器性能及其測試程序。
- **11.1.1** 已知濃度的標準品可以來自供應商、或者經過交叉比對檢查程序,或者以秤重 法製備如表 3 所示標準品,再以甲醇密度確定甲醇之體積百分比。

#### 12. 氣相層析分析程序

#### 12.1 燃料甲醇分析

依所使用的載氣,參考表 1 或表 2,設置儀器操作條件。須確定電磁閥門設定在關閉位置,分析過程不作切換。

12.1.1 使用與分析校正標準品之相同條件,注入 1.0 μL分析燃料甲醇樣品。所得層析圖應如圖 2 和圖 3 所示。以滯留時間作雜質成分鑑定並記錄該雜質成分峰面積。記下任何無法鑑別峰之滯留時間。

#### 12.2 含甲醇燃料混合物的分析

以移液管移取 1.0~mL 乙酸乙酯置入 25~mL 容量瓶,添加待測之含甲醇燃料混合物到刻度線。在表 1 或表 2~條件(氦或氫載氣)下,注入  $0.2~\text{\mu}$  L 含內標試樣進行分析。記錄所得甲醇及乙酸乙酯之峰面積,以計算其甲醇體積百分比。

#### 13. 計算

#### 13.1 燃料甲醇

獲取燃料甲醇中已鑑別之雜質成分面積,在數據處理系統中使用外標法定量模式,計算各鑑別雜質成分之濃度百分比。對於那些未鑑別的雜質成分,可採用與 其最靠近之已鑑別雜質成分的回應因子。

13.1.1 各雜質成分的質量百分比依下面等式 4 作計算。

$$(m_i) = (RF)_i(A_i) \times 10^{-2}$$
....(4)

式中,  $m_i$  :雜質成分之質量百分比,

 $A_i$  : 雜質成分峰面積,和

 $(RF)_i$  : 雜質成分的回應因子。

13.1.2 甲醇質量百分比由下等式以 100 扣除水及雜質成分質量百分比計算之。

$$A = 100 - W_{H2O} \% - [(\Sigma m_i) \%].....(5)$$

式中, A:甲醇質量百分比,

 $(\Sigma m_i)$ % :在 13.1.1 中所確定之雜質成分質量百分比的總和,和

W<sub>H20</sub>% : 燃料甲醇中水的質量百分比。

13.1.3 水分質量百分比測定,參考 CNS 15088 或 ASTM D1364 方法測定之。

- 13.2 含甲醇混合燃料:在數據處理系統藉由如 10.7 所建立各階校正標準品的檢量線關係,設置內標準定量模式,用於分析含甲醇混合燃料之甲醇濃度。使用在 12.2 節中由注入甲醇試樣所獲得的甲醇和乙酸乙酯峰面積,利用等式(2)計算,可內插出甲醇體積百分比。
- 13.3 如果數據處理系統無可用之內標準定量模式,亦可使用試算表繪製面積比與數量 比的關係圖,如 10.7 所示,使用試算表軟體確定線性回歸係數和校正檢量線,即 可用於求解試樣之甲醇濃度。
- 13.4 如需報告含甲醇燃料之甲醇質量百分比濃度,使用以下方程式作換算:

$$W \% = (V \%/D_f) \times 0.7918 \dots (6)$$

式中, w%:燃料中甲醇的質量百分比,

 $D_f$  : 燃料在 15.5 ℃/15.6 ℃ (60 ℉/60 ℉)時的相對密度,以及

V%:由本方法測定的燃料中甲醇體積百分比。

#### 14. 報告

14.1 依第 13 節之測定結果,報告含甲醇燃料混合物之甲醇體積百分比到最接近的 0.01 %;報告燃料甲醇的質量百分比到最接近的 0.01 %。參考 ASTM E29 指引使用適當有效數字。

#### 15. 精密度及偏差

#### 15.1 精密度

本測試方法的精密度將由實驗室間比對測試研究(ILS)結果,經統計分析訂定。

備考: 因為參加的實驗室家數不足,無法開展實驗室間研究(ILS),目前尚未提 出重複性和再現性;然而,本測試方法是甲醇規範(ASTM D5797)的一部 分,也是業界所需,委員會成員認為保留此測試方法很重要。並計畫到 2025 年繼續完成實驗室間比對測試研究(ILS)。

#### 15.2 暫定重複性

依據 ASTM A21.5.1 手冊中暫定重複性標準差之定義,單一實驗室分析含甲醇燃料混合物以及燃料甲醇樣品所得之重複性標準差數值列於表 5 和表 6, 二者均包含使用氦氣和氫氣為載氣之重複度。

15.2.1 表 5 中相關的重複性標準差數據源自兩台不同儀器(舊的和新的),因為該新、 舊儀器之重複度被確定為統計上具顯著差異,該組新、舊儀器實測數據之標準 差(sd)、自由度(df)和甲醇濃度範圍彙整比較於表 7。

#### 15.3 偏差

目前尚無法做出任何偏差陳述或聲明,因為本測定法尚未以行業認可的驗證參考物質(CRM)進行方法評估。

#### 16. 關鍵詞

16.1 燃料甲醇;甲醇中的雜質;汽油中之甲醇含量;甲醇燃料;甲醇汽油混合物

表 5 三種不同含甲醇燃料混合物樣品之分析重複性(使用氦和氫為載氣)

	<b>氢</b> 載氣				
分析\甲醇 vol %	樣品 1	樣品 2	樣品 3		
1	71.30	88.96	85.26		
2	70.72	89.48	85.24		
3	71.48	88.60	85.22		
4	71.38	89.39	85.33		
5	71.63	89.41	85.32		
6	71.70	89.38	85.18		
7	71.57	89.04	85.29		
8	71.69	88.76	85.38		
平均值	71.43	89.13	85.28		
標準差(Std.Dev.)	0.30	0.31	0.07		
相對標準差(RSD %)	0.42	0.35	0.08		
重複性標準差(epeatability Std.Dev.)	0.74	0.77	0.16		
	氫載氣				
分析\甲醇 vol %	樣品 4	樣品 5	樣品 6	樣品 7	
1	86.73	85.76	85.43	99.20	
2	86.72	85.11	85.45	99.42	
3	87.24	85.10	85.48	99.45	
4	87.25	85.32	85.53	99.21	
5	87.25	84.75	85.51	99.31	
6	87.31	85.31	85.60	99.37	
7	87.23	85.24	85.52	99.45	
8	87.11	85.44	85.41	99.25	
平均值	87.11	85.25	85.49	99.33	
標準差(Std.Dev.)	0.24	0.27	0.06	0.10	
相對標準差(RSD %)	0.28	0.32	0.07	0.11	
重複性標準差(rpeatability Std.Dev.)	0.59	0.67	0.15	0.26	

表 6 燃料甲醇之分析重複性(使用氦和氫為載氣)

注意 1. 燃料甲醇是由試藥級甲醇製備。

注意 2. 表中數據未經水分含量修正。

燃料甲醇之分析重複性		
分析\甲醇 mass %	氦載氣	氫載氣
1	98.69	97.93
2	98.69	98.21
3	98.67	98.19
4	98.68	98.35
5	98.69	98.37
6	98.68	97.99
7	98.68	98.18
平均值	98.68	97.17
標準差(Std.Dev.)	0.01	0.17
相對標準差(RSD %)	0.01	0.17
重複性標準差(rpeatability Std.Dev.)	0.02	0.41

表 7 統計比較表 5 中源自新、舊儀器之分析數據標準差

	標準差	自由度	濃度範圍
新儀器	0.06	49	70-97
舊儀器	0.25	21	71-94

## 附錄A

(參考)

#### 以單管柱氣相層析法測定甲醇燃料之甲醇含量

#### A.1 滴用範圍

本附錄方法適用於測定含甲醇燃料(M10~M99)之甲醇含量百分比,唯須能確定其混合成分由此極性管柱(或其它單一管柱)氣相層析法即可分離,不與甲醇峰共析。

#### A.2 方法概要

藉由以精密自動注射器進樣之單管柱氣相層析法分離含甲醇燃料(M10~M99)之混合成分,再以外標法(External standard method)定量其甲醇含量百分比。

#### A.3 試藥及材料

參考 7.試藥及材料。所有測試均應使用試劑級化學品。其它等級如經查明或確認 其純度不會減低分析準確度亦可使用。標準混合物製備參考 ASTM D4307。

A.3.1 甲醇校正標準品之製備:參考 7.6,含甲醇燃料之混合校正標準品製備指引如表 3,將標準品溶液配製在 25 mL 容量瓶中。其最終體積固定為 25 mL,可由加入 1,2-二甲氧基乙烷(1,2-dimethoxyethane,簡稱 DME)或其他不干擾分析之溶劑至 容量瓶刻度作為稀釋劑。

#### A.4 裝置

A.4.1 氣相層析儀,須能在表 A1 或表 A2 所列條件下操作。具可精密進樣之自動注射器。具加熱閃蒸進樣口,亦稱分流進樣口,以提供線性樣品分流進樣(例如 200:1 或 500:1)。此進樣口須能正確導入樣品。載氣控制應具足夠精密度以提供可重現的管柱流量和分流比,以確保分析之完整性。壓力和流量控制裝置之設計應可達到最佳操作所需之管柱載氣線速度。本測定法需要一個獨立的火焰離子化檢測器。檢測器應符合 ASTM E594 規範之靈敏度標準。

#### A.5 步驟

- A.5.1建立 GC 條件後,以 A.3.1 甲醇校正標準品查核 GC 分析系統之線性回應。以自動注射器搭配 5 uL 注射針取 0.5 uL 注射量分析各階標準品,建立固定注射體積所得之甲醇檢量線。含空白分析至少六個點之濃度與峰面積的線性相關係數 r 值需達 0.995 以上。此外標檢量線可搭配每批次分析前之檢量線查核分析,用於計算相同注射量之試樣中甲醇的 vol %。
- A.5.2 試樣分析:經 A5.1 查核確認線性回應的分析系統,可由接近待測試樣中甲醇濃度之相應標準品為參比標準品,每天以自動注射器搭配 5 uL注射針取 0.5 uL注射量所建立之甲醇回應系數,以外標法計算相同注射量之試樣中甲醇的 vol %。甲醇(純度>99% 試劑)、甲醇稀釋標準品及含甲醇燃料等試樣之層析參考圖例如圖 A1、圖 A2、圖 A3。

備考: 樣品之甲醇濃度範圍不一者,亦可透過檢量線查核管制,對照 A5.1 之 檢量線計算試樣中甲醇的 vol %。 A.6 結果表示:燃料之甲醇含量可依需求,以體積濃度(vol %)或重量濃度(mass %)表示。如需報告含甲醇燃料之甲醇質量百分比濃度,可參考使用 13.4 方程式(6)作換算。

#### A.7 報告

A.7.1 依第 A6 節之測定結果,報告含甲醇燃料混合物之甲醇體積百分比或質量百分比 到最接近的 0.01 %。參考 ASTM E29 指引使用適當有效數字。

#### A.8 精密度

- A.8.1 精密度:本測試方法之精密度由單一實驗室測試研究結果暫訂。
- A.8.2 暫定重複性:單一實驗室分析燃料甲醇以及含甲醇燃料混合物樣品所得之重複性標準差數值列於表 A3 和表 A4,二者分別是以氦氣和氫氣為載氣之甲醇層析重複度。實驗數據顯示兩分析儀器系統之甲醇重複度均可達相對標準差小於 1.0 %。

表 A1 含甲醇燃料混合物之極性管柱分析條件-氦載氣(參考範例 1)

進樣□溫度,℃	250
分流比	500:1 或 200:1
毛細管柱	DB-WAX 60m * 0.25mmID * 0.50μm
管柱載氣流速,mL/min.	1.7
烘箱啟始溫度,℃	60
啟始溫度維持時間, min.	0
升溫速率,℃/min.	8
最終溫度,℃	220
最終溫度維持時間, min.	0
檢測器(FID)溫度,℃	250
氫氣,mL/min.	40
空氣,mL/min.	400
輔助氣體,氦氣, mL/min.	25

## CNS 8523(草-修 1120830):2023

表 A2 含甲醇燃料混合物之極性管柱分析條件-氫載氣 (參考範例 2)

進樣口溫度,℃	250
分流比	200:1
毛細管柱	DB-WAX 60m * 0.32mmID * 0.25μm
管柱載氣流速, mL/min.	2.4
烘箱啟始溫度,℃	60
啟始溫度維持時間, min.	0
升溫速率,℃/min.	6
最終溫度,℃	210
最終溫度維持時間, min.	0
檢測器(FID)溫度, ℃	250
氫氣,mL/min.	40
空氣,mL/min.	400
輔助氣體,氦氣,mL/min.	25
注射體積,μL	0.5

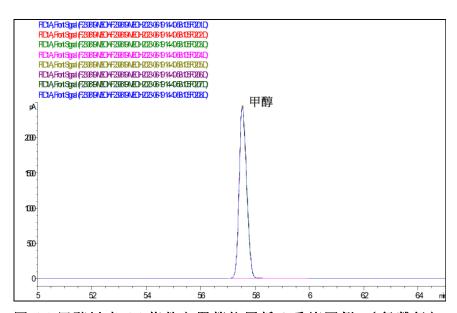


圖 A1.甲醇以表 A1 條件之單管柱層析 8 重複圖例。( 氦載氣 )

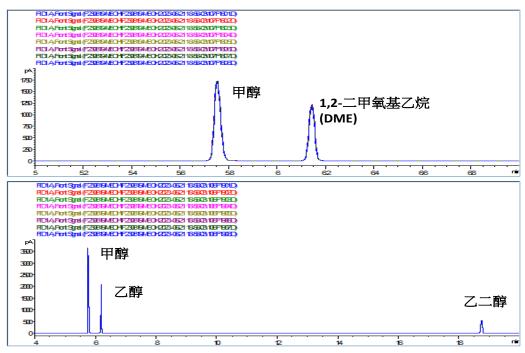


圖 A2. 甲醇稀釋標準品(上圖)及含甲醇燃料混合物(下圖)以表 A1 條件之單管柱層析 8 重複圖例。( 氦載氣 )

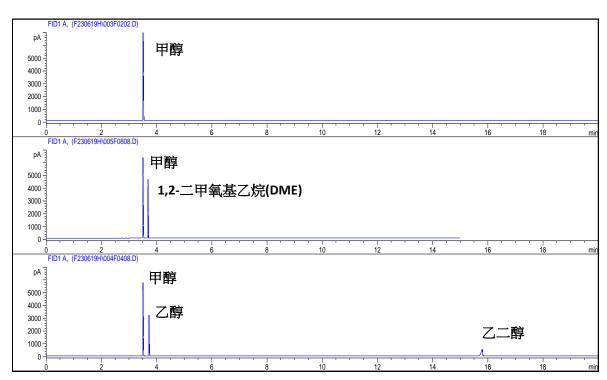


圖 A3. 甲醇(上圖)、甲醇稀釋標準品(中圖) 及含甲醇燃料混合物(下圖)以表 A2 條件之單管柱層析圖例。(氫載氣)

表 A3 甲醇及含甲醇燃料混合物以表 A1 條件之單管柱層析重複性測試數據。(氦載氣)

0.5uL分流比	500:1	500:1			500:1		200:1		200:1		
GC載氣	Не	Не	Не	Не	Не	Не	Не	Не	Не	Не	Не
FID 峰面積	MEOH-100	МЕОН-63	EtOH-24	EG-13	MEOH-65	DME-35	MEOH-65	DME-35	МЕОН-63	EtOH-24	EG-13
1	4654.5	3098.4	1626.6	758.7	3177.7	1995.0	7550.2	4750.1	7372.7	3893.4	1876.9
2	4651.2	3071.2	1609.3	762.6	3152.8	1981.6	7559.7	4755.9	7424.8	3906.4	1881.9
3	4733.3	3086.1	1617.0	758.0	3187.8	2004.5	7539.4	4747.9	7417.7	3904.1	1891.2
4	4649.4	3067.1	1608.6	755.9	3165.5	1990.6	7555.3	4754.8	7326.2	3864.7	1871.4
5	4661.7	3078.8	1613.6	762.5	3186.3	2000.6	7584.0	4772.4	7353.9	3876.7	1862.7
6	4657.6	3072.5	1610.2	757.6	3175.2	1996.7	7639.3	4803.9	7391.0	3902.4	1879.7
7	4646.1	3080.1	1614.3	759.6	3158.1	1985.0	7665.7	4823.3	7422.0	3918.9	1875.5
8	4641.2	3056.6	1602.1	761.1	3133.1	1971.4	7644.9	4788.9	7411.8	3913.2	1879.8
平均值 Avg(8)	4661.9	3076.4	1612.7	759.5	3167.1	1990.7	7592.3	4774.6	7390.0	3897.5	1877.4
標準差(Stdev.)	29.57	12.63	7.20	2.41	18.58	10.90	49.89	28.00	36.15	18.42	8.24
相對標準差(RSD%)	0.63	0.41	0.45	0.32	0.59	0.55	0.66	0.59	0.49	0.47	0.44

表 A4 甲醇及含甲醇燃料混合物以表 A2 條件之單管柱層析重複性測試數據。(氫載氣)

0.5uL分流比	200:1		200:1			200:1	
GC載氣	H2		H2	H2	H2	H2	H2
FID 峰面積	MEOH-100		MEOH-63	EtOH-24	EG-13	MEOH-65	DME-35
1	11607.6		7872.6	4236.9	2094.4	7762.9	4942.3
2	11538.7		7822.8	4211.0	2093.8	7878.7	5011.3
3	11577.0		7779.2	4185.9	2113.5	7895.2	5040.1
4	11634.9		7838.7	4226.6	2125.0	7975.5	5091.7
5	11700.3		7847.5	4224.3	2102.2	7947.9	5064.9
6	11735.8		7750.2	4172.5	2084.4	7801.4	4988.3
7	11787.6		7833.9	4222.0	2100.6	7875.2	5025.2
8	11833.4		7825.8	4217.9	2109.6	7798.6	4971.0
平均值 Avg(8)	11676.9	•	7821.3	4212.2	2102.9	7866.9	5016.9
標準差(Stdev.)	104.48		38.99	21.91	12.80	74.77	49.33
相對標準差(RSD%)	0.89		0.50	0.52	0.61	0.95	0.98

#### 參考資料

- [1] ASTM D7920, Standard Test Method for Determination of Fuel Methanol (M99) and Methanol Fuel Blends (M10 to M99) by Gas Chromatography.
- [2] ASTM D1364, Test Method fo Water in Voltaile Solvents (Karl Fischer Reagent Titration Method).
- [3] ASTM D4175 Terminology Relating to Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants D4307 Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards.
- [4] ASTM D4814 Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel.
- [5] ASTM D4626 Practice for Calculation of Gas Chromatographic Response Factors.
- [6] ASTM D5797 Specification for Methanol Fuel Blends (M51-M85) for Methanol-Capable Automotive Spark-Ignition Engines.
- [7] ASTM D6299 Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance.
- [8] ASTM E29 Standard Practice for Using Significant Digits in Test Data to DetermineConformance with Specifications.
- [9] ASTM E355 Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships.
- [10] ASTM E594 Practice for testing flame ionization Detectors Used in gas or supercritical fluid chromatography.
- [11] ASTM E1064 Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration. (CNS 15088)
- [12] ASTM E1510 Practice for Installing Fused Silica Open Tubular Capillary Columns in Gas Chromatographs.