

## 中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 0720—2002

---

### 汽油中含氧化合物测定法 (气相色谱及氧选择性火焰离子化检测器法)

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

2002-05-31 发布

2002-07-01 实施

---

国家经济贸易委员会 发布

## 前 言

本标准等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D 5599-00《气相色谱及氧选择性火焰离子化检测器测定汽油中含氧化合物标准试验方法》。

本标准与 ASTM D 5599-00 的主要差异：

本标准在采用 ASTM D 5599-00 引用标准时，采用我国相应等效的国家标准；对我国无相应标准的，在本标准中引用其实质内容。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：金珂。

汽油中含氧化合物测定法  
(气相色谱及氧选择性火焰离子化检测器法)

SH/T 0720—2002

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

1 范围

1.1 本标准规定了用气相色谱法测定终馏点不大于 220℃ 的汽油中有有机氧化合物含量的方法，待测含氧化合物的沸点不超过 130℃。本标准测定含氧化合物的含量范围为：0.1% (m/m) ~ 2% (m/m)。

1.2 本标准的目的是测定汽油中存在的每种含氧化合物的含量，这要求对每个待测含氧化合物逐一性以便于校正计算，然而，由于本标准中使用的氧选择性检测器的响应与氧的质量成正比，因此，无论定性与否，都可以测定样品中任何含氧化合物贡献的氧含量。汽油中总氧量可通过准确测定的各含氧化合物含量的加和得到。样品中存在的其他未校正或未知的含氧化合物的峰面积之和可以换算为氧含量并与已知含氧化合物的氧含量相加。

1.3 本标准没有对所涉及到的所有安全问题提出建议。因此，在使用本标准以前，用户必须建立适当的安全和保护措施并制订相应的管理制度。

2 引用标准

下列标准包括的条文，通过引用而构成为本标准的一部分。除非在标准中另有明确规定，下述引用标准都应是现行有效标准。

GB/T 11133 液体石油产品水含量测定法(卡尔·费休法)

3 术语

本标准采用下列术语。

3.1

**独立参考标样 independent reference standards**

购买的或由与质量控制检查标样无关的材料所制备的，用于考察多个实验室内准确度的含氧化合物标样。

3.2

**含氧化合物 oxygenate**

含有氧的可以用作燃料或燃料添加剂的化合物，如醇或醚。

3.3

**质量控制检查标样 quality control check standards**

用于校正实验室内重复性的含氧化合物样品。

## 4 方法概要

4.1 将一个不干扰测定的含氧化合物内标物,如1,2-二甲氧基乙烷(乙二醇二甲醚),按一定比例定量加入到汽油试样中。然后将加有内标物的试样注入配备有可将含氧化合物分离的毛细管柱的气相色谱仪中。烃类和含氧化合物从色谱柱中流出,但只有含氧化合物被氧选择性火焰离子化检测器(OFIG)检测到。关于检测器的讨论见第6章。

4.2 校正混合物用于测定被测含氧化合物的保留时间及相对质量响应因子。8.2条中列出了建议的校正物质。

4.3 测量出汽油中每个含氧化合物相对于内标物的峰面积。用每个含氧化合物的最小二乘法拟合校正曲线计算各含氧化合物的浓度。

注:已知1,2-二甲氧基乙烷是合适的内标物,但也可以使用样品中不存在,且不干扰任何被测组分其他含氧化合物作为内标物。

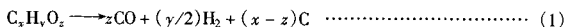
## 5 意义和应用

5.1 在汽油调合过程中,对有机含氧化合物的测定很重要。醇、醚和其他含氧化合物加入到汽油中用以提高辛烷值并且减少尾气中一氧化碳排放量。含氧化合物的加入量必须适当以符合规定的限制要求,并避免相分离以及由此带来的发动机性能或效率的问题。

5.2 本方法具有足够的氧/烃选择性和灵敏度,从而确保汽油中含氧化合物的测定不受大量烃类的干扰。

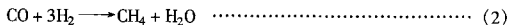
## 6 OFID 操作的原理

6.1 有机氧选择性检测系统由裂解反应器、甲烷化器和火焰离子化检测器(FID)组成。由铂/铑毛细管组成的裂解反应器直接与气相色谱仪毛细管柱相连。按照反应式(1)含氧化合物生成一氧化碳:



6.2 在裂解反应器中,来自样品中的烃或(和)来自加入系统(如果仪器有这种设计)的烃(如戊烷或己烷)使铂/铑毛细管里产生一个过量的碳层,此碳层有助于裂解反应并抑制烃响应。

6.3 在裂解反应器中生成的一氧化碳按照反应式(2)在甲烷化器里转化为甲烷:



甲烷随后用 FID 检测。

6.4 甲烷化器由一根短的内涂带有吸附镍催化剂氧化铝的多孔层管(PLOT)玻璃毛细管组成或由含有镍催化剂的不锈钢管组成。它安装在 FID 检测器的里面或前面,根据仪器制造商的要求在 350~450℃范围内操作。

注:高硫含量汽油可以导致检测器灵敏度降低,从而限制了更换催化剂前能够分析的样品数量。

## 7 仪器

7.1 气相色谱仪:具有下列性能特征的任何气相色谱仪。

7.1.1 色谱柱程序升温:色谱仪必须在所分析的组分分离范围内保持可重复的线性温度程序升温。

7.1.2 进样系统:能精确地将 0.1 $\mu\text{L}$ ~1.0 $\mu\text{L}$ 液体试样导入气相色谱仪分流进样装置的任何系统。微量注射器、自动进样器和液体进样阀都能很好地进样。分流进样器应能准确地将分流比控制在 10:1~500:1。

7.1.3 载气及检测器气体流量控制:稳定的载气和检测器气体流量控制对获得最佳及稳定的分析性能极为关键。最好使用稳压阀和固定的限流阀。用任何适当的方法均可测量气体流量。提供给气相色谱仪的气体压力必须至少比仪器的调节压力高 70kPa。一般 550kPa 压力可满足要求。

7.2 OFID 系统：由裂解反应器、甲烷化器和火焰离子化检测器(FID)组成。图 1 显示了一个典型的 OFID 系统流程图。

7.2.1 在采用普通的 FID 方式操作时，检测器必须满足或优于表 1 中的要求。

表 1 火焰离子化检测器性能规格

性能	典型值
灵敏度/(A·s)	0.005 ~ 0.02
最小检测限/(g/s)	$10^{-12}$ ~ $10^{-11}$
线性范围	$10^6$ ~ $10^7$
动态范围	$10^8$ ~ $10^9$
噪音/A	$10^{-14}$ ~ $10^{-13}$
漂移/(A/h)	$10^{-13}$ ~ $10^{-12}$

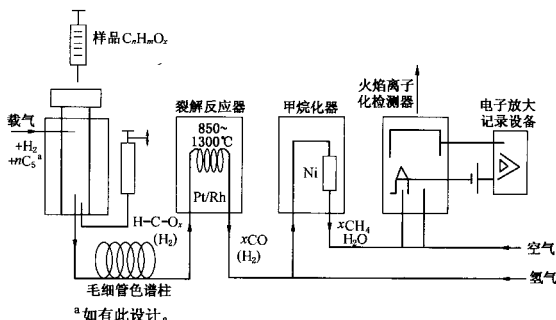


图 1 OFID 系统流程图

7.2.2 在 OFID 方式操作时，检测器应满足或优于下列要求：(a)线性范围等于或大于  $10^3$ ；(b)最小检测限不大于  $100\mu\text{g/g}$  氧 ( $1\text{ng}$  氧/s)；(c)对于含氧化合物选择性超过烃类  $10^6$ ；(d)当注入  $0.1\mu\text{L}$  ~  $1.0\mu\text{L}$  试样时，同时流出的组分没有干扰；(e)对于氧有等摩尔数的响应。

7.3 色谱柱：使用一根 60m 长，0.25mm 内径，涂有  $1.0\mu\text{m}$  液膜厚度的键合甲基硅酮固定液的石英开管柱。能够分离所有被测含氧化合物的等效色谱柱均可使用。

7.4 积分仪：要求使用电子积分装置或计算机。装置和软件应具备下列性能：

- 7.4.1 可显示色谱图；
- 7.4.2 显示色谱峰面积数据；
- 7.4.3 通过保留时间确认色谱峰；
- 7.4.4 响应因子的计算及使用；
- 7.4.5 内标物计算和数据显示。

## 8 试剂和材料

8.1 试剂的纯度：在所有试验中应尽量使用分析纯试剂。其他级别试剂也可使用，但应首先确定试剂有足够高的纯度并且不含其他被测组分，不会降低分析准确度。

8.2 校正物质：下列化合物可以用来校正检测器：甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，叔丁醇，仲丁醇，异丁醇，叔戊醇，甲基叔丁基醚(MTBE)，甲基叔戊基醚(TAME)，乙基叔丁基醚

(ETBE), 二异丙醚(DIPE)。

**警告:** 这些化合物均为易燃化合物, 若摄取、吸入或通过皮肤吸收有害或致命。

8.3 内标物: 可使用在 8.2 条中列出的而样品中没有的任何一个化合物。如果 8.2 条中所有化合物在样品中都有可能存在, 那么, 使用能与其他所有含氧化合物分离开的另外一种高纯度的有机含氧化合物(例如, 1,2-二甲氧基乙烷)。

8.4 添加剂: 如果 OFID 的设计有这种需求, 可以使用分析纯的戊烷作为裂解反应器的烃类添加剂。

**警告:** 戊烷易燃, 吸入有害。

8.5 压缩空气: 助燃气, 纯度不小于 99.9%。

**警告:** 高压气体, 助燃。

8.6 氢气: 纯度不小于 99.9%。

**警告:** 高压气体, 极易燃。

8.7 载气: 氦气或氮气, 纯度不小于 99.995%; 或 95% 氦气/5% 氢气的混合气, 根据仪器制造商的要求而定。

**警告:** 氦气和氮气是高压气体。

8.8 载气、空气和氢气都需要进行净化。使用分子筛、无水硫酸钙、活性炭或其他合适的净化剂以除去载气、氢气中的水、氧、烃类和空气中的水。

8.9 样品瓶: 使用上面有压盖或螺旋扣盖且盖中配有外层为聚四氟乙烯面的橡胶密封垫的玻璃小瓶来配制校正标样以及分析试样。

## 9 仪器的准备

9.1 色谱仪和 OFID: 按照仪器制造商的要求放置仪器和检测器。安装好毛细管色谱柱并检查气密性。调整操作条件使所有被测定的含氧化合物能够分离。7.3 条中规定的色谱柱典型操作条件列于表 2。

9.2 系统性能: 在每天开始操作时, 向色谱仪中注入未加含氧化合物的汽油样品以确保经组分响应最小。如果测出经组分响应, 则说明 OFID 选择性不好, 在样品分析前必须按仪器制造商的要求选择最佳操作条件。

表 2 典型色谱操作条件

项 目	条 件
进样器温度	250℃
色谱柱: 初温	50℃(保持 10min)
程升速率	8℃/min
终温	250℃
检测器甲烷化器	350℃ ~ 450℃
裂解反应器	850℃ ~ 1300℃
色谱柱载气流量	1mL/min
检测器气体流量	
空气	300mL/min
氢气	30mL/min
辅助气流量: 氢气	0.6mL/min
进样量	0.1μL ~ 1.0μL*
分流比	100:1

\*必须调整进样量和分流比以使从柱中流出的含氧化合物的浓度范围在 0.1%(m/m) ~ 20.0%(m/m), 在检测器测定的线性范围内。每个实验室必须规定和控制条件保持专用仪器的线性。当使用 OFID 时, 样品中个别含氧化合物的浓度过高一般最易出现非线性, 可通过减少进样量、提高分流比或通过采用未加含氧化合物的汽油稀释样品降低浓度。在大多数情况下, 使用 0.5μL 进样量和 100:1 的分流比。

## 10 校正和标准化

10.1 保留时间定性：通过分别进少量纯化合物或已知混合物来测定每个含氧化合物的保留时间。表3给出了按表2规定的温度程序条件从一根6m甲基硅酮柱中流出的含氧化合物的典型保留时间，图2为一个含氧化合物混合液的色谱图。

表3 含氧化合物的保留时间、相对响应因子  
及相对分子质量(条件如表2)

组 分	保留时间/min	相对分子质量	相对响应因子 <sup>a,b</sup>	相对响应因子 <sup>b,c,d</sup>
溶解氧	5.33	32.0	4)	4)
水	5.89	18.0	4)	4)
甲醇	6.45	32.0	0.70	0.98
乙醇	7.71	46.1	0.99	0.97
异丙醇	8.97	60.1	1.28	0.96
叔丁醇	10.19	74.1	1.63	0.99
正丙醇	11.76	60.1	1.30	0.98
甲基叔丁基醚	12.73	88.2	1.90	0.97
仲丁醇	13.92	74.1	1.59	0.97
二异丙醚	14.53	102.2	2.26	1.00
异丁醇	15.32	74.1	1.64	0.99
乙基叔丁基醚	15.49	102.2	2.25	0.99
叔戊醇	15.97	88.1	2.03	1.04
1,2-二甲氧基乙烷	16.57	90.1	1.00	1.00
正丁醇	17.07	74.1	1.69	1.03
甲基叔戊基醚	18.23	102.2	2.26	1.00

<sup>a</sup>以含氧化合物含量为基础。  
<sup>b</sup>相对于1,2-二甲氧基乙烷。  
<sup>c</sup>以氧含量为基础。  
<sup>d</sup>未测定。

10.2 校正样品的制备：按照纯物质的挥发性由低到高的次序，以质量比制备校正样品。称取一定质量的有机含氧化合物(如8.2条中所列)同一定质量的内标物混合，并用未加含氧化合物的汽油稀释至一定质量。校正样品与待测试样中所含的含氧化合物应当种类相同、浓度相近。配制校正样品前，应测定含氧化合物试剂的纯度，并对发现的杂质进行修正。尽量使用纯度不小于99.9%的试剂。用试验方法GB/T 11133测定含氧化合物的水含量以修正组分的纯度。用相同的含氧化合物原料并由相同分析人员制备质量控制检查标样。质量控制检查标样必须与最终经过稀释的标样分开制备。

10.2.1 称量一个玻璃样品瓶及其配有聚四氟乙烯面的橡胶密封垫的铝帽质量。转移一定量的含氧化合物到样品瓶中，记录含氧化合物的质量，精确至0.1mg。对于除内标物以外的其他含氧化合物重复此过程。用未加含氧化合物的汽油稀释到所要求的浓度。记录加入的汽油质量，精确到0.1mg。按照加入的各个含氧化合物的质量百分比测定和贴标签。这些校正样品中每个组分的浓度不应超过

20% (m/m)，否则校正线性可能出现烃干扰和损失。为了减少轻烃的挥发，应冷却所有用作校正样品的化学制品及汽油。

10.2.2 加入一定量的内标物(如1,2-二甲氧基乙烷)，并重新称量。记录内标物质量，精确至0.1mg。内标物的量应当占校正样品的2% (m/m)~6% (m/m)。

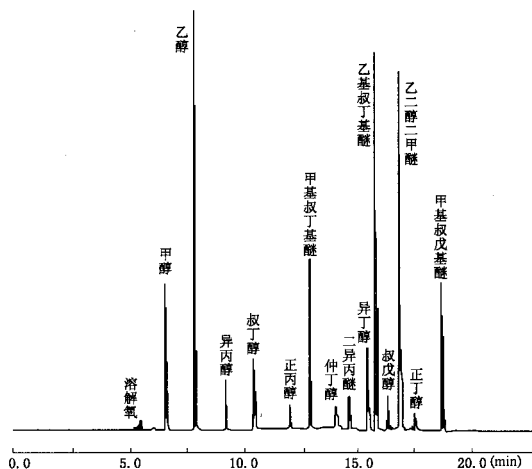


图2 含氧化合物混合液色谱图

10.2.3 将校正样品充分混合均匀。如果使用自动进样器，转移约2mL的溶液到一个与自动进样器匹配的小瓶中。

10.2.4 每一个要测的含氧化合物组分，应至少配制5个浓度的标样。在测定范围内，标样的浓度间隔应尽量相等，一个标样可以含有一个以上含氧化合物组分。应当包含一个空白用于浓度零点。对于涉及到的含氧化合物均需另外制备标样。

注：如果怀疑可能发生延迟，做完高浓度的含氧化合物校正标样之后测定空白样品。

10.3 标准化：测定校正样品，并建立各个含氧化合物的校正曲线，即由含氧化合物标样响应比对其质量比构成的最小二乘法拟合校正曲线。

10.3.1 按式(3)计算响应比( $rsp_s$ )：

$$rsp_s = (A_s/A_i) \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$A_s$ ——校正样品中测定的含氧化合物的峰面积；

$A_i$ ——校正样品中内标物的峰面积。

质量比( $amt_s$ )按式(4)计算：

$$amt_s = (W_s/W_i) \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$W_s$ ——校正样品中测定的含氧化合物的质量，g；

$W_i$ ——校正样品中内标物的质量，g。

10.3.2 对于每种含氧化合物s，确定校正数据，获得式(5)的二次平方等式(强制通过原点)：

$$rsp_s = (b_0)(amt_s) + (b_1)(amt_s)^2 \dots\dots\dots (5)$$



式中:

$rsp_s$ ——含氧化合物  $s$  ( $y$  轴) 响应比;

$b_0$ ——含氧化合物  $s$  曲线的线性回归系数;

$amt_s$ ——含氧化合物  $s$  ( $x$  轴) 质量比;

$b_1$ ——曲线的二次回归系数。

10.3.3 图3给出 MTBE 最小二乘法拟合校正曲线及式(5)的结果式。检查每个含氧化合物校正曲线的相关系数  $r^2$  值。 $r^2$  值应至少为 0.99 或更好。

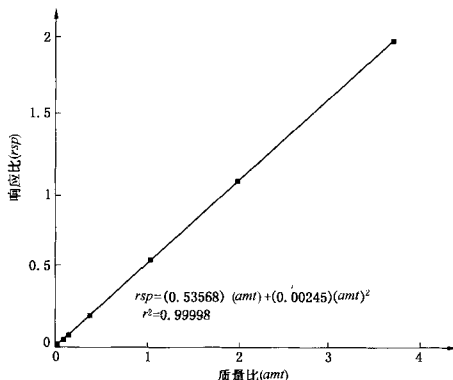


图3 MTBE 的最小二乘法拟合校正曲线

## 11 试验步骤

11.1 在准备分析前, 试样应保存在冰箱中。分析前使试样温度达到室温。

11.2 称量样品瓶和其配有聚四氟乙烯面的橡胶密封垫的铝帽质量。转移 1g ~ 10g 试样到样品瓶中并立即封闭。称量样品瓶及试样的质量, 精确至 0.1mg, 记录试样的质量。

11.3 通过橡胶密封垫向样品瓶中注入一定体积的与配制校正样品相同的内标物, 并重新称量样品瓶和内容物的质量。记录内标物的质量, 精确至 0.1mg。内标物质量应为试样的 2% ~ 6%, 但不少于 50mg。

11.4 确保试样溶液(汽油加内标物)已充分混合。使用自动采样器这样的装置转移部分试样溶液到合适的小瓶中。用配有聚四氟乙烯面的橡胶密封垫的盖密封小瓶。

11.5 采用与校正过程相同的方法和相同的进样量向色谱仪中注入适量(0.1 $\mu$ L ~ 1.0 $\mu$ L)含内标物的试样。进样量不能超出毛细管柱或检测器的线性范围。

11.6 通过电子积分仪或计算机获得峰面积及保留时间数据, 也可以用图表记录仪。

## 12 计算和报告

12.1 按下述步骤计算每个已校正的含氧化合物的质量分数:

12.1.1 根据保留时间对各种含氧化合物定性以后, 测量所有已校正的含氧化合物峰及内标物峰的面积。用式(3)计算各个含氧化合物的面积响应比( $rsp_s$ )。

12.1.2 将含氧化合物的面积响应比( $rsp_s$ )和二次校正曲线的系数代入式(5)中并解方程, 计算出汽油样品中每个含氧化合物的质量比( $amt_s$ )。

12.1.3 用式(6)计算试样中每个已校正的含氧化合物的质量分数。

$$w_s = \frac{(amt_s)(W_i)}{W_g} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$w_s$ ——汽油试样中含氧化合物的质量分数, % (m/m);

$amt_s$ ——按 12.1.2 测定的含氧化合物的质量比;

$W_i$ ——加到汽油试样中内标物的质量, g。

12.1.4 如果任何含氧化合物的质量分数超出它的校正范围, 使用未加含氧化合物的汽油稀释一部分试样, 使含量在校正范围内, 并按第 11 章和第 12.1 条分析稀释后的试样溶液。用稀释倍数校正所有含氧化合物的质量分数。

12.2 按照下述步骤计算未校正含氧化合物相当 MTBE 的总质量分数;

12.2.1 加和出现的未校正含氧化合物峰面积。不包括溶解氧、水和内标物的峰面积。用式(3)计算未校正含氧化合物色谱峰总面积的响应比( $rsp_s$ )。

12.2.2 把响应比(在 12.2.1 中测得)和 MTBE 校正曲线的系数代入式(5)中并解方程, 计算出汽油试样中未校正含氧化合物的质量比( $amt_s$ )。

12.2.3 用式(6)计算未校正含氧化合物相当 MTBE 的总质量分数。

12.3 按下列步骤计算汽油试样中总氧量:

12.3.1 按式(7)或式(8)将各个已校正的含氧化合物的质量分数换算成氧的质量分数, 并进行加和:

$$O_{cal} = \sum \frac{[(w_s)(16.0)(N_s)]}{M_s} \quad \dots\dots\dots (7)$$

或

$$O_{cal} = \frac{(w_1)(16.0)(N_1)}{M_1} + \frac{(w_2)(16.0)(N_2)}{M_2} + \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$O_{cal}$ ——校正过的含氧化合物总氧的质量分数, % (m/m);

$w_s$ ——按照式(6)计算的各个含氧化合物的质量分数, % (m/m)

$N_s$ ——含氧化合物分子中的氧原子数;

$M_s$ ——表 3 给出的含氧化合物摩尔质量, g/mol;

16.0——氧相对原子质量。

12.3.2 按照式(9)将未校正含氧化合物相当 MTBE 的质量分数换算为氧质量分数:

$$O_{uncal} = \sum \frac{[(w_{cu})(16.0)(N_s)]}{M_s} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

$O_{uncal}$ ——未校正含氧化合物总氧的质量分数, % (m/m);

$w_{cu}$ ——未校正含氧化合物相当 MTBE 的质量分数, % (m/m);

$N_s$ ——MTBE 分子中的氧原子数;

$M_s$ ——表 3 给出的 MTBE 摩尔质量, g/mol;

16.0——氧相对原子质量。

12.3.3 通过加和经过校正组分和未校正组分的氧的质量分数计算汽油试样中总氧的质量分数  $O_{tot}$  [% (m/m)]:

$$O_{tot} = O_{cal} + O_{uncal} \quad \dots\dots\dots (10)$$

12.4 报告每种经校正的含氧化合物的质量分数, 精确至 0.01% (m/m), 同时报告试样中总氧的质量分数, 精确至 0.1% (m/m)。

### 13 质量控制检查

13.1 实验室内分析的重复性和准确性常规监测如下:

13.1.1 实验室内重复性:

13.1.1.1 质量控制检查标样可以由与 10.2 条中相同原料的含氧化合物配制, 范围应覆盖 13.1.1.4 给出的适用范围。

13.1.1.2 每分析一批或至少每分析十个样品后(视经常出现的情况而定), 制备并分析两个质量控制检查标样。

13.1.1.3 两个质量控制检查标样应当各自经过所有试样制备步骤。

13.1.1.4 质量控制检查标样的测定范围( $R$ )应符合下述规定:

含氧化合物	浓度/ $\%(m/m)$	范围上限/ $\%(m/m)$
甲醇	0.20 ~ 1.00	0.010 + 0.043C
甲醇	1.00 ~ 12.00	0.053C
乙醇	1.00 ~ 12.00	0.053C
甲基叔丁基醚	1.00 ~ 20.00	0.069 + 0.029C
二异丙醚	1.00 ~ 20.00	0.048C
乙基叔丁基醚	1.00 ~ 20.00	0.074C
甲基叔戊基醚	1.00 ~ 20.00	0.060C

其中

$$C = (C_0 + C_d)/2$$

$$R = |C_0 - C_d|$$

式中:

$C_0$ ——第一个质量控制检查标样的浓度,  $\%(m/m)$ ;

$C_d$ ——第二个质量控制检查标样的浓度,  $\%(m/m)$ 。

13.1.1.5 如果超出这些范围, 应当测定和修正分析中的误差源。在随后所有的分析中, 包括最后质量控制检查标样的分析都应确定是按照规定要求进行的, 符合重复性要求的。

13.2 实验室内准确性:

13.2.1 如果质量控制检查标样的测定浓度对于选定的、含量为 1.0% ( $m/m$ ) 或以上的含氧化合物, 根据其理论浓度计算出的回收率范围超出  $100.0\% \pm 6.0\%$ , 那么应当测定和修正分析中的误差源。在随后所有的分析中, 包括最后质量控制检查标样的分析都应确定是按照规定要求进行的, 符合重复性要求的。

13.2.2 独立参考标样可以购买, 也可以用独立于质量控制检查标样的原料来制备, 但不能由相同的分析者制备。由于在 13.2.2.2 中列出了指定范围, 所以独立参考标样的浓度应在 13.1.1.4 中规定的测定范围内。

13.2.2.1 每分析一批或至少每分析 100 个样品后(视经常出现的情况而定), 要分析一次独立参考标样。

13.2.2.2 如果独立参考标样的测定浓度对于选定的、含量为 1.0% ( $m/m$ ) 或以上的含氧化合物, 根据其理论浓度计算出的回收率范围超出  $100.0\% \pm 10.0\%$ , 那么应当测定和修正分析中的误差源。在随后所有的分析中, 包括最后独立参考标样的分析都应确定是按照规定要求进行的, 符合重复性要求的。

13.3 利用控制图表对来自质量控制检查标样和独立参考标样测定中的可变性进行监测, 以便及时发现异常情况并确保测定过程稳定可靠。

## 14 精密度(95%置信水平)

由十个实验室对 12 个汽油试样中的 13 种含氧化合物的含量和总氧量进行统计试验获得数据。本试验方法的精密度是通过各协作实验室测试结果的统计考察确定的, 以 1,2-二甲氧基乙烷为内标物。

14.1 重复性: 同一操作者使用相同仪器, 对同一试样进行试验, 所得两个结果之差, 不应超过下列数值(见表 4、表 6)。

表 4 汽油中含氧化合物测定的重复性

组 分	重 复 性
甲醇(MeOH)	0.07( $X^{0.49}$ )
乙醇(EtOH)	0.03( $X^{0.92}$ )
异丙醇( <i>i</i> PA)	0.04( $X^{0.54}$ )
叔丁醇( <i>t</i> BA)	0.05( $X^{0.65}$ )
正丙醇( <i>n</i> PA)	0.04( $X^{0.35}$ )
甲基叔丁基醚(MTBE)	0.05( $X^{0.58}$ )
仲丁醇( <i>s</i> BA)	0.03( $X^{0.54}$ )
二异丙醚(DIPE)	0.05( $X^{0.65}$ )
异丁醇( <i>i</i> BA)	0.03( $X^{0.79}$ )
乙基叔丁基醚(ETBE)	0.04( $X^{0.86}$ )
叔戊醇( <i>t</i> AA)	0.05( $X^{0.41}$ )
正丁醇( <i>n</i> BA)	0.06( $X^{0.46}$ )
甲基叔戊基醚(TAME)	0.04( $X^{0.58}$ )
总氧	0.03( $X^{0.93}$ )

注:  $X$  是组分的平均质量分数, % (m/m)。

14.2 再现性: 不同操作者在不同实验室, 对同一试样所得两个单独测试结果之差, 不应超过下列数值(见表 5、表 6)。

表 5 汽油中含氧化合物测定的再现性

组 分	再 现 性
甲醇(MeOH)	0.25( $X^{0.86}$ )
乙醇(EtOH)	0.27( $X^{0.80}$ )
异丙醇( <i>i</i> PA)	0.21( $X^{0.71}$ )
叔丁醇( <i>t</i> BA)	0.20( $X^{0.80}$ )
正丙醇( <i>n</i> PA)	0.17( $X^{0.88}$ )
甲基叔丁基醚(MTBE)	0.10( $X^{0.95}$ )
仲丁醇( <i>s</i> BA)	0.17( $X^{0.73}$ )
二异丙醚(DIPE)	0.16( $X^{0.71}$ )
异丁醇( <i>i</i> BA)	0.19( $X^{0.83}$ )
乙基叔丁基醚(ETBE)	0.25( $X^{0.79}$ )
叔戊醇( <i>t</i> AA)	0.18( $X^{0.55}$ )
正丁醇( <i>n</i> BA)	0.22( $X^{0.30}$ )
甲基叔戊基醚(TAME)	0.24( $X^{0.69}$ )
总氧	0.13( $X^{0.83}$ )

注:  $X$  是组分的平均质量分数, % (m/m)。

表 6 从关联研究数据确定的精密度

组分/% (m/m)	重 复 性/(m/m)														总氧
	甲醇	乙醇	异丙醇	叔丁醇	正丙醇	甲基叔 丁基醚	仲丁醇	二异丙 基醚	异丁醇	乙基叔 丁基醚	叔戊醇	正丁醇	甲基叔 戊基醚		
0.20	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02		
0.50	0.05	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.04	0.04	0.03		
1.00	0.07	0.03	0.04	0.05	0.04	0.05	0.03	0.05	0.03	0.04	0.05	0.06	0.04	0.03	
2.00	0.10	0.06	0.06	0.08	0.05	0.07	0.04	0.08	0.05	0.07	0.07	0.08	0.06	0.06	
3.00	0.12	0.08	0.07	0.10	0.06	0.09	0.05	0.10	0.07	0.10	0.08	0.10	0.08	0.08	
4.00	0.13	0.11	0.08	0.12	0.06	0.11	0.06	0.12	0.09	0.13	0.09	0.11	0.09	0.11	
5.00	0.15	0.13	0.09	0.14	0.07	0.13	0.07	0.14	0.11	0.16	0.10	0.13	0.10	0.13	
6.00	0.17	0.16	0.10	0.16	0.07	0.14	0.08	0.16	0.12	0.19	0.10	0.14	0.11		
10.00	0.22	0.25	0.14	0.22	0.09	0.19	0.10	0.22	0.18	0.29	0.13	0.17	0.15		
12.00	0.24	0.29	0.15	0.25	0.09	0.21	0.11	0.25	0.21	0.34	0.14	0.19	0.17		
14.00						0.23		0.28		0.39			0.18		
16.00						0.25		0.30		0.43			0.20		
20.00						0.28		0.35		0.53			0.23		
组分/% (m/m)	再 现 性/(m/m)														总氧
	甲醇	乙醇	异丙醇	叔丁醇	正丙醇	甲基叔 丁基醚	仲丁醇	二异丙 基醚	异丁醇	乙基叔 丁基醚	叔戊醇	正丁醇	甲基叔 戊基醚		
0.20	0.06	0.07	0.06	0.05	0.04	0.02	0.05	0.05	0.05	0.07	0.07	0.14	0.08		
0.50	0.14	0.16	0.13	0.11	0.09	0.05	0.10	0.10	0.11	0.14	0.12	0.18	0.15		
1.00	0.25	0.27	0.21	0.20	0.17	0.10	0.17	0.16	0.19	0.25	0.18	0.22	0.24	0.13	
2.00	0.45	0.47	0.35	0.28	0.31	0.19	0.28	0.26	0.34	0.43	0.26	0.27	0.39	0.23	
3.00	0.64	0.65	0.47	0.48	0.45	0.28	0.38	0.35	0.47	0.60	0.33	0.31	0.51	0.32	
4.00	0.82	0.82	0.59	0.61	0.58	0.37	0.47	0.43	0.60	0.75	0.39	0.33	0.62	0.41	
5.00	1.00	0.98	0.69	0.72	0.70	0.46	0.55	0.50	0.72	0.89	0.44	0.36	0.73	0.49	
6.00	1.17	1.13	0.79	0.84	0.82	0.55	0.63	0.57	0.84	1.03	0.48	0.38	0.83		
10.00	1.81	1.70	1.15	1.26	1.29	0.89	0.91	0.82	1.28	1.54	0.64	0.44	1.17		
12.00	2.12	1.97	1.32	1.46	1.51	1.06	1.04	0.93	1.49	1.78	0.71	0.46	1.33		
14.00						1.23		1.04		2.01			1.48		
16.00						1.39		1.15		2.23			1.63		
20.00						1.72		1.34		2.66			1.90		