

ICS 75. 160. 20

E 31

SH

中华人民共和国石油化工行业标准

NB/SH/T 0663—2014

代替 SH/T 0663—1998

汽油中醇类和醚类含量的测定 气相色谱法

Standard test method for determination of alcohols and ethers in
gasoline by gas chromatography

2014-06-29 发布

2014-11-01 实施

国家能源局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 中给出的规则起草。

本标准代替 SH/T 0663—1998《汽油中某些醇类和醚类测定法（气相色谱法）》，与 SH/T 0663—1998 相比主要技术变化如下：

——对 SH/T 0663—1998 中适用范围 1.2 条进行了修改，各种醇醚测量下限由 0.1% 修改为 0.2%（见第 1 章，1998 年版中 1.2）；

——对图 1 和图 2 进行了修改（见图 1 和图 2，1998 年版中的图 1 和图 2）；

——删除 SH/T 0663—1998 中毛细管预切柱 1 及长 30 m，内径 0.35 mm 分析柱的相关内容（见 1998 年版中的第 6 章）；

——取消 SH/T 0663—1998 中表 1 和含氧化合物体积浓度计算公式（20）中 15.56℃ 时的相对密度（见 1998 年版的表 1 和 14.3）；

——增加了烃干扰资料性附录（见附录 A）。

本标准使用重新起草法修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D4815—09《汽油中甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二异丙醚、叔戊醇及 C1～C4 醇类的气相色谱测定法》。

本标准与 ASTM D4815—09 的主要差异及其原因如下：

——将标准名称修改为《汽油中醇类和醚类含量的测定 气相色谱法》，以简化并符合我国标准名称的编写要求；

——在第 2 章“规范性引用文件”中，采用我国相应的国家标准和行业标准，以方便使用；

——将 ASTM D4815—09 表 1 中各组分 15.56℃ 的相对密度变更为 20℃ 密度；同时，根据 ISO 3838：1983 标准方法，本标准在表 1 中补充了水的 20℃ 密度，因我国标准密度为 20℃ 密度；

——以氮气取代氦气作载气，以适合我国的载气使用情况。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会（SAC/TC280/SC1）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。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——SH/T 0663—1998。

汽油中醇类和醚类含量的测定 气相色谱法

警告：本标准可能涉及某些有危险性的材料、操作和设备，但是并未对与此有关的所有安全问题都提出建议。因此，使用者在应用本标准前应建立适当的安全和防护措施，并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本标准规定了采用气相色谱法测定汽油中的醚类和醇类的方法。所测定的特殊组分是：甲基叔丁基醚（MTBE）、乙基叔丁基醚（ETBE）、甲基叔戊基醚（TAME）、二异丙基醚（DIPE）、甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、叔丁醇、仲丁醇、正丁醇及叔戊醇。

本标准适用于单一醚测定的质量分数范围为 0.20% ~ 20.0%。单一醇测定的质量分数范围为 0.20% ~ 12.0%。本标准提供了用于将各组分转变为氧的质量分数和体积分数的计算公式。质量分数小于 0.20% 时，烃类会对某些醚类和醇类产生干扰。对于烯烃含量不大于 10%（体积分数）的汽油检测限为 0.20%（质量分数）。对于烯烃含量大于 10%（体积分数）的汽油，烃类干扰可能大于 0.20%（质量分数）。附录 A 显示了烯烃含量为 10%（体积分数）汽油的烃类干扰情况的色谱图。

本标准不适用于醇基燃料，如 M-85、E-85、MTBE 产品、乙醇产品及变性醇。

苯能被本标准同时检测，但不能被定量，需要用另外的方法分析（见试验方法 SH/T 0713）。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1884 原油和液体石油产品密度实验室测定法（密度计法）（GB/T 1884—2000，eqv ISO 3675: 1998）

GB/T 4756 石油液体手工取样法（GB/T 4756—1998，eqv ISO 3170: 1988）

SH/T 0246 轻质石油产品中水含量测定法（电量法）

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法（U 形振动管法）（SH/T 0604—2000，eqv ISO 12185: 1996）

3 术语和缩略语

下列术语、定义和缩略语适用于本文件。

3.1 术语和定义

3.1.1

小体积接头 low volume connector

一个用来连接两根内径 1.6 mm 及内径更小的长管子的特殊接头。有时又称零死体积接头。

3.1.2

含氧化合物 oxygenate

任何含氧的可以被用来作为燃料或燃料补充物的有机化合物。例如各种醇类和醚类。

3.1.3

分流比 split ratio 或 SP

在毛细管气相色谱仪中，样品进样口载气的总流量与进入毛细管柱的载气流量之比，表示为式 (1)：

$$SP = (S + C)/C \dots\dots\dots (1)$$

式中：

S——分流放空口流量；

C——柱出口流量。

3.1.4

tert - amyl alcohol 或 tert - pentanol

叔戊基醇，又名叔戊醇。

3.2 缩略语

3.2.1

MTBE, methyl tert - butylether

甲基叔丁基醚。

3.2.2

ETBE, ethyl tert - butylether

乙基叔丁基醚。

3.2.3

TAME, tert - amyl methylether

甲基叔戊基醚。

3.2.4

DIPE, diisopropylether

二异丙基醚。

3.2.5

TCEP, 1, 2, 3 - tris - 2 - cyanoethoxypropane

1, 2, 3 - 三 - (2 - 氰基乙氧基) 丙烷，一种气相色谱固定液。

3.2.6

WCOT, wall coated open tubular column

壁涂开管柱，一种类型的气相色谱毛细管柱。这类柱子通过在毛细管内壁涂渍薄层固定液制备而成。

4 方法概要

4.1 将适当的内标，如 1, 2 - 二甲氧基乙烷 (乙二醇二甲基醚 DME) 加到试样中，然后将此试样导入装有两根柱子及一个柱切换阀的气相色谱仪中。试样首先通过极性的 TCEP 预切柱，先将轻烃冲洗放空，并保留含氧化合物及较重的烃组分。

4.2 在甲基环戊烷之后，但在 DIPE 和 MTBE 从预切柱流出之前，将阀切换至反吹位置，让含氧化合物进入非极性 WCOT 分析柱。在任何重烃类组分流出之前，醇类和醚类从分析柱上依沸点顺序流出。

4.3 待苯和 TAME 从分析柱流出以后，将柱切换阀切回到起始位置，以便反吹重烃组分。

4.4 通过火焰离子化检测器 (FID) 或热导检测器 (TCD) 检测流出的组分。记录与组分浓度成比例的检测器响应值，测定峰面积，并参考内标计算每个组分的浓度。

5 方法应用

5.1 醚类、醇类和其他含氧化合物都能被添加到汽油中以提高辛烷值及减少汽车尾气排放。各种含氧化合物的类型和浓度都有规定，并被加以调整以便保证能达到商用汽油的质量。驱动性、蒸汽压、相分离、尾气和挥发性气体排放都是含氧化合物燃料所关注的一些性能。

5.2 本测试方法既可用于汽油质量控制，也可用于测定有意或额外加入的含氧化合物或污染物的测定。

6 仪器

6.1 色谱仪

6.1.1 只要能分离表1中所显示的各种醚类和醇类的任何气相色谱系统均可用于此分析。相当于图1所示的气相色谱仪适合本标准的分析，它能在表2所给的条件下操作，并具有一套柱切换和反吹系统。载气流量控制器应能精确控制所需要的低流量（表2）。压力控制装置和压力表应能准确控制需要的典型压力范围。

6.1.2 检测器：火焰离子化检测器或热导检测器都可以使用。系统应有足够的灵敏度和稳定性，以便对于一个浓度为0.005%体积分数的含氧化合物样品在信噪比最小为5:1时，获得记录器偏移至少为2 mm。

表1 与 TCEP/WCOT 柱设定条件的有关物理常数和保留特征

组分	保留时间/min	相对保留时间		相对分子质量	密度 20℃/ (g/cm ³)
		M	D		
水	2.90	0.58	0.43	18.0	0.9982
甲醇	3.15	0.63	0.46	32.0	0.7913
乙醇	3.48	0.69	0.51	46.1	0.7894
异丙醇	3.83	0.76	0.56	60.1	0.7855
叔丁醇	4.15	0.82	0.61	74.1	0.7866
正丙醇	4.56	0.90	0.67	60.1	0.8038
甲基叔丁基醚	5.04	1.00	0.74	88.2	0.7406
仲丁醇	5.36	1.06	0.79	74.1	0.8069
二异丙基醚	5.76	1.14	0.85	102.2	0.7235
异丁醇	6.00	1.19	0.88	74.1	0.8016
乙基叔丁基醚	6.20	1.23	0.91	102.2	0.7399
叔戊醇	6.43	1.28	0.95	88.1	0.8090
乙二醇二甲基醚 (DME)	6.80	1.35	1.00	90.1	0.8670
正丁醇	7.04	1.40	1.04	74.1	0.8097
苯	7.41	1.47	1.09	78.1	0.8794
甲基叔戊基醚	8.17	1.62	1.20	102.2	0.7707

注：M 以 MTBE 的相对保留时间为 1；D 以 DME 的相对保留时间为 1。

表 2 色谱操作条件

项 目	条件 1 (氮气)	条件 2 (氮气)
柱箱初温/℃	60	80
进样器温度/℃	200	200
到进样器流量/ (mL/min)	75	75
柱流量/ (mL/min)	5	5
分流比	15 : 1	15 : 1
检测器温度/℃		
TCD	200	
FID	250	250
阀温度/℃	60	50
检测器气体:		
辅助气 (氮气) / (mL/min)	3	
补充气 (氮气) / (mL/min)	18	18
反吹时间/min	0.2 ~ 0.3	0.2 ~ 0.3
阀复位时间/min	8 ~ 10	12 ~ 15
进样体积/ μ L	1.0 ~ 3.0 ^a	1.0
总分析时间/min	18 ~ 20	25 ~ 28

^a样品量应如此调整,以便让从柱中流出的醇的质量分数在 0.20% ~ 12.0%,醚的质量分数在 0.20% ~ 20.0% 范围之内,并使其处于检测器检测线性范围之内。在大多数情况中采用 1.0 μ L 的样品体积进样。

6.1.3 切换反吹阀: 安装于气相色谱柱炉内, 具有能完成在第 11 章和图 1 所说明的功能。此阀应具有小内孔体积, 并且对色谱分离无明显变差的影响。

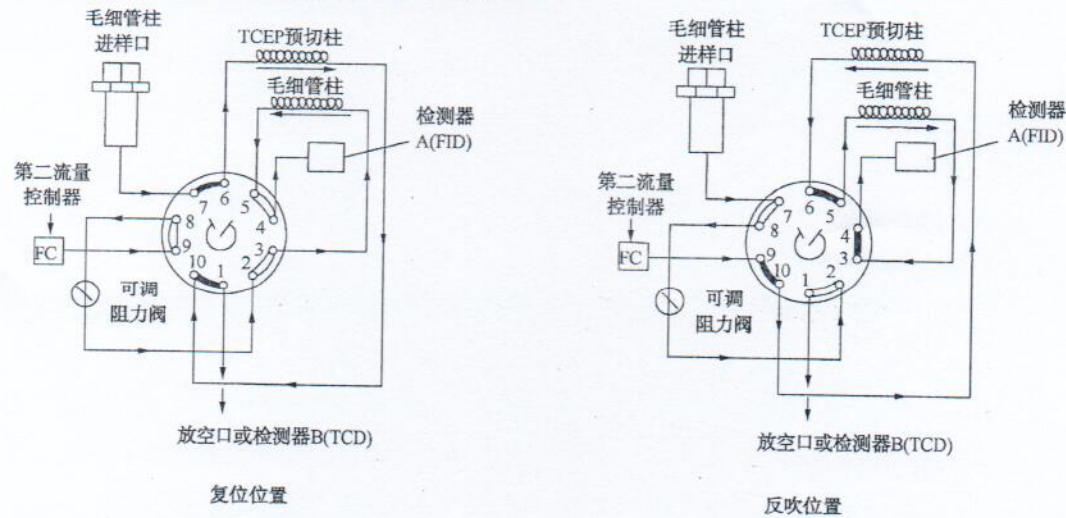


图 1 汽油中含氧化合物分析的色谱系统流程

- 6.1.3.1 Valco Model No. A 4 C10WP 十通阀: 具有 1.6 mm (1/16 in.) 柱接头。此特殊的阀曾用于第 15 章的大部分分析研究工作。
- 6.1.3.2 Valco Model No. C10W 十通阀: 具有 0.8 mm (1/32 in.) 柱接头。推荐将此阀用于柱内径在 0.32 mm 及以下的色谱柱。
- 6.1.3.3 某些气相色谱仪安装有一个可容纳阀和极性柱 (预切柱) 的辅助柱箱。在这样的结构中, 非极性柱 (分析柱) 安装在主柱箱中, 两个柱箱炉温度都能调节, 可以得到含氧化合物的最佳分离。
- 6.1.4 应使用自动阀切换装置来确保切换时间的重复。此装置应该与进样时间和数据收集时间同步。
- 6.1.5 进样系统: 如果使用毛细管柱和火焰离子化检测器, 则色谱仪应安装分流进样设备。为使实际

的色谱样品量保持在柱负荷和检测器最佳效率和线性范围之内,应采用分流进样。

6.1.5.1 某些气相色谱仪装有柱上进样器和能进小样品量的自动进样器。这种进样系统可用来提供在柱负荷和检测器最佳效率及线性范围之内的样品量。

6.1.5.2 为了将代表性样品导入气相色谱仪进样口,微量注射器、自动进样器及液体进样阀都可使用。

6.2 数据的显示和计算

6.2.1 记录器:使用记录器或相当的设备,具有5 mV或更小的满量程,用来监视检测器信号。其满刻度响应时间应小于1 s,同时具有足够的灵敏度和稳定性,以便满足6.1.2的要求。

6.2.2 积分仪或计算机:应提供测定检测器响应的手段。峰高或峰面积可以用计算机、电子积分仪或手工技术测量。

6.3 两种色谱柱

6.3.1 极性柱:此柱完成从相同沸点范围的挥发性烃中预分离含氧化合物。含氧化合物和其余烃类被反吹到6.3.2中的非极性柱上。具有相当或优于6.3.1.1中描述的色谱效率及选择性的任何柱子都可以使用。除非是放置在如6.1.3.3的辅助炉内,该柱应该在与6.3.2中色谱柱所要求的相同温度下运行。

6.3.1.1 TCEP微填充柱:长560 mm,1.6 mm外径,及0.76 mm内径不锈钢管,填充0.14 g~0.15 g 20% TCEP/Chromosorb P (AW) 180 μm ~250 μm 固定相。

6.3.2 非极性(分析)柱:具有相当或更优于6.3.2.1和图2所描述的色谱柱效及选择性的任何柱子都可以使用。

6.3.2.1 WCOT甲基硅酮柱:长30 m,内径0.53 mm,涂有2.6 μm 膜厚的交联甲基硅酮弹性石英毛细管WCOT柱。

7 试剂和材料

7.1 载气:使用与检测器类型相适应的载气,如高纯氦气或氮气。曾成功的使用过氦气。所用载气的最低纯度应为99.95% (摩尔分数)。

7.2 定性定量标样:需要包括所有被分析组分和内标的标样,以便应用保留时间定性和定量测量校正。这些物质应该已知纯度且不含其他待测组分。

警告:这些物质都是易燃的,人如果摄取或吸入可能有害或致命。

7.3 二氯甲烷:用于色谱柱制备。分析纯,无挥发残余物。

警告:若吸入有害。高浓度可导致昏迷或死亡。

8 柱填料(TCEP柱填料)的制备

8.1 凡能从汽油烃类化合物中将相同沸点范围的 C_1 ~ C_4 的醇类和MTBE、ETBE、DIPE及TAME的醚类保留分离的色谱柱填料的任何制备方法都可以使用。

8.2 将10 g TCEP完全溶解于100 mL二氯甲烷中。向此溶液中加入40 g的Chromosorb P (AW) 180 μm ~250 μm 载体。在通风橱内将该混合物快速转移至培养皿中,不用特意搜集容器中的残余物。轻微而恒定地搅拌涂渍物,直到溶剂完全蒸发。此柱填料可立即用于TCEP微填充柱制备。

9 取样

9.1 应按GB/T 4756或其他相当的方法取样。

- 9.2 自实验室收到样品起,在完成任何子样品取样前,应将盛装原始样品的容器冷却到 $0^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 下保存。
- 9.3 如果必要,转移冷却样品到压力密封容器中,并在 $0^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 储藏,直到需要进行分析时。

10 TCEP 微填充柱的制备

- 10.1 用甲醇清洗一根长560 mm,外径1.6 mm(内径0.76 mm)的不锈钢管,并用压缩氮气或空气吹干。
- 10.2 在不锈钢管的一端插入6股~12股银丝束、细筛目隔板或不锈钢网制成的堵头。由柱另一端慢慢地加入 $0.14\text{ g} \sim 0.15\text{ g}$ 的TCEP填料,通过轻轻地振动将柱内填料填实。并于装料端加上堵头。当银丝束或不锈钢网堵头被用于保持柱内填料时,在柱两端分别约占6 mm长的柱空间。
- 10.3 色谱柱老化:使用前,TCEP和WCOT柱都应简单地加以老化。将柱子连接到色谱炉的阀上(见11.1)。按12.3调节载气流量,并将阀转到复位的位置。几分钟后,升高柱炉温度到 120°C ,并保持这些条件5 min~10 min。将柱冷却到 60°C 以下关闭载气。

11 仪器的准备及条件的建立

11.1 组装

用小体积接头和细孔径不锈钢管将WCOT柱连接到阀系统上。尽量减少同样品接触的色谱系统的体积是很重要的,否则,将出现峰变宽的现象。

11.2 检漏

按表2所列调整操作条件,但不要打开检测器电路系统。在往下做之前应对系统进行检漏。

- 11.2.1 如果使用不同极性和非极性柱,或小内径的毛细管柱,或两者同时使用,这时有必要使用不同的最佳流量和温度。

11.3 分流比调节

- 11.3.1 连接流量测量设备到预切柱放空口,让阀处于复位位置,然后调节进样口压力,给出 5.0 mL/min 流量。为此可采用皂膜流量计进行测量。

- 11.3.2 连接流量测量装置到分流进样器放空口,并使用A气路流量控制器和背压调节器调节该流量为 70 mL/min 。如11.3.1中那样重新检查柱出口流量,反复调节直至达到所需流量。

- 11.3.3 切换阀到反吹位置,反复调节阻力阀,以便达到11.3.1中所设定的预切柱放空流量,即使阻力阀的阻力与预切柱的阻力相同。这对阀切换时减小流量变化,获得稳定色谱基线十分必要。

- 11.3.4 切换阀到复位位置,调节B气路流量控制器,以便在检测器出口得到 $3.0\text{ mL/min} \sim 3.2\text{ mL/min}$ 的流量。在所用具体仪器需要时,调节补充气流量或TCD的切换气流量,以使使检测器出口总流量达到 21 mL/min 。

11.4 检测器

使用热导检测器时,打开热导桥流电路系统使其平衡。当使用火焰离子化检测器时,调节氢气和空气流量,并点火。

11.5 反吹时间的测定

反吹时间对于每一个柱系统来说都有轻微变化,应通过如下实验测定。积分仪的起动时间和阀定时器应与进样同步,以便可准确地重复反吹时间。

11.5.1 开始设定阀反吹时间为 0.23 min。将阀放置到复位处，进 $1\ \mu\text{L} \sim 3\ \mu\text{L}$ ，每个含氧化合物的浓度至少为 0.5%（质量分数）的混合液，同时开始分析计时。在 0.23 min 切换阀到反吹位置，并保持到 TAME 完全流出。记录此时间作为复位时间，即阀回到复位位置的时间。当所保留的烃类全部被反吹出来以后，讯号将回到稳定基线，同时系统将准备另一次分析。显示的色谱图应与图 2 相似。

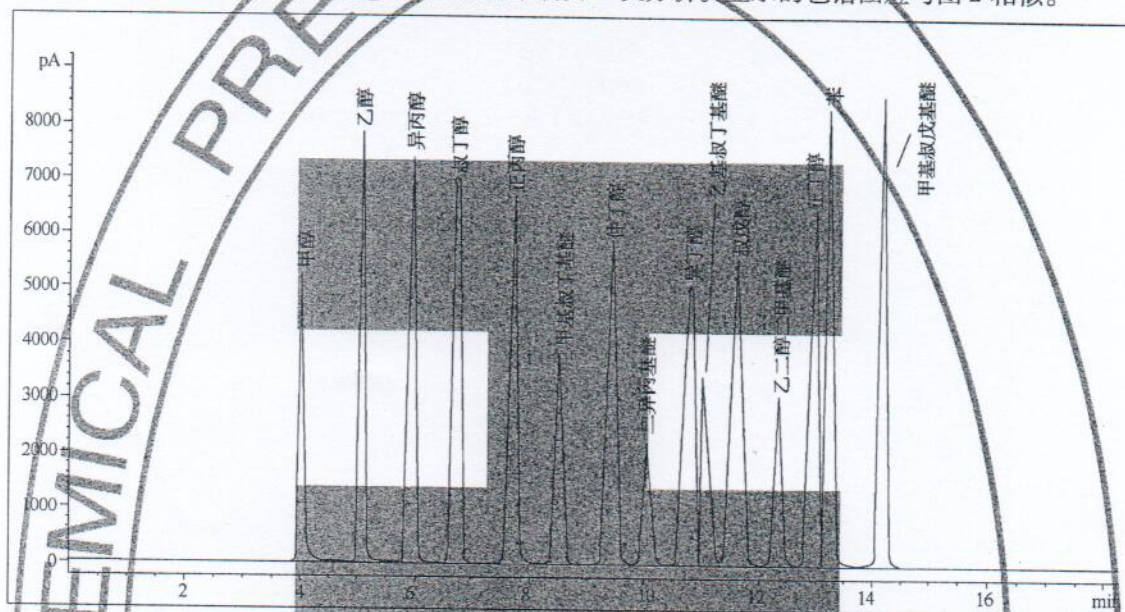


图2 汽油中含氧化合物分析的典型色谱图

11.5.1.1 应确保有足够的反吹时间来定量转移较高浓度的醚类，特别是让 MTBE 能进入分析柱中。

11.5.2 有必要通过分析含氧化合物标准混合物来选择阀最佳反吹时间。将阀切换的时间预定在 0.20 min ~ 0.35 min 之间，用实验来测定正确的反吹时间。当阀切换太快时， C_5 和较轻的烃类被反吹，并且与 C_4 醇类冲洗在相同的谱图段。当阀切换太晚时，部分或全部的醚类组分（MTBE，ETBE 或 TAME）被放空，造成不正确的醚类测定结果。

11.5.2.1 DIPE 也许要求反吹时间比其它醚类稍短。如果需要分析 DIPE，系统可能需要重新选择最佳条件。

11.5.3 为便于确定反吹时间，可将图 1 中的柱放空口经细内径管线连接至另一个检测器（TCD 或 FID），然后用含某些醚类的含氧化合物标样测试它通过预切柱的时间。在扣除该含氧化合物通过外连接管线的时间之后，即可确定反吹时间。

12 定性和定量

12.1 定性

通过分别地进少量纯化合物或已知混合物样品，或通过与表 1 中的相对保留时间比较来确定每个组分的保留时间。

12.1.1 为了确保尽量减小来自烃类化合物的干扰，推荐预先做无含氧化合物汽油的色谱测定，以便确定烃类干扰水平。

12.2 校正样品的制备

按照试剂的挥发性，由低到高的次序精确称量和混合的原则配制多组分含氧化合物校正标样。

12.2.1 对于每个含氧化合物，至少配制 5 种校正标样来覆盖样品中含氧化合物的浓度范围。例如，

对全范围校正可以使用质量分数为 0.1%, 0.5%, 2%, 5%, 10%, 15% 和 20% 的每种含氧化合物浓度。

12.2.2 配制标样前, 需测定含氧化合物试剂的纯度, 并对发现的杂质进行修正。尽可能使用纯度至少为 99.9% (质量分数) 的物质。用按 SH/T 0246 所测定的水含量, 修正组分的纯度。

12.2.3 为了减少轻组分的挥发, 冷却所有用来配制标样的化学试剂和汽油。

12.2.4 使用移液管或滴管 [用于小于 1% (体积分数) 的体积], 按如下方法转移固定体积的含氧化合物到 100 mL 容量瓶或带隔垫帽的小瓶中来配制标样。加盖并记录空容量瓶或小瓶质量, 称至 0.1 mg。打开瓶帽, 并小心地将含氧化合物加入到容量瓶或小瓶中。不要让样品沾污容量瓶或小瓶上瓶帽接触的部分。盖好瓶帽并记录下所加入的含氧化合物的质量 (W_i), 称至 0.1 mg。对每个需要的含氧化合物重复此加样和称重过程。类似地, 加 5 mL 内标 (DME), 并且记录下它的净质量 (W_s), 称至 0.1 mg。

12.2.5 用无含氧化合物汽油或烃类混合物, 如异辛烷/二甲苯 (体积比) 约为 63/37, 将每个标样稀释到 100 mL, 并且记录下它的净质量, 称至 0.1 mg。所有含氧化合物不要超过 30% (体积分数), 包括加入的内标。当不分析时, 将校正标样在 5℃ 下密封保存。

12.3 定量校正

12.3.1 运行校正标样并建立各个含氧化合物的校正曲线。以响应比 (rsp_i) 作为 y 轴, 对应的质量比 (amt_i) 作为 x 轴画出各含氧化合物的校正曲线。响应比 (rsp_i) 和质量比 (amt_i) 分别按式 (2) 和式 (3) 计算:

响应比

$$rsp_i = (A_i/A_s) \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_i ——含氧化合物 i 的面积;

A_s ——内标的面积。

对应的质量比

$$amt_i = (W_i/W_s) \dots\dots\dots (3)$$

式中:

W_i ——含氧化合物 i 的质量, 单位为克 (g);

W_s ——内标的质量, 单位为克 (g)。

检查每个含氧化合物校正曲线的相关系数值 r^2 , r^2 值应当至少为 0.99 或更好。 r^2 按式 (4) 和式 (5)、式 (6) 计算:

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} \dots\dots\dots (4)$$

其中:

$$x = X_i - \bar{x} \dots\dots\dots (5)$$

$$y = Y_i - \bar{y} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

X_i ——质量比 (amt_i) 数据点;

$\bar{x}$ ——所有 (amt_i) 数据点平均值;

Y_i ——响应比 (rsp_i) 的数据点;

$\bar{y}$ ——所有 (rsp_i) 数据点的平均值。

12.3.2 表 3 给出一个根据理想数据组 X_i 和 Y_i 计算 r^2 的例子。

表3 相关系数的计算范例

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
$\bar{x}=3.0$	$\bar{y}=1.5$	$(\sum xy)^2=25.0 \quad \sum x^2=10.0 \quad \sum y^2=2.5$				
$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} = \frac{25.0}{(10.0 \times 2.5)} = 1.0$						

12.3.3 对于每个含氧化合物 i 校正数据组, 可获得线性最小二乘法拟合方程式如式 (7):

$$rsp_i = (m_i)(amt_i) + b_i \quad (7)$$

式中:

rsp_i ——含氧化合物 i 的响应比 (y 轴);

m_i ——含氧化合物 i 的线性方程式的斜率;

amt_i ——含氧化合物 i 的质量比 (x 轴);

b_i —— y 轴截距。

12.3.4 m_i 和 b_i 的值分别按式 (8) 和式 (9) 计算:

$$m_i = \sum xy / \sum x^2 \quad (8)$$

及

$$b_i = \bar{y} - m_i \bar{x} \quad (9)$$

12.3.5 以表3中的数据为例: 应引出式 (10)、式 (11) 和式 (12)

$$m_i = 5/10 = 0.5 \quad (10)$$

$$b_i = \bar{y} - m_i \bar{x} = 1.5 - 0.5 \times 3 = 0 \quad (11)$$

注: 一般的 b_i 值不为0, 而可能是正数或负数。图3给出 MTBE 线性最小二乘法拟合的例子, 所得方程与上面方程式 (7) 的形式相同。

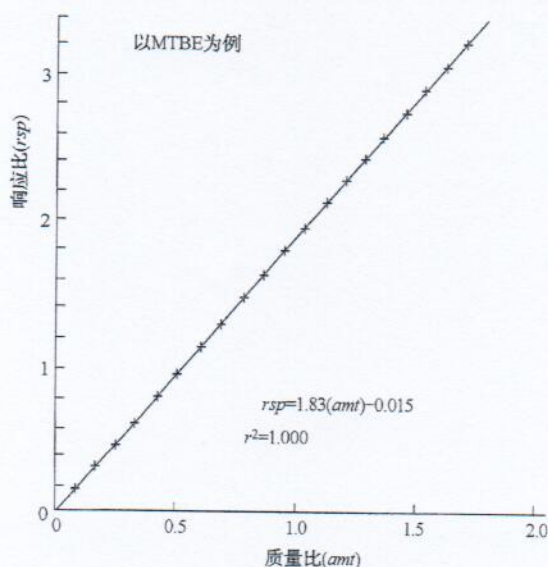


图3 MTBE 的最小二乘法拟合校正曲线

所以, 上述表 3 中例子的最小二乘法拟合方程式为:

$$rsp_i = 0.5amt_i + 0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

12.3.6 为了得到最佳的校正, γ 截距 b_i 的绝对值应处于极小值。在这种情况下, 当 w_i 小于等于 0.1% (质量分数) 时, A_i 趋近于 0。测定含氧化合物 i 的质量百分数或 w_i 的方程式简化为式 (13)。 γ 的截距可以用下面的式 (13) 测试出来:

$$w_i = (b_i/m_i) \times (W_s/W_g) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

w_i ——含氧化合物 i 的质量分数, %。这里 $w_i \leq 0.1\%$ (质量分数);

W_s ——加到汽油中内标的质量, 单位为克 (g);

W_g ——汽油的质量, 单位为克 (g)。

注: 由于实际中的 W_s 和 W_g 对不同样品有细微变化, 因此使用平均值。

12.3.7 下面给出一个利用图 3 测试 γ 截距 (b_i)。从而计算含氧化合物 (MTBE) i 浓度的例子。对 MTBE, 其 $b_i = 0.015$ 及 $m_i = 1.83$, 而从 13.1 可知, 一个典型样品配制可能含有近似 $W_s = 0.4$ g (0.5 mL) 内标及 $W_g = 7$ g (9.5 mL) 的汽油。将这些值代入式 (13) 中可得式 (14):

$$w_i = (0.015/1.83) \times (0.4/7) \times 100\% = 0.05\% \text{ (质量分数)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

12.3.8 因为 w_i 小于 0.1% (质量分数), 所以对于 MTBE, γ 截距 b_i 有一个可接受的值。类似地可测定所有其它含氧化合物的 w_i 。对于所有含氧化合物, w_i 应小于 0.1% (质量分数)。如果任何 w_i 值大于 0.1% (质量分数), 都需重新进行含氧化合物 i 的校正过程, 或检查仪器参数及硬件, 或检查烃类的干扰。

13 试验步骤

13.1 试样制备

用一支移液管将 0.5 mL 内标物转移到一个称过瓶重和瓶帽重的 10 mL 容量瓶中。称量盖上瓶帽的容量瓶, 精确至 0.1 mg。记录所加内标的净质量 (W_s)。让样品装满容积为 10 mL 的容量瓶, 盖上瓶帽, 称重容量瓶, 并记录所加样品的净质量 (W_g), 称至 0.1 mg。将溶液完全混合, 并取样注入气相色谱仪中。如果使用自动进样器, 那么转移一部分溶液到一个气相色谱用 GC 玻璃瓶中。用有聚四氟乙烯衬垫的铝帽密封 GC 玻璃瓶。如果不立即分析此样品, 则应将其在低于 5℃ 下储藏。

13.2 色谱分析

按校正分析所用的相同技术和试样量, 将有代表性的试样, 包括内标, 一起导入色谱仪。分流比为 15:1 时, 进样量在 1.0 μ L ~ 3.0 μ L 为好。记录和积分装置的启动要与试样的导入同步。获得一张谱图或峰积分报告, 或显示每个被测组分峰的保留时间及积分面积的报告。

13.3 谱图解释

将试样分析所得的组分保留时间与那些校正分析结果进行比较, 来对存在的含氧化合物进行定性。

14 计算和报告

14.1 含氧化合物的质量分数:

在定性鉴定各种含氧化合物以后, 测量每个含氧化合物峰及内标峰的面积。从相应的最小二乘法

拟合校正曲线,如图3中MTBE示例显示的那样,用含氧化合物面积对内标面积的响应比(rsp_i)来计算汽油试样中每个含氧化合物的质量(W_i),按式(15)、式(16)或式(17)、式(18)计算:

$$rsp_i = (m_i)(amt_i) + b_i \quad (15)$$

式中:

m_i ——线性拟合的斜率;

b_i ——y 截距;

amt_i ——式(3)定义的质量比。

或

$$amt_i = \frac{W_i}{W_s} = (rsp_i - b_i) / m_i \quad (16)$$

或

$$W_i = [(rsp_i - b_i) / m_i] W_s \quad (17)$$

$$= [A_i / A_s - b_i / m_i] W_s \quad (18)$$

由式(19)可获得每个含氧化合物的质量分数(w_i)结果:

$$w_i = \frac{W_i}{W_s} \times 100 \quad (19)$$

式中:

W_s ——汽油试样的质量,单位为克(g)。

14.2 所报告的每种含氧化合物质量分数,精确至0.01%。浓度小于或等于0.20%的报告为“未检出”。

14.3 含氧化合物的体积分数:

如果希望求每种含氧化合物的体积分数 V_i ,则按式(20)计算:

$$V_i = w_i \left(\frac{D_i}{D_s} \right) \quad (20)$$

式中:

w_i ——式(19)计算的含氧化合物 i 的质量分数,%;

D_i ——于表1中查得的各含氧化合物在20℃时的相对密度;

D_s ——按GB/T 1884或SH/T 0604测定的有关汽油在20℃时的相对密度。

14.4 报告每种含氧化合物体积分数,精确至0.01%。

14.5 氧的质量分数:

为了测定汽油的总氧含量 [W_{tot} % (质量分数)],按式(21)或式(22)变换并加和所有含氧化合物组分的氧含量:

$$W_{\text{tot}} = \sum \frac{w_i \times 16.0 \times N_i}{M_i} \quad (21)$$

或

$$W_{\text{tot}} = \frac{w_1 \times 16.0 \times N_1}{M_1} + \frac{w_2 \times 16.0 \times N_2}{M_2} + \dots \quad (22)$$

式中:

w_i ——用式(13)测定的含氧化合物 i 的质量分数,%;

M_i ——表1中给出的含氧化合物的相对分子质量;

16.0——氧的相对原子质量;

N_i ——含氧化合物分子中的氧原子数。

14.6 报告汽油中氧的总质量分数(%),精确至0.01%。

15 精密度和偏差

15.1 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性 (95% 置信水平)。

15.1.1 重复性

同一操作人员使用相同仪器, 对同一试样进行试验, 所得两个重复结果之差, 不应超过表 4 或表 5 中的数值。

15.1.2 再现性

在不同实验室, 不同操作人员使用不同仪器, 对同一试样所得两个单一和独立测试结果之差, 不应超过表 4 或表 5 中的数值。

表 4 精 密 度

组 分	重 复 性	再 现 性
甲醇 (MeOH)	0.09 ($X^{0.59}$)	0.37 ($X^{0.61}$)
乙醇 (EtOH)	0.06 ($X^{0.61}$)	0.23 ($X^{0.57}$)
异丙醇 (iPA)	0.04 ($X^{0.56}$)	0.42 ($X^{0.67}$)
叔丁醇 (tBA)	0.04 ($X^{0.56}$)	0.19 ($X^{0.67}$)
正丙醇 (nPA)	0.03 ($X^{0.57}$)	0.11 ($X^{0.57}$)
甲基叔丁基醚 (MTBE)	0.05 ($X^{0.56}$)	0.12 ($X^{0.67}$)
仲丁醇 (sBA)	0.03 ($X^{0.61}$)	0.44 ($X^{0.67}$)
二异丙基醚 (DIPE)	0.08 ($X^{0.56}$)	0.42 ($X^{0.67}$)
异丁醇 (iBA)	0.08 ($X^{0.56}$)	0.42 ($X^{0.67}$)
乙基叔丁基醚 (ETBE)	0.05 ($X^{0.82}$)	0.36 ($X^{0.76}$)
叔戊醇 (tAA)	0.04 ($X^{0.61}$)	0.15 ($X^{0.57}$)
正丁醇 (nBA)	0.06 ($X^{0.61}$)	0.22 ($X^{0.57}$)
甲基叔戊基醚 (TAME)	0.05 ($X^{0.70}$)	0.31 ($X^{0.51}$)
总氧	0.02 ($X^{1.26}$)	0.09 ($X^{1.27}$)
注: 其中 X 是组分的平均质量分数, %。		

表 5 精密度区间

单位为% (质量分数)

组分	重 复 性													
	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	总氧
0.20	0.04	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	
0.50	0.06	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.05	0.05	0.03	0.03	0.04	0.03	
1.00	0.09	0.06	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03	0.08	0.08	0.05	0.04	0.06	0.05	0.02
2.00	0.14	0.09	0.06	0.06	0.05	0.07	0.05	0.12	0.12	0.09	0.06	0.09	0.08	0.05
3.00	0.17	0.12	0.07	0.07	0.06	0.09	0.06	0.15	0.15	0.12	0.08	0.12	0.11	0.08
4.00	0.20	0.14	0.09	0.09	0.07	0.11	0.07	0.17	0.17	0.16	0.09	0.14	0.13	0.12
5.00	0.23	0.16	0.10	0.10	0.08	0.12	0.08	0.20	0.20	0.19	0.11	0.16	0.15	0.15
6.00	0.26	0.18	0.11	0.11	0.08	0.14	0.09	0.22	0.22	0.22	0.12	0.18	0.17	
10.00	0.35	0.24	0.15	0.15	0.11	0.18	0.12	0.29	0.29	0.33	0.16	0.24	0.25	
12.00	0.39	0.27	0.16	0.16	0.12	0.20	0.14	0.32	0.32	0.38	0.18	0.27	0.29	
14.00						0.22		0.35		0.44			0.32	
16.00						0.24		0.38		0.49			0.35	
20.00						0.27		0.43		0.58			0.41	
组分	再 现 性													
	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	总氧
0.20	0.14	0.09	0.14	0.07	0.04	0.04	0.15	0.14	0.14	0.11	0.06	0.09	0.14	
0.50	0.24	0.16	0.26	0.12	0.07	0.08	0.28	0.26	0.26	0.21	0.10	0.15	0.22	
1.00	0.37	0.23	0.42	0.19	0.11	0.12	0.44	0.42	0.42	0.46	0.15	0.22	0.31	0.09
2.00	0.57	0.34	0.67	0.30	0.16	0.19	0.70	0.67	0.67	0.61	0.22	0.33	0.44	0.22
3.00	0.72	0.43	0.80	0.40	0.21	0.25	0.92	0.88	0.88	0.83	0.28	0.41	0.54	0.36
4.00	0.86	0.51	1.06	0.48	0.24	0.30	1.11	1.06	1.06	1.03	0.33	0.49	0.63	0.52
5.00	0.99	0.58	1.23	0.56	0.28	0.35	1.29	1.23	1.23	1.22	0.38	0.55	0.70	0.70
6.00	1.10	0.64	1.40	0.63	0.31	0.40	1.46	1.40	1.40	1.41	0.42	0.61	0.77	
10.00	1.51	0.86	1.97	0.89	0.41	0.56	2.06	1.97	1.97	2.07	0.56	0.82	1.00	
12.00	1.68	0.95	2.22	1.00	0.45	0.63	2.33	2.22	2.22	2.38	0.62	0.91	1.10	
14.00						0.70		2.46		2.68			1.19	
16.00						0.77		2.69		2.96			1.28	
20.00						0.89		3.13		3.51			1.43	

15.2 偏差

美国国家标准技术研究院 (NIST) 提供了混在参考燃料中的几种选择的醇类化合物。例如, 可以

按 NIST 的标准参考目录的说明得到表 6 所列参考燃料中的几种标准参考物 (SRM)。

表 6 参考燃料中的几种标准参考物 (SRM)

参考目录 (SRM)	类型	标称浓度/% (质量分数)		
		甲醇	乙醇	甲醇 + 叔丁醇
1829	参考燃料中的醇类	0.335	11.39	10.33 + 6.63
1837	甲醇和叔丁醇			10.33 + 6.63
1838	乙醇		11.39	
1839	甲醇	0.335		

附录 A
(规范性附录)
烃干扰

A.1 图 A.1 显示了含 10% (体积分数) 烯烃的汽油的烃干扰。含 10% (体积分数) 烯烃汽油中加入醇类和 0.1% (质量分数) MTBE 等醚类与未加入醇和醚所得到的色谱图比较。

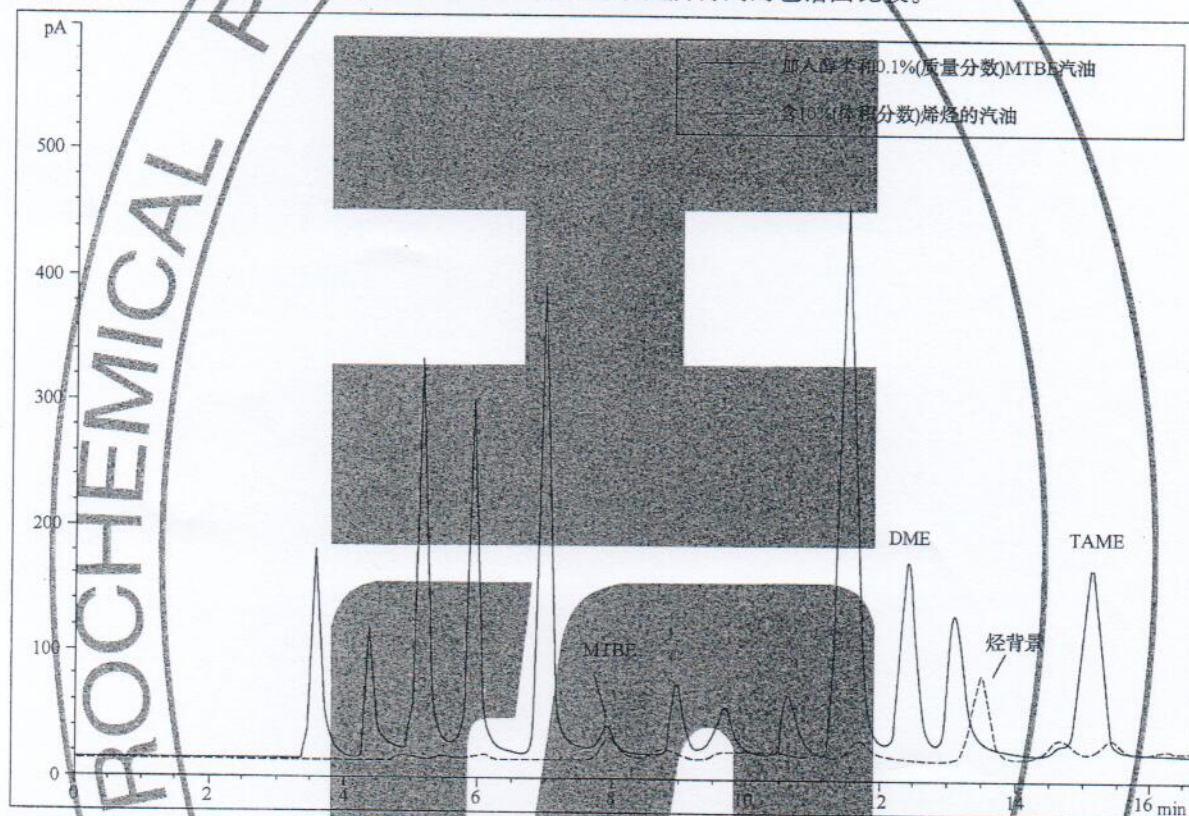


图 A.1 烃干扰的色谱示意图

参 考 文 献

- [1] SH/T 0713 车用汽油和航空汽油中苯和甲苯含量测定法（气相色谱法）
-

中华人民共和国石油化工
行业标准
汽油中醇类和醚类含量的测定 气相色谱法
NB/SH/T 0663—2014

*

中国石化出版社出版发行
地址：北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编：100011 电话：(010) 84271850
石化标准编辑部电话：(010) 84289937
读者服务部电话：(010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京艾普海德印刷有限公司印刷

版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 34 千字
2014 年 10 月第 1 版 2014 年 10 月第 1 次印刷

*

书号：155114·0921 定价：25.00 元