

前 言

本标准等效采用美国材料与试验协会标准 ASTM D4815 - 94《汽油中甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、叔戊基甲基醚、二异丙基醚，叔戊醇及 C₁ ~ C₄ 醇类的气相色谱测定法》。

本标准与 ASTM D4815 - 94 的主要差异：

1. 标准名称为了简化进行了改变，原名为《汽油中甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、叔戊基甲基醚、二异丙基醚，叔戊醇及 C₁ ~ C₄ 醇类的气相色谱测定法》，现改为《汽油中某些醇类和醚类测定法（气相色谱法）》。

2. 本标准在采用 ASTM D4815 - 94 引用标准时，采用我国相应等效的国家标准和石油化工行业标准；对我国无相应的标准，在本标准中写入引用的实质内容。

3. 因为 ASTM D4815 - 94 方法的极性预切柱难以制备，故本标准新增加了一种相同液相的极性预切柱；为了提高醇类和醚类的分离度，以及便于推广，新增加了一种分析柱，同时增加了相应两柱的分析条件。

本标准由中国石油化工总公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：中国石油化工总公司石油化工科学研究院。

本标准起草人：由源鹤、金珂。

汽油中某些醇类和醚类测定法
(气相色谱法)^{1]}

(2004年确认)

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

1 范围

1.1 本标准规定了用气相色谱仪测定汽油中的醚类和醇类的方法。本标准所测定的组分是：甲基叔丁基醚(MTBE)、乙基叔丁基醚(ETBE)、叔戊基甲基醚(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(叔戊基醇)。

1.2 各种醚的测定范围从0.1%(m/m)~20.0%(m/m)。各种醇的测定范围从0.1%(m/m)~12.0%(m/m)。提供了用于将各组分转变为氧的质量百分数和体积百分数的计算公式。

1.3 本标准不适用于醇基燃料，如M-85、E-85、MTBE产品、乙醇产品及改性醇。甲醇燃料的甲醇含量不在本标准测定范围。

1.4 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。

1.5 在整个标准中使用SI单位。在一般应用中，为改善本标准的清晰性和便于应用，也使用了其他几种单位。

1.6 本标准涉及某些有危险性的材料、操作和设备，但是无意与此有关的所有安全问题都提出建议。因此，用户在使用本标准之前应建立适当的安全和防护措施并确定有适用性的管理制度。

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 1884 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 11133 液体石油产品含水量测定法(卡尔·费休法)

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法(U型振动管法)

3 术语

本标准采用下列术语。

3.1 小体积接头 low volume connector

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

3.2 甲基叔丁基醚(MTBE) methyl tertiary-butylether

采用说明：

1] 本标准中文名称进行了简化。

- 3.3 乙基叔丁基醚(ETBE) ethyl tertial - butylether
 3.4 叔戊基甲基醚(TAME) tertiary - amyl methylether
 3.5 二异丙醚(DIPE) diisopropylether
 3.6 叔戊基醇, 又名叔戊醇 tertiary - amyl alcohol 或 tertiary - pentanol
 3.7 含氧化合物 oxygenate

任何含氧的可以被称为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。

- 3.8 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。

- 3.9 1, 2, 3-三-(2-氰基乙氧基)丙烷 (TCEP)1, 2, 3-tris-2-cyanoethoxypropane
 一种气相色谱固定液。

- 3.10 涂壁空心柱(WCOT) wall coated open tubular column

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, 2-二甲基氧基乙烷(乙二醇二甲基醚)(DME)加到样品中, 然后将此样品导入装有两根柱子及一个柱切换阀的气相色谱仪中。样品首先流入 TCEP 预切柱, 先将轻轻冲洗放空, 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 WCOT 分析柱。在任何重烃类组分流之前, 先让醇类和醚类从分析柱上冲洗出来。

4.3 待苯和叔戊基甲基醚(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 意义和应用

5.1 生产无铅汽油是为了改善汽车排放物中含铅物对环境的污染。在汽油中加入醚类、醇类和其他含氧化合物可以提高辛烷值及降低挥发性。所加含氧化合物的类型和浓度都有规定, 并应加以调整, 以便保证达到商品汽油的质量要求。驱动性、蒸汽压、相分离、汽车尾气排放和挥发性汽车排放物都与燃料的含氧化合物有一定的关系。

5.2 本标准既可用于汽油生产质量控制, 也可用于测定汽油中有意或额外加入的含氧化合物或污染物的含量。

6 设备

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, 它能操作在表 2 所给的条件, 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(见表 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。

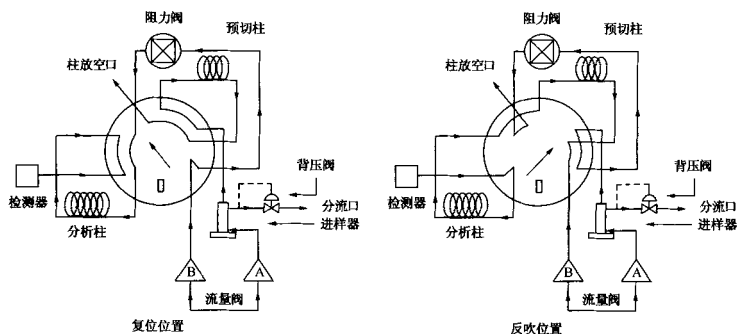


图1 汽油中含氧化合物分析的色谱系统流程

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 ¹⁾ , min		相对保留时间				分子量	相对密度 15.56℃/ 15.56℃	密度 ²⁾ (20℃) g/mL
	柱 1	柱 2	柱 1		柱 2				
			M	D	M	D			
水	—	2.90	—	—	0.58	0.43	18.0	1.0000	0.9982
甲醇	4.09	3.15	0.66	0.44	0.63	0.46	32.0	0.7963	0.7913
乙醇	4.55	3.48	0.73	0.79	0.69	0.51	46.1	0.7939	0.7894
异丙醇	4.99	3.83	0.83	0.53	0.76	0.56	60.1	0.7899	0.7855
叔丁醇	5.58	4.15	0.90	0.60	0.82	0.61	74.1	0.7922	0.7866
正丙醇	5.88	4.56	0.95	0.63	0.90	0.67	60.1	0.8080	0.8038
甲基叔丁基醚	6.22	5.04	1.00	0.66	1.00	0.74	88.2	0.7460	0.7406
仲丁醇	6.99	5.36	1.12	0.66	1.06	0.79	74.1	0.8114	0.8069
二异丙基醚	7.38	5.76	1.17	0.79	1.14	0.85	102.2	0.7300	0.7235
异丁醇	8.13	6.00	1.31	0.87	1.19	0.88	74.1	0.8058	0.8016
乙基叔丁基醚	—	6.20	—	—	1.23	0.91	102.2	0.7452	0.7399
叔戊醇	8.64	6.43	1.28	0.95	1.28	0.95	88.1	0.8170	
乙二醇二甲基醚	9.37	6.80	1.35	1.00	1.35	1.00	90.1	0.8720	
正丁醇	9.77	7.04	1.40	1.04	1.40	1.04	74.1	0.8137	0.8097
苯	10.10	7.41	1.47	1.09	1.47	1.09	78.1	0.8830	
叔戊甲基基醚	11.43	8.17	1.62	1.20	1.62	1.20	102.2	0.7758	0.7707

注
1 柱 1、柱 2 分别为 TCEP 毛细管和微填充两种预切柱。
2 M 以 MTBE 的相对保留时间为 1; D 以 DME 的相对保留时间为 1。

采用说明:

- 1] ASTM D4815—94 表 1 只规定了柱 2, 本标准补充了柱 1, 因此增加了与柱 1 对应的保留时间和相对保留时间。
2] ASTM D4815—94 中没有各组分 20℃ 密度, 本标准补充了大部分组分 20℃ 的密度。

表 2 色谱操作条件

温度, °C			流量, mL/min			载气(氮气或氦气)		
项 目	柱 1	柱 2	项 目	柱 1	柱 2	项 目	柱 1	柱 2
柱箱	40	60	到进样器	31	75	样品体积, μL	1~3	1~3
进样器	230	230	色谱柱	1	5	分流比	30:1	15:1
检测器 TCD	220	220	辅助气	—	3	反吹, min	2.2~2.5	0.2~0.3
FID	250	250	补充气	25	18	复位, min	12.5	8~10
阀室	60	60				分析时间, min	20	20
注								
1 柱 1 为新增加的 TCEP 柱子(见 6.3.1.1), 表中也列出相应的试验条件。								
2 样品量必须如此调整, 以便在标准规定的浓度范围内, 醇类和醚类化合物的色谱检测仍然落在检测器的线性范围之内。常采用 1.0 μL 的进样量。								

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% (V/V) 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 2mm。

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坏的影响。

6.1.3.1 Valco Model No. A4C10WP 十通阀: 具有 1.6mm(1/16in.) 柱接头。此特殊的阀用于第 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 0.8mm(1/32in.) 柱接头。推荐将此阀用于柱内径在 0.35mm 以下的色谱柱。

6.1.3.3 某些气相色谱仪安装有一个可用来容纳阀和预切柱的辅助炉。在这样的结构中, 分析柱安装在主炉箱中, 两炉温度都能调节, 可以得到含氧化合物的最佳分离。

6.1.4 最好使用自动阀切换装置, 也可以使用非自动阀切换装置, 但必须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, 必须采用分流进样。

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样品量。

6.1.5.2 为了将代表性样品导入气相色谱仪入口, 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 5mV 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 1s, 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 色谱柱

6.3.1 预切柱

此柱完成从相同沸点范围的挥发性烃类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 中的分析柱上。具有相当或优于 6.3.1.1 和 6.3.1.2 中描述的色谱效率及选择性的任何柱子都可以使用。该柱不管是否放置在如同 6.1.3.3 的辅助炉内，在与 6.3.2 分析柱相同的柱温下都应该有同样的分离性能。下列两种预切柱可任选其一。

6.3.1.1 TCEP 毛细管柱(柱 1): 长 20m, 外径 0.60mm 及内径 0.35mm 的不锈钢管, 管内涂有 TCEP。

6.3.1.2 TCEP 微填充柱(柱 2): 长 560mm, 外径 1.6mm 及内径 0.38mm 的不锈钢管, 填充 0.14~0.15g 20%(m/m)TCEP/Chromosorb P(AW)80~100 目。

6.3.2 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 30m, 内径 0.35mm 或 0.53mm, 涂有 2.6 μ m 膜厚的交联甲基硅酮弹性石英毛细管 WCOT 柱。此柱曾用于研究, 以提供第 15 章涉及到的精密度和偏差数据。

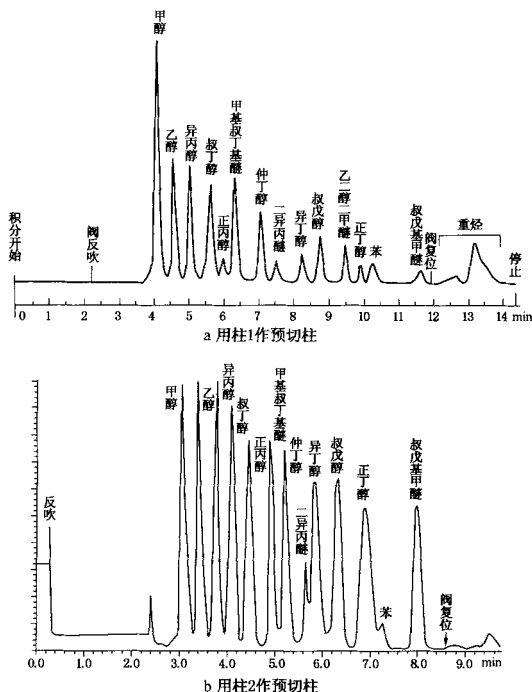


图 2 汽油中含氧化合物色谱分析谱图

7 试剂和材料

7.1 试剂

7.1.1 定性定量标样

为了对汽油中含氧化合物进行定性分析和定量分析, 需要包括所有分析组分的标样, 以及内标

样。用于配制标样的试剂应具有已知浓度，并且不含其他被分析组分。

7.1.2 配制标样的醇类和醚类物质：

- 7.1.2.1 甲醇： $\geq 99.9\%$ (m/m)。
- 7.1.2.2 乙醇： $\geq 99.9\%$ (m/m)。
- 7.1.2.3 异丙醇： $\geq 99.9\%$ (m/m)。
- 7.1.2.4 叔丁醇： $\geq 99.8\%$ (m/m)。
- 7.1.2.5 正丙醇： $\geq 99.8\%$ (m/m)。
- 7.1.2.6 MTBE： 97.2% (m/m)。
- 7.1.2.7 仲丁醇： 96.9% (m/m)。
- 7.1.2.8 DIPE： 98.7% (m/m)。
- 7.1.2.9 异丁醇： $\geq 99.8\%$ (m/m)。
- 7.1.2.10 叔戊醇： $\geq 96.4\%$ (m/m)。
- 7.1.2.11 正丁醇： $\geq 99.9\%$ (m/m)。
- 7.1.2.12 TAME： $\geq 98.8\%$ (m/m)。
- 7.1.2.13 DME： $\geq 99.9\%$ (m/m)。

注意：这些物质都是易燃的，人如果摄取或吸入可能有害或致命。

7.2 材料

- 7.2.1 载气：氮气或氦气。所用载气的最低纯度必须为 99.95% (V/V)。
- 7.2.2 酸洗红色硅藻土载体(Chromosorb P(AW))：粒度分别为 60~80 目，80~100 目和小于 200 目三种。
- 7.2.3 二氯甲烷：无挥发残余物。用于色谱固定相制备。
- 7.2.4 GC 玻璃样品瓶：色谱用，直径 11mm，容积约 2mL，配有硅橡胶垫的铝瓶盖，封装样品时，可用压盖钳将其压封在 GC 玻璃样品瓶口上。

8 固定相的制备

8.1 TCEP 微填充柱填料

- 8.1.1 凡能制备出由汽油烃类化合物中将相同沸点范围的 $C_1 \sim C_4$ 的醇类和 MTBE、ETBE、DIPE 及 TAME 的醚类保留分离的色谱柱填料(固定相)的任何方法都可应用。曾成功地应用下列制备方法。
- 8.1.2 将 10g TCEP 完全溶解于 100mL 二氯甲烷中。向此溶液中加入 40g 的 Chromosorb P(AW) 60~80 目载体。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。此固定相可直接用于 TCEP 微填充柱制备。

9 采样

- 9.1 应按 GB/T 4756 或其他相当的方法采样。
- 9.2 自实验室收到样品起，在完成任何子样品采样前，应将原始容器冷却到 0~5℃ 下保存。
- 9.3 如果必要，则转移冷却样品到压力密封容器中，并在 0~5℃ 储藏，直到需要再分析时。

10 TCEP 毛细管柱和微填充柱的制备

10.1 毛细管柱制备

- 10.1.1 用无水乙醇清洗一根长 20m，内径 0.35mm 的不锈钢管，再用空气吹扫干净。
- 10.1.2 用 5% 硅橡胶正反两次涂渍准备好的不锈钢管内壁，并用空气吹干。然后将其接到色谱炉中用 3mL/min 氮气吹扫的同时，以 3℃/min 速率程序升温至 370℃ 进行固化。冷却后再用混有小于 200 目载体(载体含量约为 0.1g/mL)的 TCEP 固定液涂正反向涂渍管内壁两次，并用空气吹干。

10.2 微填充柱制备

10.2.1 用甲醇清洗一根长 560mm, 外径 1.6mm 的不锈钢管, 并用压缩氮气或空气吹干。

10.2.2 在不锈钢管的一端插入一段 6~12 股银丝束或细筛目不锈钢网制成的堵头。由柱另一端慢慢地加入 0.14~0.15g 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 6mm 长的柱空间。

10.3 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 11.3 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℃, 并保持这些条件 5~10min。将柱冷却到 60℃ 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。在往下做之前应对系统检漏。

11.2.1 如果使用不同预切柱和分析柱, 或使用小内径的毛细管柱, 或两者都发生了改变, 这时有必要使用不同的最佳流量与温度。

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 1.6mL/min(毛细管柱)或 5.0mL/min(微填充柱)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 30mL/min(毛细管柱)或 70mL/min(微填充柱)。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 B 气路流量控制器, 以便在检测器出口得到 1.0mL/min(毛细管柱)或 3.0~3.2mL/min(微填充柱)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, 以便使检测器出口总流量达到 25mL/min(毛细管柱)或 21mL/min(微填充柱)。

11.4 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, 必须通过如下实验测定。积分仪的启动时间和阀定时器必须与进样同步, 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 2.3min(微填充柱为 0.23min)。将阀放置到复位处, 进 1~3 μ L, 每个含氧化合物(7.1.2)浓度至少为 0.5%(m/m)的混合液, 同时开始分析计时。在 2.3min 切换阀到反吹位置(微填充柱为 0.23min), 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。

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 2.2~2.5min(微填充柱为 0.2~0.35min)之间, 用实验来测定正确的反吹时间。当阀切换太快时, C₅ 和较轻的烃类被反吹, 并且与 C₄ 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他醚类稍短。如果需要分析DIPE,系统可能需要重新选择最佳条件。

11.5.3 为便于设定反吹时间,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的时间之后,即可确定反吹时间。

12 定性和定量

12.1 定性

采用两个方法之一进行,或通过分别地进少量纯化合物或已知混合物样品,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 校正标样的制备

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,而且按质量百分数[%(*m/m*)]配制不同浓度范围的标样。对于每个含氧化合物,至少配制五种校正标样来覆盖样品中含氧化合物的浓度范围。例如,为了对全范围浓度进行校正,可将每种含氧化合物分别交错地配制成0.1、0.5、2、5、10、5和20%(*m/m*)浓度的校正标样。配制标样前,需测定含氧化合物试剂的纯度,并对测定的杂质进行修正。尽可能使用纯度至少为99.9%(*m/m*)的物质。用按GB/T 11133所测定的水含量,修正组分的纯度。为了减少轻组分的挥发,需冷却所有用来配制标样的化学试剂和汽油。使用移液管或眼药瓶[用于小于1%(*V/V*)的体积],按如下方法转移固定体积的含氧化合物到100mL容量瓶中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0.1mg。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0.1mg。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5mL内标(DME),并且记录下它的净质量(W_s),称至0.1mg。用无含氧化合物汽油或烃类混合物,如异辛烷-二甲苯[63.35%(*V/V*)],将每个标样稀释到100mL。所有含氧化合物不要超过30%(*V/V*),包括加入的内标。当不用时,在5℃下保存密封的校正标样。

12.3 定量

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,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

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

式中: A_i ——含氧化合物的面积;

A_s ——内标的面积。

对应的质量比

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

式中: W_i ——含氧化合物的质量;

W_s ——内标的质量。

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)计算:

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

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

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

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。

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)：

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

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：

$$m_i = \frac{\sum xy}{\sum x^2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

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

及

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

12.3.5 以表3中的数据为例：

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

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

所以，上述表3中例子的最小二乘法拟合方程式为：

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

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。

12.3.6 为了得到最佳的校正， y 截距 b_i 的绝对值必须处于极小值。在这种情况下，当 W_i 小于 0.1% (m/m) 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)。 y 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 的质量百分数，%，这里 $w_i < 0.1\% (m/m)$ ；

W_s ——加到汽油中内标的质量，g；

W_g ——汽油的质量，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。

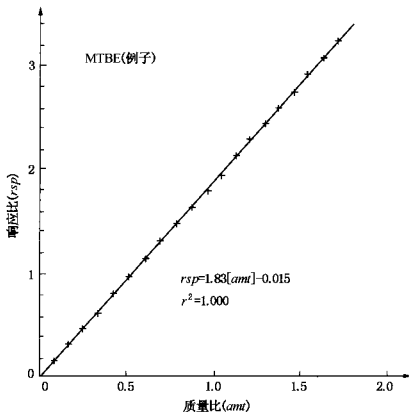


图3 MTBE的最小二乘法拟合校正曲线

12.3.7 下面给出一个利用图3测试 y 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 $W_s = 0.4g$ (0.5mL)内标及 $W_g = 7g$ (9.5mL)的汽油。将这些值代入式(13)中可得：

$$w_i = (0.015/1.83) \times (0.4g/7g) \times 100 = 0.05\% (m/m) \dots\dots\dots (14)$$

12.3.8 因为 w_i 小于 $0.1\% (m/m)$ ，所以对于MTBE， y 截距 b_i 有一个可接受的值。类似地可测定所有其他含氧化合物的 w_i 。对于所有含氧化合物， w_i 必须小于 $0.1\% (m/m)$ 。如果任何 w_i 值大于 $0.1\% (m/m)$ ，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 样品制备

用一支移液管将0.5mL内标物转移到一个称过瓶重和瓶帽重的10mL容量瓶中。称量盖上瓶帽的容量瓶，记录称量至0.1mg的结果。记录所加内标的净质量 (W_s)。让样品装满容积为10mL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0.1mg。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玻璃样品瓶中。用有聚四氟乙烯衬垫的铝帽密封GC玻璃样品瓶。如果不立即分析此样品，则应将其在低于 $5^\circ C$ 下储藏。

13.2 色谱分析

按校正分析所用的相同技术和样品量，将有代表性的样品，包括内标，一起导入色谱仪。分流比为15:1~30:1时，进样量在1.0~3.0 μ L为好。记录和积分装置的启动要与样品的导入同步。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

将样品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 含氧化合物的质量浓度

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,如例图3中例子 MTBE 显示的那样,用含氧化合物面积对内标面积的响应比(rsp_i)来计算汽油中每个含氧化合物的质量(W_i),按式(7)或式(15)计算:

$$amt_i = \frac{W_i}{W_s} = (rsp_i - b_i)/m_i \dots\dots\dots (15)$$

或
$$W_i = [(rsp_i - b_i)/m_i] W_s \dots\dots\dots (16)$$

$$= [(A_i/A_s - b_i)/m_i] W_s \dots\dots\dots (17)$$

为了获得每个含氧化合物的质量百分数(w_i)结果:

$$w_i = \frac{W_i}{W_g} \times 100 \dots\dots\dots (18)$$

式中: W_g ——汽油的质量。

14.2 所报告的每种含氧化合物质量百分数,精确至 0.01% (m/m)。

14.3 含氧化合物的体积浓度

如果希望求每种含氧化合物的体积浓度 V_i (V/V),则按式(19)计算:

$$V_i = w_i \left(\frac{D_f}{D_i} \right) \dots\dots\dots (19)$$

式中: w_i ——式(13)计算的每个含氧化合物质量百分数;

D_i ——于表 1 中查得的各含氧化合物在 15.56℃时的相对密度(或 20℃时的密度);

D_f ——按 GB/T 1884 或 SH/T 0604 测定的有关汽油在 15.56℃时的相对密度(或 20℃时的密度)。

14.4 报告每种含氧化合物体积百分数,精确至 0.01% (V/V)。

14.5 氧的质量百分数

为了测定汽油的总氧含量 [W_{tot} (m/m)],按式(20)或式(21)变换并加和所有含氧化合物组分的氧含量:

$$W_{\text{tot}} = \sum \frac{w_i \times 16.0 \times N_i}{M_i} \dots\dots\dots (20)$$

或
$$W_{\text{tot}} = \frac{w_1 \times 16.0 \times N_1}{M_1} + \frac{w_2 \times 16.0 \times N_2}{M_2} + \dots\dots\dots (21)$$

式中: w_i ——用式(13)测定的每种含氧化合物质量百分数;

M_i ——表 1 中给出的含氧化合物的分子量;

16.0——氧原子量;

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百分数,精确至 0.01% (m/m)。

15 精密度和偏差

15.1 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

同一操作人员用同一设备,连续两次测试结果之差,不应超过下列数值及表 4 的数值。

汽油中含氧化合物重复性估计

组 分	重复性
甲醇(MeOH)	0.09($X^{0.59}$)
乙醇(EtOH)	0.06($X^{0.61}$)
异丙醇(iPA)	0.04($X^{0.56}$)
叔丁醇(tBA)	0.04($X^{0.56}$)
正丙醇(nPA)	0.03($X^{0.57}$) ^{1]}
甲基叔丁基醚(MTBE)	0.05($X^{0.56}$)
仲丁醇(sBA)	0.03($X^{0.61}$) ^{1]}
二异丙基醚(DIPE)	0.08($X^{0.56}$)
异丁醇(iBA)	0.08($X^{0.56}$)
乙基叔丁基醚(ETBE)	0.05($X^{0.82}$)
叔戊醇(tAA)	0.04($X^{0.61}$)
正丁醇(nBA)	0.06($X^{0.61}$)
叔戊基甲基醚(TAME)	0.05($X^{0.70}$)
总氧	0.02($X^{1.26}$)

其中 X 是组分的平均质量百分数。

15.1.2 再现性

不同操作人员在不同实验室, 所得两个独立测试结果之差, 不应超过下列数值及表 4 的数值。

汽油中含氧化合物再现性估计

组 分	再现性
甲醇(MeOH)	0.37($X^{0.61}$)
乙醇(EtOH)	0.23($X^{0.57}$)
异丙醇(iPA)	0.42($X^{0.67}$)
叔丁醇(tBA)	0.19($X^{0.67}$)
正丙醇(nPA)	0.11($X^{0.57}$)
甲基叔丁基醚(MTBE)	0.12($X^{0.67}$)
仲丁醇(sBA)	0.44($X^{0.67}$)
二异丙基醚(DIPE)	0.42($X^{0.67}$)
异丁醇(iBA)	0.42($X^{0.67}$)
乙基叔丁基醚(ETBE)	0.36($X^{0.76}$)
叔戊醇(tAA)	0.15($X^{0.57}$)
正丁醇(nBA)	0.22($X^{0.57}$)
叔戊基甲基醚(TAME)	0.31($X^{0.51}$)
总氧	0.09($X^{1.27}$)

其中 X 是组分的平均质量百分数。

采用说明:

1] ASTM D4815 此处系数有误, 经核实应为此数。

表 4 测定的精密度间隔

组分 %(m/m)	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	叔戊基甲基醚	总氧
重 复 性	0.20	0.04	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	0.03	0.03	0.04	0.03	
	1.00	0.09	0.06	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03	0.08	0.05	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	0.09	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	0.12	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	0.16	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	0.19	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	0.12	0.18	0.17	
	10.00	0.35	0.25	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
再 现 性	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
	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
	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
	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
	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
	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 5 所列燃料中的几种标准参考物质(SRM)^{1]}。

表 5 醇醚类标准参考物质

参考目录 (SRM)	类 型	标称浓度, % (m/m)		
		甲 醇	乙 醇	甲醇 + 叔丁醇
1829	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		

1] NIST 特刊 260; NIST 标准参考物 1990 ~ 1991。