

《柴油中酚类化合物含量测定
气相色谱法》
编制说明
(征求意见稿)

编制单位：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院

编制日期：2025 年 1 月 22 日

《柴油中酚类化合物含量测定 气相色谱法》

编制说明

一、任务来源

（一）任务来源

本标准由中国化工学会提出并归口，由中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院牵头制定。

（二）标准制定的目的和意义

柴油中的酚类化合物会影响其安定性，研究表明酚类化合物会促进柴油氧化沉渣的形成[刘泽龙，汪燮卿.酚类化合物对柴油安定性的影响.石油学报(石油加工),2001,17(3):16-20.]，从而导致其在油罐或油箱底部、油库管线内及发动机燃油系统生成胶质和沉渣。这些胶质堵塞柴油发动机滤清器，会影响供油；沉积在喷嘴，会影响雾化质量，导致不充分燃烧，甚至中断供油；沉积在燃烧室壁，会形成积碳，加剧设备磨损。酚类化合物的酸性也会造成柴油二次加工过程中催化剂中毒等问题。此外，酚类化合物是一类危害极大的污染物，烷基酚类化合物属于内分泌干扰物质，具有明显的环境雌激素效应，水体被酚污染后，影响水生生物的生长和鱼类的繁殖。因此，石油化工废水中酚类的含量水平一直是废水治理的重要监测指标。催化裂化过程中蒸馏塔产生的废水中挥发酚总量一般占全厂废水酚总量的 60%以上。因此检测柴油中的含氧化合物的含量，是柴油质量的重要检测指标。

由于柴油中的酚类化合物含量非常低，在对酚类化合物进行定性分析前，需对柴油进行预处理。常用的分离富集酚类化合物的方法有液液萃取法[刘泽龙，汪燮.酚类化合物对柴油安定性的影响.石油学报(石油加工),2001,17(3):16-20.]、[战风涛，吕志凤，王洛秋，等.催化柴油中的酚类化合物及其对柴油安定性的影响[J].燃料化学学报，2000，28(1)：59-62]、[Hughes J M, Mushrush G W, Hardy D R. The relationship between the base extractable species found in middle distillate fuel and lubricity[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(2): 444-449]固相萃取法等[叶翠平，冯杰，李文英，等. 固相萃取法富集煤抽提物中的酚类化合物[J]. 太原理工大学学报 2010，41(5): 661-665]、[孙策，姜元博，李延红，等. 煤液化油中酚类化合物提取方法的研究[J]. 现代化工，2013，33(12)：56-59]。液液萃取原理简单、方法开发难度低，应用广泛。不过液液萃取过程会引起柴油的乳化，需要进行破乳处理，并且存在溶剂用量大、分析时间长、富集物杂质含量高等问题。固相萃取法富集含氧化合物可以克服液液萃取的缺点，具有溶剂用量少、分析时间短、富集物杂质含量低等特点。不过目前该方法存在固定相制备过程复杂、处理量低的缺点。因此，建立监测柴油中的酚类化合物的含量的标准方法可以为

催化裂化过程中酚类化合物的形成机理研究提供分析数据支持，从而在分子水平上指导开发降低催化裂化过程中酚类化合物的工艺，降低催化裂化工艺废水中酚含量。

二、起草工作简要过程

按照中国化工学会标准制修订程序的要求，《柴油中酚类化合物含量测定 气相色谱法》团体标准的编制完成了以下工作：

（一）资料的收集

在标准编制过程中，起草工作组收集了以下资料：

- GB/T 4756 石油液体手工取样法
- GB/T 6683.1 石油及相关产品 测量方法与结果精密度 第1部分：试验方法精密度数据的确定
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

（二）标准的起草

1. 2021 年 9 月至 2021 年 12 月，项目组完成标准的前期预研工作，完成方法建立。
2. 2022 年 1 月至 2024 年 10 月，收集试样、组织 8 家单位 9 间实验室开展精密度实验工作。
3. 2024 年 11 月至 2025 年 1 月，完成标准文本、编制说明征求意见稿编制。

（三）主要参加单位和工作组成员

标准起草单位为中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中国石油大学（北京）、中国石油大学（华东）、中石化石油化工科学研究院有限公司、中海油炼化化工科学研究院（北京）有限公司、中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司。具体情况如表 1 所示。

表 1 主要参加单位和工作组成员表

成员姓名	所在单位	专业方向	邮箱
霍达	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	分析化学	huoda010@petrochina.com.cn
史得军	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	分析化学	shidejun010@petrochina.com.cn
陈菲	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	分析化学	chenfei010@petrochina.com.cn
何沛	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	分析化学	hepei@petrochina.com.cn
王春燕	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	分析化学	wangchunyan1@petrochina.com.cn

郑方	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	分析化学	zhengfang010@petrochina.com.cn
马晨菲	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	分析化学	machenfei@petrochina.com.cn
吴建勋	中国石油大学（北京）	分析化学	wjx@cup.edu.cn
杨晓彦	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	分析化学	yangxiaoyan010@petrochina.com.cn
霍明辰	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	分析化学	huomingchen@petrochina.com.cn
史权	中国石油大学（北京）	分析化学	sq@cup.edu.cn
李运运	中国石油大学（华东）	分析化学	liyunyuncup@163.com
刘明星	中石化石油化工科学研究院有限公司	分析化学	liumingxign163@163.com
任绪金	中海油炼化化工科学研究院（北京）有限公司	分析化学	renxujin163@163.com
徐延勤	中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司	分析化学	xuyanqin1@petrochina.com.cn
刘钊	中国石油天然气股份有限公司大庆油田有限责任公司	分析化学	gracious1409@163.com
张鹏	中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司	分析化学	lyc_zp@petrochina.com.cn

三、编写原则和确定标准主要内容的依据

（一）标准的编写原则

本标准编制遵循经济社会发展需求原则、技术先进和经济合理原则、适应贸易全球化需求原则、维护公众利益原则、协商一致原则、广泛参与和公开透明原则。

本标准的编制结合了生产企业柴油的制备工艺流程、相关杂质影响的试验数据等有关资料，在借鉴已有经验的基础上，提出了对于柴油中酚类化合物进行检测的气相色谱法。

（二）确定标准主要内容的依据

1. 检测对象的确定

柴油是石油化工市场中重要的产品，产品油的质量、杂质种类和含量会直接影响后续加工产品的质量以及工艺装置的运行。在柴油的生产过程中，部分芳烃会被氧化为酚类化合物。经实验数据表明酚类化合物会促进柴油氧化沉渣的形成从而导致其在油罐或油箱底部、油库管线内及发动机燃油系统生成胶质和沉渣。这些胶质会对柴油发动机造成堵塞，另外酚类化合物的酸性也会造成柴油二次加工过程中催化剂中毒等问题，且酚类化合物还是一类危害极大的环境污染物，因此本方法主要的检测对象为酚类化合物。

四、技术经济分析论证和预期的经济效益

本标准是在大量试样搜集、试验验证及参考相关国外标准的的基础上建立的，方法科学可靠、精密度高、检测限低，对评价产品质量和规范市场具有重大意义。

目前对柴油酚类化合物的关注不够充分，通过本标准制定，可以实现对柴油中含氧杂原子化合物的详细分析，可以加深对柴油杂原子化合物的认识深度。

柴油中酚类化合物含量较低，但是危害较大，特别是其作为一种内分泌干扰物质，会对生物的生长产生极大危害。通过本标准制定会为相关科研单位研究柴油含氧化合的危害提供分析手段，为开发新的开发工艺、减少油品对环境的危害提供工具。

五、采用国际标准和国外先进标准情况及水平对比

未检索到国外相关标准。

六、与现行法律、法规、政策及相关标准的协调性

该标准严格遵循国务院印发的《深化改革标准化工作改革方案》（国发[2015]13 号）中关于培育和发展团体标准的各项改革措施要求。同时，与国家标准化委员会修改标准化法和《关于培育和发展团体标准的指导意见》相协调，从而确保该标准可为相关法律法规的制定和实施提供支撑。

经检索，本标准与国家标准、行业标准、地方标准、团体标准一致度不超过 5%。国内还未有相关国家、行业、地方、团体标准，国外也未见公开的标准。各生产企业执行自行制定的企业标准生产和销售。

七、贯彻实施标准的措施和建议

标准正式发布后，将在有关标准监管部门指导下，拟采取借助网站新闻、行业展会、专业期刊等方式对

本标准进行推广宣传，并对标准每一部分进行详细解释说明，形成标准宣贯实施培训材料。

八、其他应予以说明的事项

无。

附录 试验数据

1 试样、试剂及试验条件

不同类型柴油试样均由中石油石油化工研究院提供。

试验所用试剂：正己烷、二氯甲烷、乙醇、甲醇、丙酮、苯甲醇均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。200-300 目硅胶，层析用，国药集团化学试剂有限公司。200-300 目中性氧化铝，层析用，国药集团化学试剂有限公司。

分析所用的 GC-MS 仪器为安捷伦公司生产的 7890A GC-5975 MS，带 FID 检测器。GC 条件：HP-PONA 毛细管色谱柱，50 m×200 μm×0.5 μm；程序升温：初温 60 °C，以 8 °C/min 速率升温至 280 °C，保持 10 min；载气为高纯氮，恒流操作，流量为 4 mL/min；进样口温度 300 °C，分流比 20:1，进样量 2 μL。

MSD 条件：EI 电离源（70 eV），离子源温度 230 °C，四级杆温度 130 °C，全扫描质量范围 30-500 u，接口温度 300 °C，溶剂延迟 4 min。主要用于固相萃取分析条件优化。

FID 条件：检测器温度 300 °C，空气流量为 300 mL/min，氢气流量为 30 mL/min。主要用于柴油中酚类化合物定量分析。

2 试验方法

按照标准文本中的流程制备固相萃取柱填料、装填固相萃取柱及固相萃取过程，获取柴油非酚类化合物组分和酚类化合物组分，在酚类化合物组分中加入 100 μL 内标溶液备测。

定量过程为：配置固定浓度内标物的标准溶液，将固相萃取分离后酚类化合物组分加入内标后进行测试，将目标物峰面积、内标物峰面积和内标含量带入公式，计算得到不同酚类化合物的含量，其中采用苯甲醇为内标物。

3 固相萃取分离方法的适用性考察

柴油中酚类化合物含量非常低，需要通过分离富集后，才能进行有效分析，采用质谱考察固相萃取的效果，结果见图 1。由图 1（a）可见，固相萃取前，酚类化合物完全掩盖在烷烃、芳烃、氮化物的色谱峰下，固相萃取后，酚类化合物与其他烃类化合物、氮化物分离，并且可以清晰检测，说明固相萃取法可将酚类化合物与柴油中大部分烃类化合物、氮化物分离开来，从而降低了烃类化合物、氮化物对酚类化合物定性和定量的干扰，并且可以实现采用色谱方法完成测定过程。

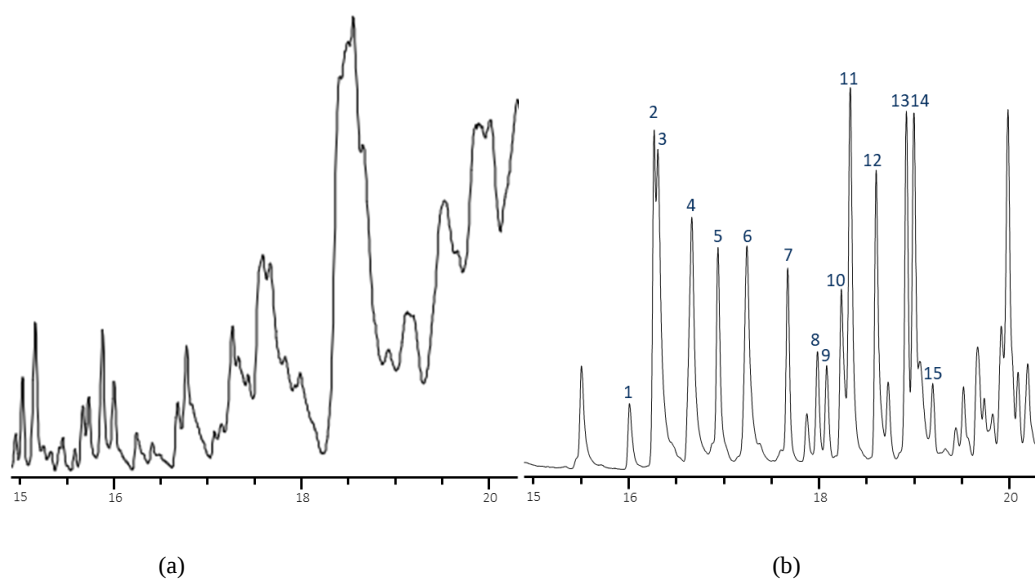


图 1 固相萃取前后柴油中部分化合物 FID 图

(a) 固相萃取前柴油局部 TIC 图 (b) 部分酚类化合物局部 TIC 图

1——二甲基苯酚-1；2——二甲基苯酚-2；3——二甲基苯酚-3；4——二甲基苯酚-4；5——二甲基苯酚-5；
6——三甲基苯酚-1；7——三甲基苯酚-2；8——三甲基苯酚-3；9——三甲基苯酚-4；10——三甲基苯酚-5；
11——三甲基苯酚-6；12——三甲基苯酚-7；13——三甲基苯酚-8；14——三甲基苯酚-9；15——三甲基苯酚-10

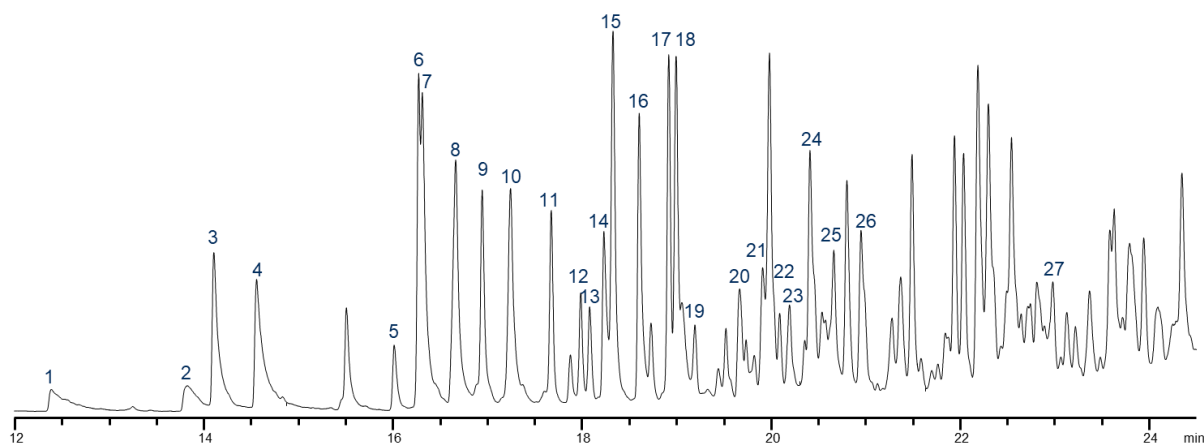


图 2 柴油中酚类化合物的典型色谱图

1——苯酚；2——苯甲醇（内标物）；3——1-甲基酚；4——间（对）甲基酚；5——二甲基苯酚-1；6——二甲基苯酚-2；
7——二甲基苯酚-3；8——二甲基苯酚-4；9——二甲基苯酚-5；10——三甲基苯酚-1；11——三甲基苯酚-2；
12——三甲基苯酚-3；13——三甲基苯酚-4；14——三甲基苯酚-5；15——三甲基苯酚-6；16——三甲基苯酚-7；
17——三甲基苯酚-8；18——三甲基苯酚-9；19——三甲基苯酚-10；20——四甲基苯酚-1；21——四甲基苯酚-2；
22——四甲基苯酚-3；23——四甲基苯酚-4；24——四甲基苯酚-5；25——四甲基苯酚-6；26——四甲基苯酚-7；
27——1-萘酚

图 2 为柴油固相萃取分离后酚类化合物目标物的局部色谱图，图中显示 26 种酚类化合物均可得到有效

分析，分离度良好，可进行定性及定量分析。定性分析过程采用标准物质保留时间比对的方式获取。

4 柴油中酚类化合物的定量分析

本标准中的定量方法采用内标法，以乙醇为溶剂，配制苯酚、苯甲醇、间甲基苯酚、2, 5-二甲基苯酚、2, 3, 5-三甲基苯酚、2-萘酚、1-萘酚为溶质，配制质量分数分别为 204. 0、214. 0、220. 0、198. 0、198. 0、204. 0、212. 0mg/L 的标准溶液，用于计算酚类化合物的相对响应因子。以乙醇为溶剂、苯甲醇为溶质配置质量浓度为 323. 5 mg/L 的内标溶液。

表 2 酚类化合物的相对响应因子

化合物	相对响应因子
苯酚	0.88
间甲基苯酚	0.91
2,5-二甲基苯酚	0.98
2,3,5-三甲基苯酚	0.99
2-萘酚	0.93
1-萘酚	0.93
苯甲醇	1.00

表 2 为酚类化合物相对于苯甲醇的相对响应因子，苯酚的相对响应因子最低，随着苯酚的烷基取代基数目增多，酚类化合物的相对响应因子呈增加趋势；2-萘酚等二环酚类化合物的相对相应因子大于一环苯酚的相对响应因子；2-萘酚、1-萘酚相对响应因子相差不大，可能是因为酚类化合物同分异构体在氢火焰离子化检测器上的相对响应较为一致；6 种典型酚类化合物的相对响应因子的相对标准偏差为 4.70%，说明虽然几种酚类化合物的相对响应因子有一定差别，但差别不大。因此定量分析时，选择酚类化合物的相对响应因子为 1.00。

配制苯酚、1-萘酚浓度为 2~300 mg/L 的 6 种标准溶液，各取 1mL 上述标准溶液，分别加入 100 μ L 质量浓度为 323.5 mg/L 的苯甲醇溶液作为内标，各自使用该组试样的数据绘制标准曲线。标准溶液中质量比为横坐标，峰面积比为纵坐标绘制内标标准曲线，结果见图 3-4；由图 3-4 可见，在 2-300mg/L 范围内，苯酚、1-萘酚含量与其峰面积对内标苯甲醇色谱峰面积之比呈线性。

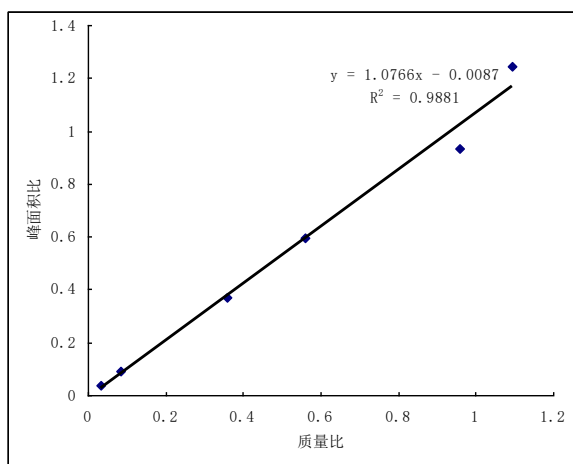


图 3 以苯甲醇为内标的苯酚标准曲线

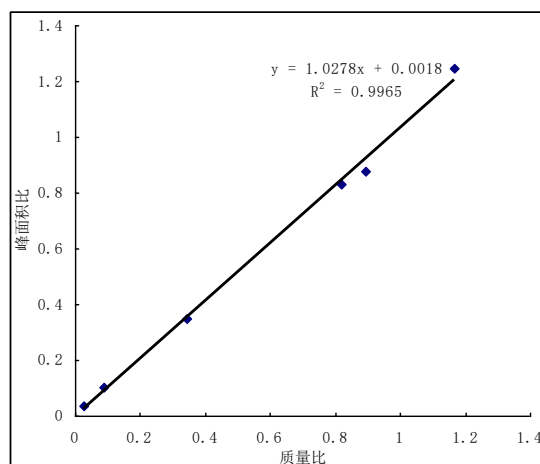


图 4 以苯甲醇为内标的 1-萘酚标准曲线

表 3 为酚类化合物定量标准方程及线性相关系数。由表 3 可见，采用苯甲醇做内标时苯酚、1-萘酚含量与其峰面积之比 A_s/A_i 呈线性，其线性相关系数在 0.98 以上，且在浓度范围外依然具有较好的外延性，可以满足较大范围内酚类化合物定量分析要求。

表 3 酚类化合物定量标准方程及线性相关系数

化合物类型	双内标法线性方程	内标法相关系数 (R^2)
苯酚	$y = 1.0766x - 0.0087$	0.9881
1-萘酚	$y = 1.0278x + 0.0018$	0.9965

以催化裂化柴油试样为基底，添加不同浓度的酚类化合物，配置成含有不同浓度酚类化合物的柴油试样，用于考察方法加标回收率。通过已建立的固相萃取方法分离催化裂化柴油试样，在所分离的添加剂组分中加入 100 μL 内标溶液，混合均匀后进行 GC-FID 定量分析。

表 4 为方法加标回收率考察结果。由表 4 可见，经固相萃取处理后酚类化合物的回收率均高于 93%，说明固相萃取分离柴油中酚类化合物的方法加标回收率较高，方法准确性较好，基本满足分析要求。

表 4 方法加标回收率试验分析结果

化合物类型	本底值/(mg/L)	回收值/(mg/L)	添加值/%	加标回收率/%
苯酚	17.6	16.5	16.5	100
间甲基苯酚	38.8	66.6	65.5	101.7
2,5-二甲基苯酚	47.7	101.4	93.9	108

2, 3, 5-三甲基苯酚	76.6	148.5	147.8	100.5
2-萘酚	6.5	123.2	128.4	96
1-萘酚	14.1	45.8	49.2	93.1

以催化裂化柴油作为试样，用于考察方法重复性。通过已建立的固相萃取方法分离催化裂化柴油试样，在所分离的添加剂组分中加入 100 μ L 内标溶液，混合均匀后进行 GC-FID 定量分析。

表 5 为初步考察方法重复性的结果。由表 5 可见，采用内标法 6 次固相萃取分析柴油中酚类化合物含量的重复性 RSD 小于 9%，表明本方法的重复性较好。

表 5 方法重复性试验分析结果

化合物类型	1st/(mg/L)	2nd/(mg/L)	3rd/(mg/L)	4th/(mg/L)	5th/(mg/L)	6th/(mg/L)	RSD/%
苯酚	35.6	34.4	36.8	35.2	30.4	31.5	7.3
1-甲基酚	167.9	163.7	141.2	136.7	140.6	148.2	8.7
二甲基苯酚	256.5	253.4	233.8	229.8	237.7	242.5	4.4
三甲基苯酚	119.7	113.8	104.7	102.3	102.7	106.3	6.5
四甲基苯酚	11.6	11.2	10.2	9.9	10.5	10.9	6.1
萘酚	16.7	15.9	15.1	14.2	14.9	15.4	5.7

综上，本标准最终选择内标法作为最终定量方法。

5 实际试样测试

基于该方法测定了 4 种国内炼厂柴油中的酚类化合物，选取了部分酚类化合物含量数据放于表 6。由表 6 可见，4 种柴油中均存在多甲基取代的苯酚，并存在少量的萘酚，可能由于多环酚类不稳定，易于进一步氧化成醌，因而萘酚含量较低。由此可见，采用本文所建立的分析方法可以对柴油开展质量监测，以保证柴油质量。

表 6 部分典型柴油中酚类化合物含量结果

化合物类型	东营石化柴油 1#/(mg/L)	哈尔滨石化柴油 2#/(mg/L)	燕山石化柴油 3#/(mg/L)	庆阳石化柴油 1#/(mg/L)
苯酚	40.3	68.7	11.5	25.1
1-甲基酚	129.5	367.5	25.9	95.7
二甲基苯酚	164.6	103.7	65.4	165.8
三甲基苯酚	55.8	37.3	7.3	38.5
四甲基苯酚	35.4	61.4	14.4	43.8

6 精密度试验

6.1 精密度试验测定结果

项目组依据 GB/T 6683.1-2021《石油产品试验方法精密度数据确定法》，对方法的精密度进行确定。项目组邀请 9 个实验室（编号为 A-I，见表 5），分别来自炼油厂（中国石化和中国石油下属企业）、化工厂、研究院，各个实验室的名称、代号及所用仪器的生产厂家及型号见表 7。收集庆阳石化柴油、燕山石化柴油、东营石化柴油、哈尔滨石化柴油等不同类型柴油，配置成 8 个梯度浓度试样（编号为 1-8），试样详细信息见表 8。各实验室对每个试样重复测定两次，得到的具体结果见表 9-表 16。

表 7 实验室名单

实验室编号	实验室名称	仪器型号
L1	中石油石化院	Agilent 7890B
L2	中石油石化院	Agilent 8890
L3	中国石油大学（北京）	Agilent 7890B
L4	中国石油大学（华东）	Agilent 7890B
L5	中石化石油化工科学研究院	Agilent 7890B
L6	辽阳石化分公司	Agilent 7890B
L7	中海油炼化院	Agilent 7890B
L8	大庆油田公司	Agilent 7890B
L9	独山子石化公司	Agilent 7890B

表 8 试样信息

试样编号	试样名称	试样基底类型
S1	1 号试样	催化裂化柴油
S2	2 号试样	催化裂化柴油
S3	3 号试样	催化裂化柴油
S4	4 号试样	催化裂化柴油
S5	5 号试样	催化裂化柴油
S6	6 号试样	催化裂化柴油

S7	7 号试样	催化裂化柴油
S8	8 号试样	催化裂化柴油

表 9 S1 号试样测定结果

实验室 编号	试样序 号	苯酚 mg/L	1-甲基苯酚 mg/L	间（对）甲基苯 酚 mg/L	二甲基苯酚 mg/L	三甲基苯酚 mg/L	四甲基苯酚 mg/L	萘酚 mg/L
L1	1-1	38.3	117.9	149.6	331.6	138.5	10.7	11.2
	1-2	39.2	116.3	146.3	328.5	134.2	10.3	10.6
L2	1-1	40.4	129.5	163.5	329.6	136.8	11.2	12.2
	1-2	39.8	125.6	161.4	323.8	131.5	10.8	11.3
L3	1-1	38.2	111.5	150.1	279.2	122.2	11.1	10.2
	1-2	37.9	113.6	155.8	283.7	127.4	11.8	9.5
L4	1-1	36.8	114.4	146.9	306.4	129.0	10.0	10.9
	1-2	35.7	116.2	148.5	310.4	125.7	9.5	11.3
L5	1-1	35.7	110.1	140.5	286.4	122.9	10.3	10.3
	1-2	37.3	108.4	136.8	281.7	118.7	10.8	10.5
L6	1-1	38.0	116.4	149.6	318.1	121.4	10.0	12.1
	1-2	36.9	112.8	143.5	310.6	117.9	9.8	11.7
L7	1-1	36.4	111.6	152.5	286.6	125.2	10.1	11.4
	1-2	35.5	113.2	154.4	284.1	122.9	9.8	11.9
L8	1-1	33.6	122.7	141.1	304.2	130.3	9.8	12.9
	1-2	35.2	126.4	146.2	311.7	122.8	9.6	12.5
L9	1-1	35.0	124.5	163.7	298.5	122.2	11.4	10.6
	1-2	34.5	120.3	158.4	291.3	118.7	11.0	10.3

表 10 S2 号试样测定结果

实验室 编号	试样序 号	苯酚 mg/L	1-甲基苯酚 mg/L	间（对）甲基苯 酚 mg/L	二甲基苯酚 mg/L	三甲基苯酚 mg/L	四甲基苯酚 mg/L	萘酚 mg/L
L1	2-1	26.3	100.0	115.0	165.7	131.6	18.7	54.0
	2-2	25.9	98.3	116.2	163.8	133.4	19.2	55.5

L2	2-1	25.1	95.7	112.0	165.8	121.8	18.8	46.8
	2-2	26.2	98.7	114.6	169.8	125.4	19.2	47.9
L3	2-1	27.5	98.7	107.5	164.4	121.2	17.9	54.1
	2-2	26.3	99.6	106.3	162.2	123.5	17.3	55.8
L4	2-1	26.7	83.7	95.7	181.0	111.7	19.9	47.6
	2-2	25.8	81.2	98.6	185.4	113.2	19.7	46.3
L5	2-1	24.8	87.6	104.6	148.1	121.8	20.6	53.0
	2-2	23.6	89.5	108.3	144.2	125.8	20.1	50.6
L6	2-1	27.2	99.1	108.7	164.6	128.2	16.3	53.4
	2-2	26.7	97.6	110.4	161.5	131.7	15.9	51.2
L7	2-1	24.8	90.7	104.1	172.6	120.9	18.1	50.4
	2-2	26.0	92.3	103.6	170.4	122.0	19.2	49.3
L8	2-1	24.9	98.9	111.3	167.0	126.5	17.6	53.2
	2-2	26.3	100.0	115.4	172.9	130.1	18.5	55.9
L9	2-1	21.2	103.5	124.6	147.1	126.7	16.5	45.6
	2-2	20.4	105.8	128.5	150.6	131.4	17.0	48.3

表 11 S3 号试样测定结果

实验室	试样序	苯酚	1-甲基苯酚	间（对）甲基苯	二甲基苯酚	三甲基苯酚	四甲基苯酚	萘酚
编号	号	mg/L	mg/L	酚 mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
L1	3-1	64.3	340.6	397.3	405.7	130.1	12.5	6.9
	3-2	66.1	347.8	410.1	420.3	122.1	12.4	6.5
L2	3-1	67.2	368.4	424.0	430.1	140.1	12.2	7.0
	3-2	68.1	379.4	428.7	438.9	151.2	13.3	7.1
L3	3-1	68.7	367.5	431.8	425.9	142.0	12.8	7.6
	3-2	67.9	362.5	435.9	431.2	147.8	11.9	7.2
L4	3-1	61.2	326.1	396.6	369.6	124.1	11.7	6.5
	3-2	60.5	321.7	395.3	372.8	128.9	11.1	6.9
L5	3-1	67.8	355.7	377.6	412.5	104.9	12.5	5.9
	3-2	66.1	348.9	367.9	406.3	108.7	12.9	6.1
L6	3-1	68.9	291.6	404.1	400.5	135.0	12.4	7.3

	3-2	67.3	294.6	400.3	398.7	132.5	11.9	7.0
L7	3-1	66.8	316.7	422.6	364.2	133.3	12.0	7.0
	3-2	64.2	311.5	427.8	366.9	136.7	11.2	7.3
L8	3-1	69.3	285.6	381.6	374.6	123.1	11.5	6.1
	3-2	70.6	292.6	390.4	377.2	126.3	11.0	6.4
L9	3-1	71.2	341.4	397.3	346.2	105.5	10.0	7.2
	3-2	69.8	336.7	392.4	341.2	100.3	10.7	7.0

表 12 S4 号试样测定结果

实验室	试样序	苯酚	1-甲基苯酚	间（对）甲基苯	二甲基苯酚	三甲基苯酚	四甲基苯酚	萘酚
编号	号	mg/L	mg/L	酚 mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
L1	4-1	12.0	26.6	43.1	32.2	27.4	6.4	3.6
	4-2	11.5	25.3	44.8	33.5	27.3	6.1	3.5
L2	4-1	11.6	25.9	42.7	33.6	23.1	5.1	3.6
	4-2	10.8	24.6	40.5	31.2	21.3	4.8	3.4
L3	4-1	10.9	24.8	44.3	30.1	24.5	6.1	3.9
	4-2	10.7	25.3	46.1	31.2	25.6	5.9	4.2
L4	4-1	10.4	26.6	43.3	32.0	25.6	6.4	3.6
	4-2	9.9	25.8	41.8	31.5	24.9	6.8	3.4
L5	4-1	10.9	22.6	41.2	29.6	25.9	6.2	3.7
	4-2	10.5	21.6	42.5	29.3	25.1	5.9	3.8
L6	4-1	11.0	28.7	38.9	30.5	25.9	6.0	3.4
	4-2	10.6	27.6	36.9	32.1	26.4	5.8	3.5
L7	4-1	11.5	27.3	43.8	31.8	26.3	6.3	3.4
	4-2	12.4	28.2	42.5	30.5	27.4	6.0	3.3
L8	4-1	13.0	26.3	43.4	33.7	23.4	6.1	3.2
	4-2	13.6	25.7	44.6	34.3	25.0	6.7	3.1
L9	4-1	10.8	27.3	51.6	32.3	29.2	6.0	3.1
	4-2	11.5	26.7	49.2	31.4	30.1	6.2	3.0

表 13 S5 号试样测定结果

实验室	试样序	苯酚	1-甲基苯酚	间（对）甲基苯	二甲基苯酚	三甲基苯酚	四甲基苯酚	萘酚
编号	号	mg/L	mg/L	酚 mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
L1	5-1	35.6	167.9	197.0	256.5	119.7	11.6	16.7
	5-2	34.4	163.7	192.8	253.4	113.8	11.2	15.9
L2	5-1	36.8	141.2	167.3	233.8	104.7	10.2	15.1
	5-2	35.2	136.7	158.4	229.8	102.3	9.9	14.2
L3	5-1	30.4	140.6	175.6	237.7	102.7	10.5	14.9
	5-2	31.5	148.2	179.2	242.5	106.3	10.9	15.4
L4	5-1	35.0	165.8	208.3	266.0	122.4	10.6	15.4
	5-2	35.9	167.9	210.3	274.8	125.8	11.3	15.9
L5	5-1	37.3	163.5	209.3	234.5	124.1	10.3	17.4
	5-2	36.8	166.2	207.4	230.8	122.7	9.8	16.9
L6	5-1	37.5	166.7	172.8	244.8	98.2	11.7	15.6
	5-2	36.8	168.9	174.6	249.3	100.6	10.8	14.7
L7	5-1	35.3	169.8	207.5	262.4	113.4	11.6	17.5
	5-2	36.0	172.9	214.5	256.3	117.8	12	18.4
L8	5-1	36.9	174.2	210.9	224.1	117.0	12.6	13.9
	5-2	35.3	170.2	215.8	220.4	115.2	11.9	14.5
L9	5-1	32.3	148.4	175.5	260.3	107.8	10.5	18.2
	5-2	33.8	152.9	170.4	258.6	109.4	10.0	17.9

表 14 S6 号试样测定结果

实验室	试样序	苯酚	1-甲基苯酚	间（对）甲基苯	二甲基苯酚	三甲基苯酚	四甲基苯酚	萘酚
编号	号	mg/L	mg/L	酚 mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
L1	6-1	18.0	66.9	85.7	146.4	78.4	10.1	18.5
	6-2	17.2	64.8	81.2	147.9	76.2	9.8	18.3
L2	6-1	18.0	66.9	90.6	134.7	70.3	11.5	16.2
	6-2	17.6	63.8	89.2	135.8	72.5	12.4	15.8
L3	6-1	16.5	58.0	70.9	129.8	70.8	9.9	15.2
	6-2	15.8	57.2	65.7	121.6	72.4	9.3	16.7
L4	6-1	18.5	67.5	77.6	140.7	73.0	10.3	18.3

	6-2	19.1	69.8	73.8	145.8	76.2	11.5	19.3
L5	6-1	16.2	66.1	80.0	146.3	69.0	10.3	17.0
	6-2	15.7	63.1	78.4	141.6	72.3	10.0	16.2
L6	6-1	18.0	67.9	87.2	143.8	79.4	10.0	16.2
	6-2	17.3	65.8	85.1	140.4	77.5	9.7	15.8
L7	6-1	17.0	61.6	79.0	146.1	45.1	19.4	16.6
	6-2	16.4	63.3	82.1	148.9	46.3	20.5	17.2
L8	6-1	17.3	68.2	91.3	144.2	68.4	10.3	15.7
	6-2	16.8	66.6	87.2	138.5	67.3	9.8	14.9

表 15 S7 号试样测定结果

实验室	试样序	苯酚	1-甲基苯酚	间（对）甲基苯	二甲基苯酚	三甲基苯酚	四甲基苯酚	萘酚
编号	号	mg/L	mg/L	酚 mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
L1	7-1	9.1	131.1	131.8	262.7	140.3	23.0	36.4
	7-2	9.0	128.3	127.6	254.7	135.5	22.3	35.3
L2	7-1	10.7	129.0	123.1	211.3	119.2	24.0	34.8
	7-2	10.1	123.5	119.7	205.6	112.7	23.2	32.6
L3	7-1	9.8	122.1	130.4	220.0	143.1	23.4	36.9
	7-2	9.5	125.8	137.6	228.4	140.1	22.5	35.8
L4	7-1	9.6	119.7	127.2	210.7	134.7	7.3	37.7
	7-2	10.1	122.8	129.7	206.4	136.8	7.1	38.6
L5	7-1	8.7	118.0	119.1	230.1	138.3	22.3	34.8
	7-2	8.3	112.9	122.8	224.6	137.0	22.5	36.3
L6	7-1	8.3	119.1	134.5	267.1	131.7	23.3	32.3
	7-2	8.1	122.7	136.9	271.7	134.2	24.1	33.5
L7	7-1	9.1	138.7	126.1	237.2	121.8	24.0	37.5
	7-2	8.7	142.8	130.6	241.8	125	23.6	36.8
L8	7-1	7.9	123.6	130.9	267.4	136.1	23.5	33.8
	7-2	7.6	120.3	125.8	258.9	139.2	22.7	32.8
L9	7-1	9.2	119.1	133.3	262.4	131.4	25.1	30.0
	7-2	9.5	124.3	130.2	258.3	135.6	25.7	31.3

表 16 S8 号试样测定结果

实验室	试样序	苯酚	1-甲基苯酚	间（对）甲基苯	二甲基苯酚	三甲基苯酚	四甲基苯酚	萘酚
编号	号	mg/L	mg/L	酚 mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
L1	8-1	29.4	157.6	173.9	253.1	92.3	13.1	6.6
	8-2	28.2	153.9	169.5	247.9	89.3	12.8	6.3
L2	8-1	27.6	151.5	185.0	236.6	80.1	11.4	6.0
	8-2	26.8	146.3	179.4	229.8	75.2	12.1	6.4
L3	8-1	29.7	155.3	186.0	234.7	86.9	10.4	6.2
	8-2	28.6	147.9	192.4	239.7	88.5	11.2	6.5
L4	8-1	29.3	144.6	194.5	211.8	99.1	12.0	7.0
	8-2	28.8	141.7	199.1	218.6	101.7	11.6	7.3
L5	8-1	28.5	136.5	141.6	247.3	109.3	16.5	6.9
	8-2	27.6	139.8	144.3	250.1	112.9	16.2	7.3
L6	8-1	25.9	157.8	174.4	219.1	90.6	9.0	6.7
	8-2	26.3	159.2	177.8	217.4	87.6	8.7	6.9
L7	8-1	30.3	151.4	160.7	218.6	78.4	10.7	7.0
	8-2	30.9	154.9	166.2	224.3	80.6	11	7.2
L8	8-1	27.8	131.1	150.4	246.4	99.1	12.1	7.1
	8-2	26.9	129.7	144.6	239.8	103.2	11.5	7.3
L9	8-1	29.8	149.8	166.3	277.7	75.0	12.0	6.8
	8-2	30.5	153.8	168.3	283.6	77.2	12.4	7.0

6.2 精密度计算

6.2.1 苯酚含量精密度计算

（1）苯酚含量重复性的一致性检验

按照标准 GB/T 6683 所述方法检验一个试样的重复性结果，按照公式（1）计算，得到每个试样的 C 值。将计算出的 C 值与 1%显著水平的科克伦（Cochran）规则的相应值比较。如果 C 值大于临界值，则舍弃最大差值的实验室重复结果，重复这一过程，直到没有舍弃值为止。

C 值计算公式，见式（1）。

$$C = \frac{e_{\max}^2}{\sum_{i=1}^L e_i^2} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

e ——一个试样重复两个结果的差；

$e_{\max}^2$ ——试样最大差值的平方；

$\sum_{i=1}^L e_i^2$ ——试样的全部差值的平方和。

按照 C 值计算苯酚含量结果见表 17。

表 17 苯酚含量重复性结果的一致性检验统计表

名称	S7	S4	S6	S2	S8	S5	S1	S3
$e_{\max}^2$	0.36	0.81	0.64	1.96	1.44	2.56	2.56	6.76
$\sum_{i=1}^L e_i^2$	1.25	3.16	3.01	9.35	6.17	12.06	9.86	21.04
C 计算值	0.288	0.256	0.213	0.210	0.233	0.212	0.260	0.321
N	9							
N	1							
C 临界值	0.7544							
检验结论	无界外值							

由表 15 可知，8 个试样的计算 C 值均小于 Cochran 规则的临界值，故说明各个实验室的重复结果的一致性较好。

(2) 苯酚含量再现性的一致性检验

按照标准 GB/T 6683 中霍金斯（Hawkins）规则检验某个实验室的某个试样的测定结果是否存在界外值。计算公式见式（2）和式（3）。每个试样在所有实验室的总平均值（ m_j ）与该试样在各实验室的平均值（ m_{ij} ）构成偏差，用最大绝对偏差与该试样在各个实验室的平均值与总平均值构成偏差的平方和（SS）的平方根（ $\sqrt{SS}$ ）之比 B_1^* 来检验。

B_1^* 值计算公式，见式（2）和（3），计算结果见表 18。

$$SS = \sum_{i=1}^L |m_j - m_{ij}|^2 \dots\dots\dots (2)$$

$$B_1^* = \frac{|m_j - m_{ij}|_{\max}}{\sqrt{SS}} \dots\dots\dots (3)$$

苯酚含量数据 B_1^* 值计算结果见表 18。

表 18 苯酚含量再现性结果的一致性检验统计表

名称		S7	S4	S6	S2	S8	S5	S1	S3
m_{ij}	L1	9.05	11.75	17.60	26.10	28.80	35.00	38.75	65.20
	L2	10.4	11.2	17.8	25.65	27.2	36	40.1	67.65
	L3	9.65	10.8	16.15	26.9	29.15	30.95	38.05	68.3
	L4	9.85	10.15	18.8	26.25	29.05	35.45	36.25	60.85
	L5	8.5	10.7	15.95	24.2	28.05	37.05	36.5	66.95
	L6	8.20	10.80	17.65	26.95	26.10	37.15	37.45	68.10
	L7	8.90	11.95	16.70	25.40	30.60	35.65	35.95	65.50
	L8	7.75	13.30	17.05	25.60	27.35	36.10	34.40	69.95
	L9	9.35	11.15	16.55	20.80	30.15	33.05	34.75	70.50
m_j		9.07	11.31	17.14	25.32	28.49	35.16	36.91	67.00
$ m_j - m_{ij} _{\max}$		1.33	1.99	1.66	4.52	2.39	4.21	3.19	6.15
$\sqrt{SS}$		2.3760	2.6151	2.5708	5.3390	4.1137	5.6256	5.2577	8.2213
B_1^* 值		0.5588	0.7605	0.6462	0.8460	0.5821	0.7476	0.6065	0.7481
N		9							
V		0							
B_1^* 临界值		0.8439							
结论		无界外值			有	无界外值			

注： B_1 临界值查自 GB/T 6683 标准附录 B 的表 B4。

从表 18 中可知，8 个试样中 S2 试样组中苯酚含量数据结果有界外值，其他 7 个试样计算 B_1^* 值均小于 Hawkins 规则的临界值，说明这 7 个试样数据结果各个实验室再现性结果的一致性较好。根据 $|m_j - m_{ij}|_{\max}$ 结果，舍弃 S2 试样组 L9 实验室数据，重新计算 B_1^* 值，结果见表 19。

表 19 S2 试样舍弃 L9 后再现性结果的一致性检验

名称		S2
m_{ij}	L1	26.10
	L2	25.65

	L3	26.9
	L4	26.25
	L5	24.2
	L6	26.95
	L7	25.40
	L8	25.60
	L9	/
m_j		25.88
$ m_j - m_{ij} _{\max}$		1.68
$\sqrt{SS}$		2.3568
B_1^* 值		0.7133
N		8
V		0
B_1^* 临界值		0.8596
结论		无界外值

从表 19 中数据可知，S2 试样舍弃 L9 实验室数据后， B_1^* 值小于 B_1^* 临界值故无界外值。

(3) 苯酚数据标准偏差的计算

统计试验结果经过各试样的界外值检验后，可用来计算方法的重复性标准偏差、再现性标准偏差。

一个试样的重复性标准偏差（ d_j ），按式（4）进行计算：

$$d_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L e_i^2}{2L}} \dots\dots\dots (4)$$

式中： d_j —第 j 个试样的重复性标准偏差；

e_i —第 j 个试样在第 i 个实验室测定的两个结果的偏差；

一个试样的再现性标准偏差（ D_j ），按式（5）进行计算：

$$D_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L \left(\frac{a_i}{2}\right)^2 - \left[\sum_{i=1}^L \left(\frac{a_i}{2}\right)\right]^2 / L}{L-1}} + \frac{d_j^2}{2} \dots\dots\dots (5)$$

式中： a_i —试样 j 在第 i 个实验室两个测定结果之和。

按照公式（4）和（5）计算各试样测定氟结果平均值（ m_j ）、重复性标准偏差（ d_j ）和再现性标准偏差

(D_j) 结果见表 20。

表 20 各试样苯酚数据标准偏差的计算结果

试样号	平均值 $m_j/(\text{mg/kg})$	重复性标准偏差 d_j	再现性标准偏差 D_j
S7	9.0722	0.2635	0.8605
S4	11.3111	0.4190	0.9709
S6	17.1389	0.4089	0.9538
S2	25.8813	0.7207	1.0263
S8	28.4944	0.5855	1.5122
S5	35.1556	0.8185	2.0714
S1	36.9111	0.7401	1.9312
S3	67.0000	1.0812	3.0055

注：S2 号试样舍去一对界外值后计算的值。

(4) 苯酚含量方差稳定性检查

根据表 20 的结果,以每个试样的平均值作为横坐标,重复性标准偏差和再现性标准偏差为纵坐标作图,得到试样标准偏差随含量的变化情况,见图 1。

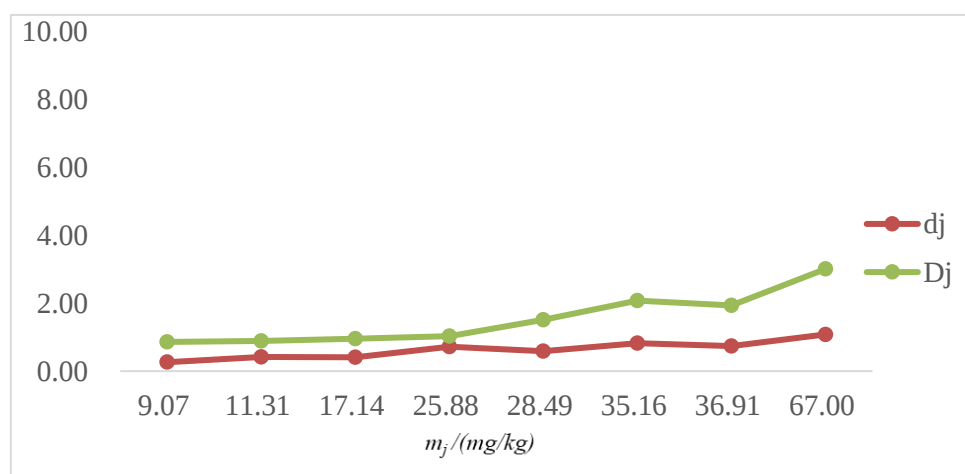


图 5 偏差随苯酚含量变化图

由图 1 可知，试样标准偏差随含量变化而发生变化，因此均为非稳定性方差。

(5) 苯酚含量精密度的计算及表达式

从图 1 可知，8 个试样苯酚含量测定结果的重复性标准偏差和再现性标准偏差随试样含量的变化而变化，因此均为非稳定性方差。在非稳定性方差情况下，对各个试样的含量和方差取对数，以含量的对数(logm)为横坐标，以标准偏差的对数(logd 或 logD)为纵坐标作图，再采用一元线性回归得到两条直线，从而得到精密度表达式。

对各个试样的含量和方差取对数，并排序，结果见表 21。以含量的对数(logm)为横坐标，以标准偏差的对数(logd 或 logD)为纵坐标作图，见图 2。

表 21 苯酚含量数据取对数表

试样号	$\log m$	$\log d$	$\log D$
S7	0.9577	-0.5792	-0.0653
S4	1.0535	-0.3778	-0.0128
S6	1.2340	-0.3884	-0.0205
S2	1.4130	-0.1422	0.0113
S8	1.4548	-0.2325	0.1796
S5	1.5460	-0.0870	0.3163
S1	1.5672	-0.1307	0.2858
S3	1.8261	0.0339	0.4779

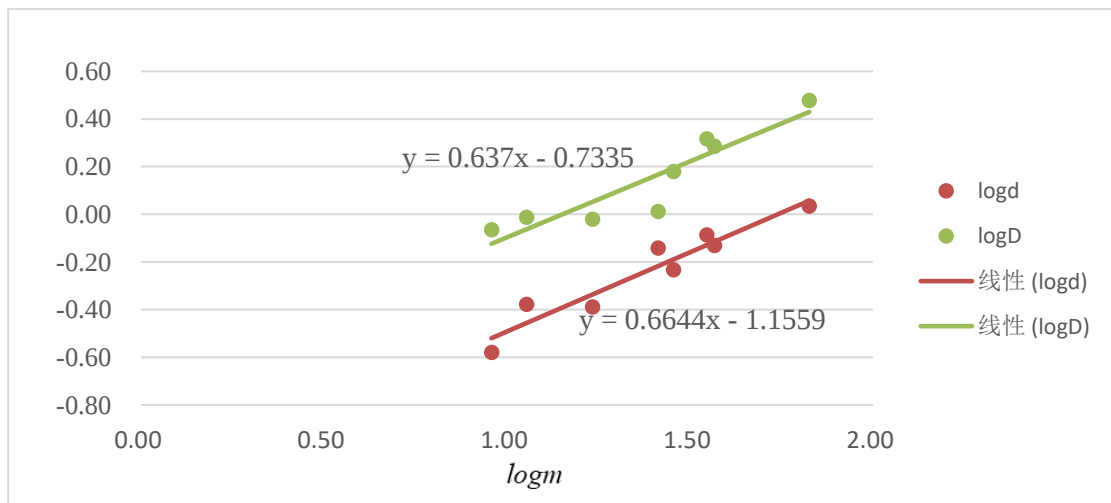


图 6 苯酚数据重复标准偏差及再现性标准偏差对数拟合图

从图 6 可以得到近似的两条直线，表明他们的相关函数为 $d=am^b$ 或 $D=Am^B$ 。把指数相关函数变成直线相关函数为：

$$\log d = b \log m + \log a \dots\dots\dots (6)$$

$$\log D = B \log m + \log A \dots\dots\dots (7)$$

式中： b —直线方程的斜率；

B —直线方程的斜率；

$\log a$ —直线方程的截距；

$\log A$ —直线方程的截距；

由式（6）和式（7）可以得到标准偏差随含量的指数变化关系曲线，即：

$$d = am^b \dots\dots\dots (8)$$

$$D = Am^B \dots\dots\dots (9)$$

将表 6 中数据按一元回归分析得：

斜率 $b=b_r=0.6644$

$$B=B_R=0.6370$$

截距 $c_r = -1.1559$

$$C_R = -0.7335$$

则回归方程分别为，

$$\log d = 0.6644 \log m - 1.1559 \dots\dots\dots (10)$$

$$\log D = 0.6370 \log m - 0.7335 \dots\dots\dots (11)$$

因 $\log a = c_r$ ； $\log A = C_R$

故 $a = \text{反} \log c_r = \text{反} \log (-1.1559) = 0.0698$

$$A = \text{反} \log C_R = \text{反} \log (-0.73357) = 0.1847$$

所以标准偏差的函数关系为：

$$d = 0.0698m^{0.664}$$

$$D=0.1847m^{0.637}$$

$$\text{故 } r=2.8d=0.196 m^{0.664} \dots\dots\dots (12)$$

$$R=2.8D=0.517m^{0.637} \dots\dots\dots (13)$$

用 X_{BF} 表示苯酚元素两次测定结果的算术平均值，将式（12）和式（13）进行转化，得到最终的 r 和 R 的指标表达式，见式（14）和式（15）：

$$r_{BF}=0.196X_{BF}^{0.664} \dots\dots\dots (14)$$

$$R_{BF}=0.517 X_{BF}^{0.637} \dots\dots\dots (15)$$

6.2.2 1-甲基苯酚含量精密度计算

（1）1-甲基苯酚含量重复性的一致性检验

表 22 1-甲基苯酚含量重复性结果的一致性检验统计表

名称	S4	S6	S2	S1	S7	S8	S5	S3
e_{max}^2	1.69	9.61	9	17.64	30.25	54.76	57.76	121
$\sum_{i=1}^I e_i^2$	8.01	40.5	33.87	75.16	155.1	146.96	158.05	370.57
C 计算值	0.211	0.237	0.266	0.235	0.195	0.373	0.365	0.327
n	9							
v	1							
C 临界值	0.7544							
检验结论	无界外值							

由表 22 可知，8 个试样的计算 C 值均小于 Cochran 规则的临界值，故说明各个实验室的重复结果的一致性较好。

（2）1-甲基苯酚含量再现性的一致性检验

1-甲基苯酚含量数据 B_i^* 值计算结果见表 23。

表 23 1-甲基苯酚含量再现性结果的一致性检验统计表

名称		S4	S6	S2	S1	S7	S8	S5	S3
m_{ij}	L1	26.0	65.9	99.2	117.1	129.7	155.8	165.8	344.2
	L2	25.3	65.4	97.2	127.6	126.3	148.9	139.0	373.9
	L3	25.1	57.6	99.2	112.6	124.0	151.6	144.4	365.0

	L4	26.2	68.7	82.5	115.3	121.3	143.2	166.9	323.9
	L5	22.1	64.6	88.6	109.3	115.5	138.2	164.9	352.3
	L6	28.2	66.9	98.4	114.6	120.9	158.5	167.8	293.1
	L7	27.8	62.5	91.5	112.4	140.8	153.2	171.4	314.1
	L8	26.0	67.4	99.5	124.6	122.0	130.4	172.2	289.1
	L9	27.0	71.5	104.7	122.4	121.7	151.8	150.7	339.1
m_j		25.9	65.6	95.6	117.3	124.7	147.9	160.3	332.7
$ m_j - m_{ij} _{\max}$		3.84	7.98	13.16	10.25	16.09	17.53	21.37	43.64
$\sqrt{SS}$		5.0368	11.1072	19.274 0	17.502 6	20.347 4	25.599 0	34.865 0	84.793 7
B_1^* 值		0.7622	0.7183	0.6826	0.5856	0.7910	0.6849	0.6128	0.5146
n	9								
v	0								
B_1^* 临界值	0.8439								
结论	无界外值								

从表 23 中可知, 计算后 8 个试样 B_1^* 值均小于 Hawkins 规则的临界值, 说明各个实验室再现性结果的一致性较好, 故无界外值。

(3) 1-甲基苯酚数据标准偏差的计算

表 24 各试样 1-甲基苯酚数据标准偏差的计算结果

试样号	平均值 $m_j/(\text{mg/kg})$	重复性标准偏差 d_j	再现性标准偏差 D_j
S4	25.94	0.6671	1.8422
S6	65.6	1.5000	4.0677
S2	95.6	1.3717	6.8831
S1	117.3	2.0434	6.3545
S7	124.7	2.9354	7.4874
S8	147.9	2.8573	9.2734
S5	160.3	2.9632	12.5035
S3	332.7	4.5373	30.1503

根据表 24 的结果,以每个试样的平均值作为横坐标,重复性标准偏差和再现性标准偏差为纵坐标作图,得到试样标准偏差随含量的变化情况,见图 7。

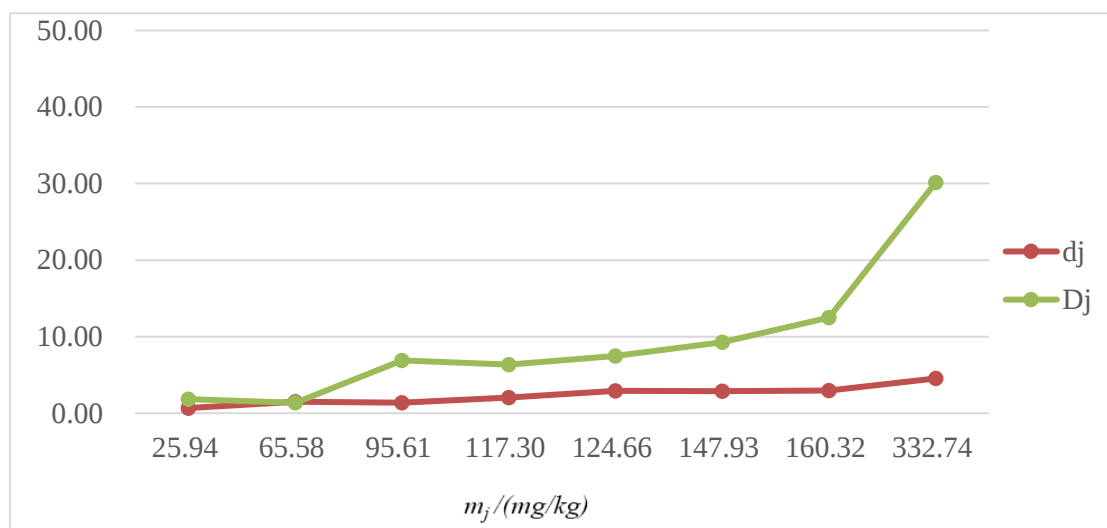


图 7 偏差随 1-甲基苯酚含量变化图

由图 7 可知,试样标准偏差随含量变化而发生变化,因此均为非稳定性方差。

(4) 1-甲基苯酚含量结果的精密度的计算

从图 7 可知,8 个试样 1-甲基苯酚含量测定结果的重复性标准偏差和再现性标准偏差随试样含量的变化而变化,因此均为非稳定性方差。在非稳定性方差情况下,对各个试样的含量和方差取对数,以含量的对数 ($\log m$) 为横坐标,以标准偏差的对数 ($\log d$ 或 $\log D$) 为纵坐标作图,再采用一元线性回归得到两条直线,从而得到精密度表达式。

对各个试样的含量和方差取对数,并排序,结果见表 25。以含量的对数 ($\log m$) 为横坐标,以标准偏差的对数 ($\log d$ 或 $\log D$) 为纵坐标作图,见图 8。

表 25 1-甲基苯酚含量数据取对数表

试样号	$\log m$	$\log d$	$\log D$
S4	1.4140	-0.1758	0.2653
S6	1.8168	0.1761	0.1313
S2	1.9805	0.1373	0.8378
S1	2.0693	0.3104	0.8031
S7	2.0957	0.4677	0.8743
S8	2.1701	0.4560	0.9672

S5	2.2050	0.4718	1.0970
S3	2.5221	0.6568	1.4793

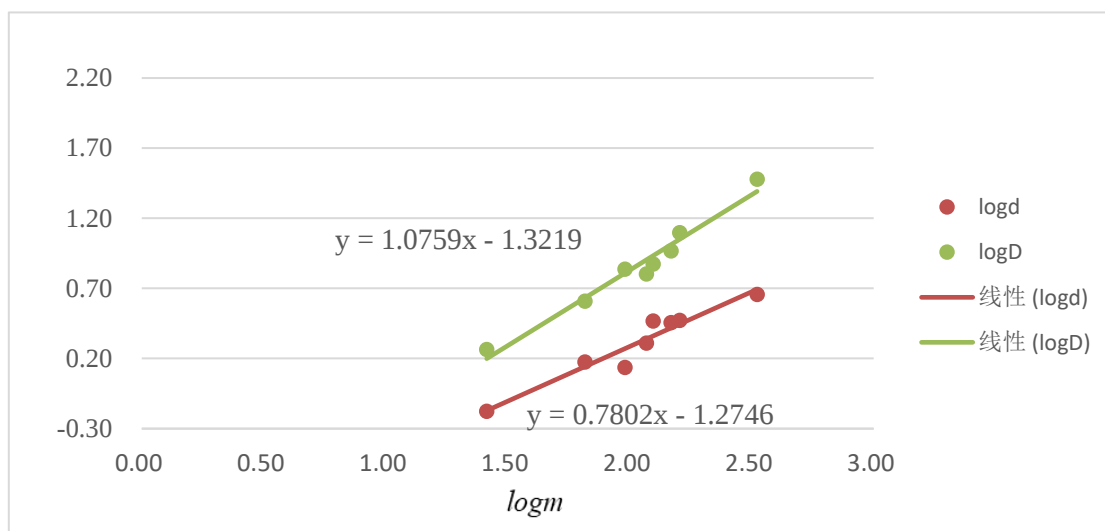


图 8 1-甲基苯酚数据重复标准偏差及再现性标准偏差对数拟合图

从图 8 可以得到近似的两条直线，表明他们的相关函数为 $d=am^b$ 或 $D=Am^B$ 。按照式（6）和式（7）得到标准偏差随含量的指数变化关系

所以标准偏差的函数关系为：

$$d=0.0531m^{0.780} \dots\dots\dots (16)$$

$$D=0.0477m^{1.08} \dots\dots\dots (17)$$

故 $r=2.8d=0.149 m^{0.780} \dots\dots\dots (18)$

$$R=2.8D=0.133m^{1.08} \dots\dots\dots (19)$$

用 X_{JBF} 表示 1-甲基苯酚元素两次测定结果的算术平均值，最终的 r 和 R 的精密度表达式如下，见式（20）和式（21）：

$$r_{JBF}=0.149 X_{JBF}^{0.780} \dots\dots\dots (20)$$

$$R_{JBF}=0.133 X_{JBF}^{1.08} \dots\dots\dots (21)$$

6.2.3-间（对）甲基苯酚含量精密度计算

(1) 间（对）甲基苯酚含量重复性的一致性检验

表 26 间（对）甲基苯酚含量重复性结果的一致性检验统计表

名称	S4	S6	S2	S1	S7	S8	S5	S3
e_{max}^2	5.76	27.04	16.81	51.84	37.21	40.96	79.21	163.84
$\sum_{i=1}^L e_i^2$	27.8	110.77	66.9	162.61	158.96	199.58	219.68	441.45
C 计算值	0.2072	0.2441	0.2513	0.3188	0.2341	0.2052	0.3606	0.3711
n	9							
v	1							
C 临界值	0.7544							
检验结论	无界外值							

由表 26 可知，8 个试样的计算 C 值均小于 Cochran 规则的临界值，故说明各个实验室的重复结果的一致性较好。

(2) 间（对）甲基苯酚含量再现性的一致性检验

间（对）甲基苯酚含量数据 B_1^* 值计算结果见表 27。

表 27 间（对）甲基苯酚含量再现性结果的一致性检验统计表

名称		S4	S6	S2	S1	S7	S8	S5	S3
m_{ij}	L1	44.0	83.5	115.6	129.7	148.0	171.7	194.9	403.7
	L2	41.6	89.9	113.3	121.4	162.5	182.2	162.9	426.4
	L3	45.2	68.3	106.9	134.0	153.0	189.2	177.4	433.9
	L4	42.6	75.7	97.2	128.5	147.7	196.8	209.3	396.0
	L5	41.9	79.2	106.5	121.0	138.7	143.0	208.4	372.8
	L6	37.9	86.2	109.6	135.7	146.6	176.1	173.7	402.2
	L7	43.2	80.6	103.9	128.4	153.5	163.5	211.0	425.2
	L8	44.0	89.3	113.4	128.4	143.7	147.5	213.4	386.0
	L9	50.4	78.5	126.6	131.8	161.1	167.3	173.0	394.9
m_j		25.9	65.6	95.6	117.3	124.7	147.9	160.3	332.7
$ m_j - m_{ij} _{\max}$		3.84	7.98	13.16	10.25	16.09	17.53	21.37	43.64
$\sqrt{SS}$		9.4647	19.460 2	23.493 1	14.178 8	22.047 7	50.578 7	56.129 8	57.356 7
B_1^* 值		0.7396	0.6637	0.6917	0.5493	0.5425	0.5506	0.5110	0.5542

n	9
v	0
B_1^* 临界值	0.8439
结论	无界外值

从表 27 中可知，计算后 8 个试样 B_1^* 值均小于 Hawkins 规则的临界值，说明各个实验室再现性结果的一致性较好，故无界外值。

(3) 间（对）甲基苯酚数据标准偏差的计算

表 28 各试样间（对）甲基苯酚数据标准偏差的计算结果

试样号	平均值 $m_j/(mg/kg)$	重复性标准偏差 d_j	再现性标准偏差 D_j
S4	43.40	1.2428	3.4597
S6	81.2	2.4807	7.1003
S2	110.3	1.9279	8.4172
S7	128.7	3.0056	5.4449
S1	150.5	2.9717	8.0733
S8	170.8	3.3298	18.0366
S5	191.5	3.4935	19.9981
S3	404.5	4.9523	20.5788

根据表 28 的结果，以每个试样的平均值作为横坐标，重复性标准偏差和再现性标准偏差为纵坐标作图，得到试样标准偏差随含量的变化情况，见图 9。

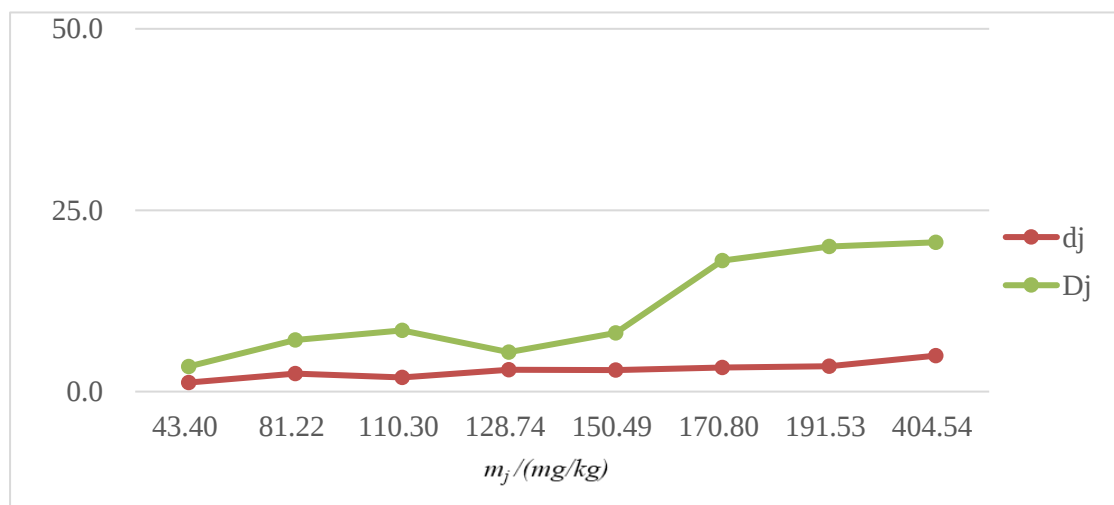


图 9 偏差随间（对）甲基苯酚含量变化图

由图 9 可知，试样标准偏差基本上仍随含量变化而发生变化，因此均为非稳定性方差。

（4）间（对）甲基苯酚含量结果的精密度的计算

从图 9 可知，8 个试样间（对）甲基苯酚含量测定结果的重复性标准偏差和再现性标准偏差随试样含量的变化而变化，因此均为非稳定性方差。在非稳定性方差情况下，对各个试样的含量和方差取对数，以含量的对数（ $\log m$ ）为横坐标，以标准偏差的对数（ $\log d$ 或 $\log D$ ）为纵坐标作图，再采用一元线性回归得到两条直线，从而得到精密度表达式。

对各个试样的含量和方差取对数，并排序，结果见表 29。以含量的对数（ $\log m$ ）为横坐标，以标准偏差的对数（ $\log d$ 或 $\log D$ ）为纵坐标作图，见图*。

表 29 间（对）甲基苯酚含量数据取对数表

试样号	$\log m$	$\log d$	$\log D$
S4	1.6375	0.0944	0.5390
S6	1.9096	0.3946	0.8513
S2	2.0426	0.2851	0.9252
S7	2.1097	0.4779	0.7360
S1	2.1775	0.4730	0.9071
S8	2.2325	0.5224	1.2562
S5	2.2822	0.5433	1.3010
S3	2.6070	0.6948	1.3134

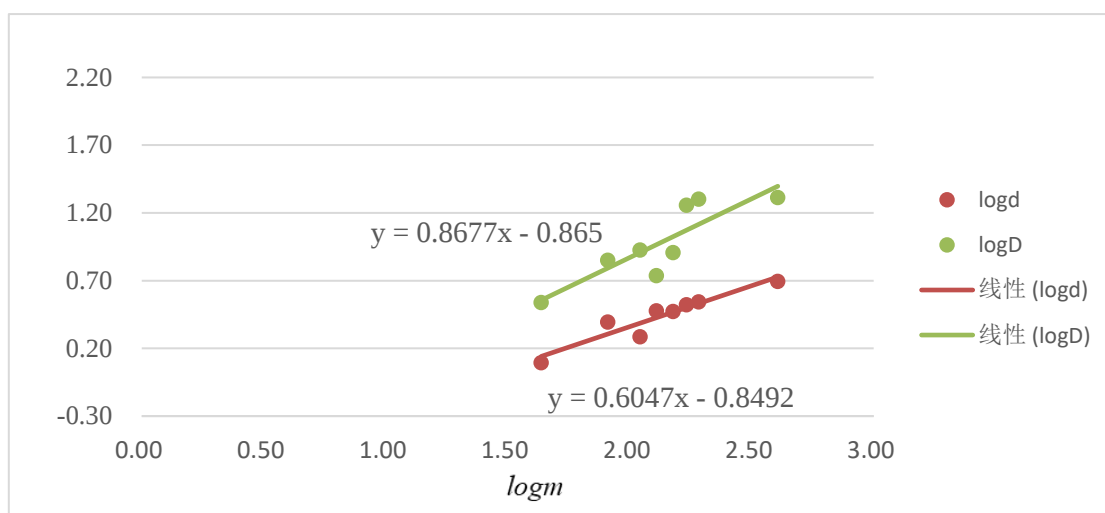


图 10 间 (对) 甲基苯酚数据重复标准偏差及再现性标准偏差对数拟合图

从图 10 可以得到近似的两条直线，表明他们的相关函数为 $d=am^b$ 或 $D=Am^B$ 。按照式 (6) 和式 (7) 得到标准偏差随含量的指数变化关系

所以标准偏差的函数关系为：

$$d=0.1415m^{0.605}$$

$$D=0.1365m^{0.868}$$

$$\text{故 } r=2.8d=0.396 m^{0.605} \dots\dots\dots (22)$$

$$R=2.8D=0.382m^{1.08} \dots\dots\dots (23)$$

用 X_{MPBF} 表示间 (对) 甲基苯酚元素两次测定结果的算术平均值，最终的 r 和 R 的精密度表达式如下，见式 (24) 和式 (25)：

$$r_{MPBF}=0.396 X_{MPBF}^{0.605} \dots\dots\dots (24)$$

$$R_{MPBF}=0.382 X_{MPBF}^{0.868} \dots\dots\dots (25)$$

6.2.4-二甲基苯酚含量精密度计算

(1) 二甲基苯酚含量重复性的一致性检验

表 30 二甲基苯酚含量重复性结果的一致性检验统计表

名称	S4	S6	S2	S8	S7	S5	S1	S3
----	----	----	----	----	----	----	----	----

e_{max}^2	5.76	67.24	34.81	46.24	72.25	77.44	56.25	213.16
$\sum_{i=1}^L e_i^2$	14.42	190.05	120.53	266.11	347.17	213.82	272.18	409.66
C 计算值	0.3994	0.3538	0.2888	0.1738	0.2081	0.3622	0.2067	0.5203
n	9							
v	1							
C 临界值	0.7544							
检 验 结 论	无界外值							

由表 30 可知，8 个试样的计算 C 值均小于 Cochran 规则的临界值，故说明各个实验室的重复结果的一致性较好。

(2) 二甲基苯酚含量再现性的一致性检验

表 31 二甲基苯酚含量再现性结果的一致性检验统计表

名称		S4	S6	S2	S8	S7	S5	S1	S3
m_{ij}	L1	32.9	147.2	164.8	250.5	258.7	255.0	330.1	413.0
	L2	32.4	135.3	167.8	233.2	208.5	231.8	326.7	434.5
	L3	30.7	125.7	163.3	237.2	224.2	240.1	281.5	428.6
	L4	31.8	143.3	183.2	215.2	208.6	270.4	308.4	371.2
	L5	29.5	144.0	146.2	248.7	227.4	232.7	284.1	409.4
	L6	31.3	142.1	163.1	218.3	269.4	247.1	314.4	399.6
	L7	31.2	147.5	171.5	221.5	239.5	259.4	285.4	365.6
	L8	34.0	141.4	170.0	243.1	263.2	222.3	308.0	375.9
	L9	31.9	146.0	148.9	280.7	260.4	259.5	294.9	343.7
m_j		31.7	141.4	164.3	238.7	240.0	246.4	303.7	393.5
$ m_j - m_{ij} _{\max}$		2.29	15.66	18.92	41.96	31.51	24.19	26.36	49.79
$\sqrt{SS}$		3.7086	19.650	32.001	57.610	67.516	44.862	51.693	87.453
B_1^* 值		0.6172	0.7970	0.5911	0.7283	0.4667	0.5393	0.5099	0.5693
n		9							
v		0							

B_1^* 临界值	0.8439
结论	无界外值

从表 31 中可知，计算后 8 个试样 B_1^* 值均小于 Hawkins 规则的临界值，说明各个实验室再现性结果的一致性较好，故无界外值。

(3) 二甲基苯酚数据标准偏差的计算

表 32 各试样二甲基苯酚数据标准偏差的计算结果

试样号	平均值 $m_j/(mg/kg)$	重复性标准偏差 d_j	再现性标准偏差 D_j
S4	31.71	0.8950	1.4560
S6	141.4	3.2494	7.3176
S2	164.3	2.5877	11.4613
S8	238.7	3.8450	20.5489
S7	240.0	4.3917	24.0719
S5	246.4	3.4466	16.0474
S1	303.7	3.8886	18.4822
S3	393.5	4.7706	31.1029

根据表 32 的结果，以每个试样的平均值作为横坐标，重复性标准偏差和再现性标准偏差为纵坐标作图，得到试样标准偏差随含量的变化情况，见图 11。

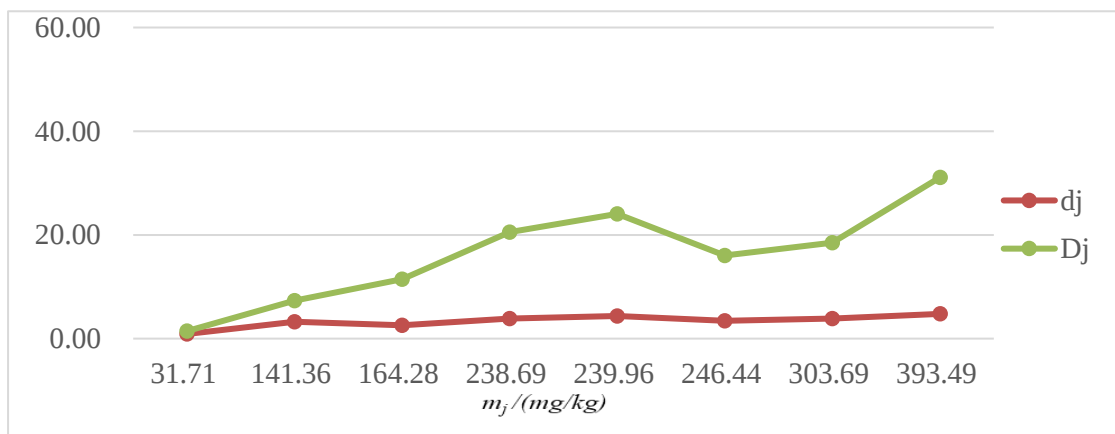


图 11 偏差随二甲基苯酚含量变化图

由图 11 可知，试样标准偏差基本上仍随含量变化而发生变化，因此均为非稳定性方差。

(4) 二甲基苯酚含量结果的精密度的计算

从图 11 可知，8 个试样二甲基苯酚含量测定结果的重复性标准偏差和再现性标准偏差随试样含量的变化而变化，因此均为非稳定性方差。在非稳定性方差情况下，对各个试样的含量和方差取对数，以含量的对数（logm）为横坐标，以标准偏差的对数（logd 或 logD）为纵坐标作图，再采用一元线性回归得到两条直线，从而得到精密度表达式。

对各个试样的含量和方差取对数，并排序，结果见表 33。以含量的对数（logm）为横坐标，以标准偏差的对数（logd 或 logD）为纵坐标作图，见图 12。

表 33 二甲基苯酚含量数据取对数表

试样号	$\log m$	$\log d$	$\log D$
S4	1.5012	-0.0482	0.1631
S6	2.1503	0.5118	0.8644
S2	2.2156	0.4129	1.0592
S8	2.3778	0.5849	1.3128
S7	2.3801	0.6426	1.3815
S5	2.3917	0.5374	1.2054
S1	2.4824	0.5898	1.2668
S3	2.5949	0.6786	1.4928

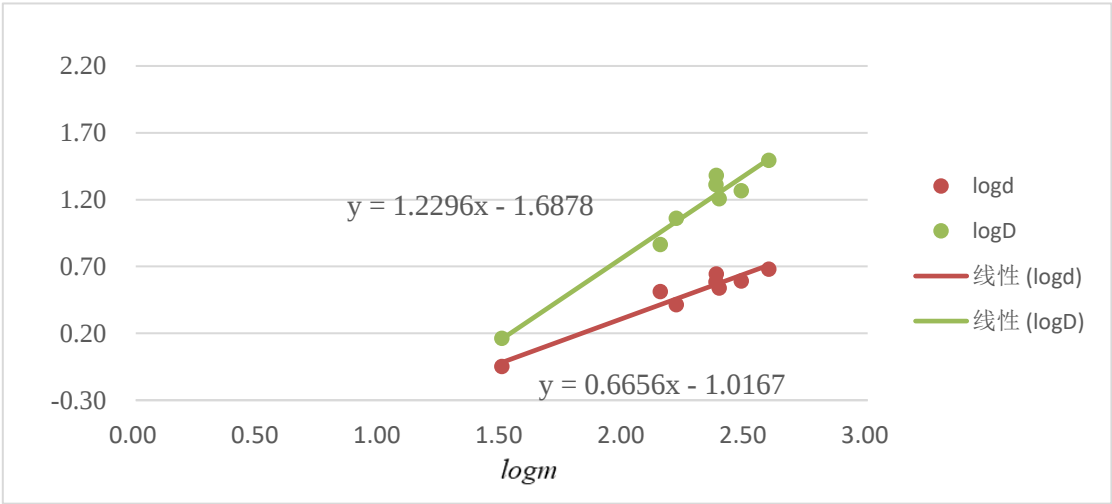


图 12 二甲基苯酚数据重复标准偏差及再现性标准偏差对数拟合图

从图*可以得到近似的两条直线，表明他们的相关函数为 $d=am^b$ 或 $D=Am^B$ 。按照式（6）和式（7）得到标准偏差随含量的指数变化关系

所以标准偏差的函数关系为：

$$d=0.0962m^{0.666}$$

$$D=1.2296m^{1.230}$$

故 $r=2.8d=0.269 m^{0.666}$ (26)

$$R=2.8D=0.057 m^{1.230}$$
..... (27)

用 X_{2BF} 表示间（对）甲基苯酚元素两次测定结果的算术平均值，最终的 r 和 R 的精密度表达式如下，见式（28）和式（29）：

$$r_{2BF}=0.269 X_{2BF}^{0.666}$$
..... (28)

$$R_{2BF}=0.057 X_{2BF}^{1.230}$$
..... (29)

6.2.5-三甲基苯酚含量精密度计算

（1）三甲基苯酚含量重复性的一致性检验

表 34 三甲基苯酚含量重复性结果的一致性检验统计表

名称	S4	S6	S8	S5	S2	S1	S3	S7
e^2_{max}	3.24	19.36	24.01	34.81	22.09	56.25	123.21	42.25
	10.42	58.99	90.78	97.97	88.25	188.19	313.42	124.13
$\sum_{f=1}^L e^2_{计算值}$	0.3109	0.3282	0.2645	0.3553	0.2503	0.2989	0.3931	0.3404
n	9							
v	1							
C _{临界值}	0.7544							
检验结论	无界外值							

由表 34 可知，8 个试样的计算 C 值均小于 Cochran 规则的临界值，故说明各个实验室的重复结果的一致性较好。

(2) 三甲基苯酚含量再现性的一致性检验

三甲基苯酚含量数据 B_1^* 值计算结果见表 35。

表 35 三甲基苯酚含量再现性结果的一致性检验统计表

名称		S4	S6	S8	S5	S2	S1	S3	S7
m_{ij}	L1	27.4	77.3	90.8	116.8	132.5	136.4	126.1	137.9
	L2	22.2	71.4	77.7	103.5	123.6	134.2	145.7	116.0
	L3	25.1	71.6	87.7	104.5	122.4	124.8	144.9	141.6
	L4	25.3	74.6	100.4	124.1	112.5	127.4	126.5	135.8
	L5	25.5	70.7	111.1	123.4	123.8	120.8	106.8	137.7
	L6	26.2	78.5	89.1	99.4	130.0	119.7	133.8	133.0
	L7	26.9	45.7	79.5	115.6	121.5	124.1	135.0	123.4
	L8	24.2	67.9	101.2	116.1	128.3	126.6	124.7	137.7
	L9	29.7	83.2	76.1	108.6	129.1	120.5	102.9	133.5
m_j		25.8	71.2	90.4	112.4	124.8	126.0	127.4	132.9
$ m_j - m_{ij} _{\max}$		3.85	25.49	20.71	13.04	12.38	10.33	24.47	16.98
$\sqrt{SS}$		5.9097	30.121 5	33.749 9	25.015 8	16.979 6	16.705 5	42.092 6	23.061 8
B_1^* 值		0.6515	0.8464	0.6137	0.5212	0.7290	0.6186	0.5813	0.7362
n		9							
v		0							
B_1^* 临界值		0.8439							
结论		无界外 值	有界外 值	无界外值					

从表 35 中可知，7 个试样 B_1^* 计算值均小于 Hawkins 规则的临界值，说明此 7 试样各个实验室再现性结果的一致性较好，无界外值。S6 号试样的 L7 实验室 B_1^* 计算值大于 B_1^* 临界值 故有界外值，故需将 7 号实验室数据舍弃，再对该试样进行 B_1^* 计算，结果见表 36。

表 36 S6 号试样舍弃 L7 实验室数据后再现性结果的一致性检验统计表

名称		S4
$m_{i,j}$	L1	77.3

	L2	71.4
	L3	71.6
	L4	74.6
	L5	70.7
	L6	78.5
	L7	/
	L8	67.9
	L9	83.2
m_j		74.4
$ m_j - m_i _{\max}$		8.82
$\sqrt{SS}$		13.2701
B_1^* 值		0.6646
n		8
v		0
B_1^* 临界值		0.8596
结论		无界外值

从表 36 可知，S6 号试样舍弃 L7 实验室的数据后 B_1^* 值小于 B_1^* 临界值，故无界外值。

(3) 三甲基苯酚数据标准偏差的计算

表 37 各试样三甲基苯酚数据标准偏差的计算结果

试样号	平均值 $m_j/(\text{mg/kg})$	重复性标准偏差 d_j	再现性标准偏差 D_j
S4	25.80	0.7608	2.1576
S6	71.2	1.8103	5.1764
S8	90.4	2.2457	12.0376
S5	112.4	2.3330	8.9969
S2	124.8	2.2142	6.2040
S1	126.0	3.2334	6.3334
S3	127.4	4.1728	15.1717
S7	132.9	2.6260	8.3623

根据表 37 的结果,以每个试样的平均值作为横坐标,重复性标准偏差和再现性标准偏差为纵坐标作图,得到试样标准偏差随含量的变化情况,见图 13。

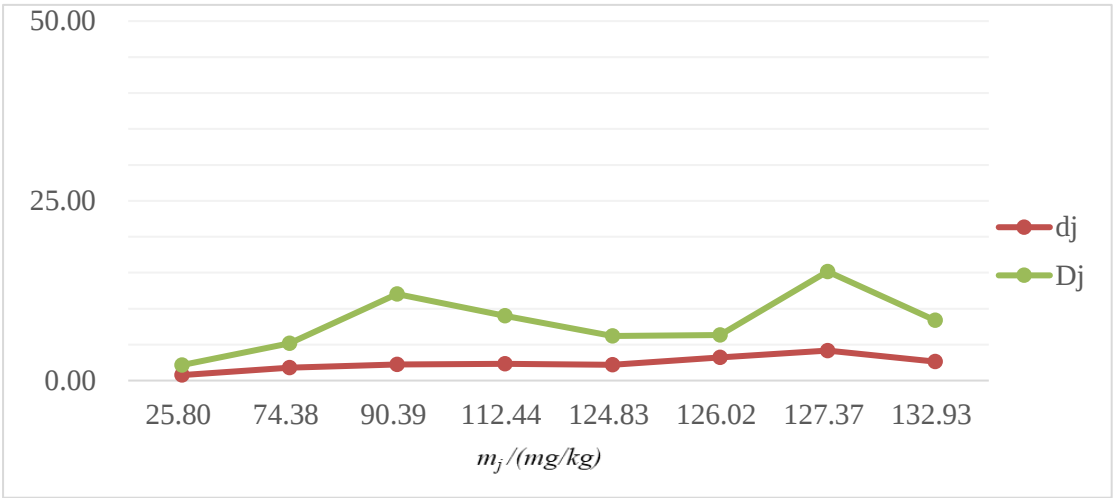


图 13 偏差随三甲基苯酚含量变化图

由图 13 可知,试样标准偏差基本上仍随含量变化而发生变化,因此均为非稳定性方差。

(4) 三甲基苯酚含量结果的精密度的计算

从图 13 可知,8 个试样三甲基苯酚含量测定结果的重复性标准偏差和再现性标准偏差随试样含量的变化而变化,因此均为非稳定性方差。在非稳定性方差情况下,对各个试样的含量和方差取对数,以含量的对数(logm)为横坐标,以标准偏差的对数(logd 或 logD)为纵坐标作图,再采用一元线性回归得到两条直线,从而得到精密度表达式。

对各个试样的含量和方差取对数,并排序,结果见表 38。以含量的对数(logm)为横坐标,以标准偏差的对数(logd 或 logD)为纵坐标作图,见图 14。

表 38 三甲基苯酚含量数据取对数表

试样号	$\log m$	$\log d$	$\log D$
S4	$\log m$	$\log d$	$\log D$
S6	1.4116	-0.1187	0.3340
S8	1.8715	0.2578	0.7140
S5	1.9561	0.3514	1.0805
S2	2.0509	0.3679	0.9541
S1	2.0963	0.3452	0.7927
S3	2.1004	0.5097	0.8016

S7	2.1051	0.6204	1.1810
----	--------	--------	--------

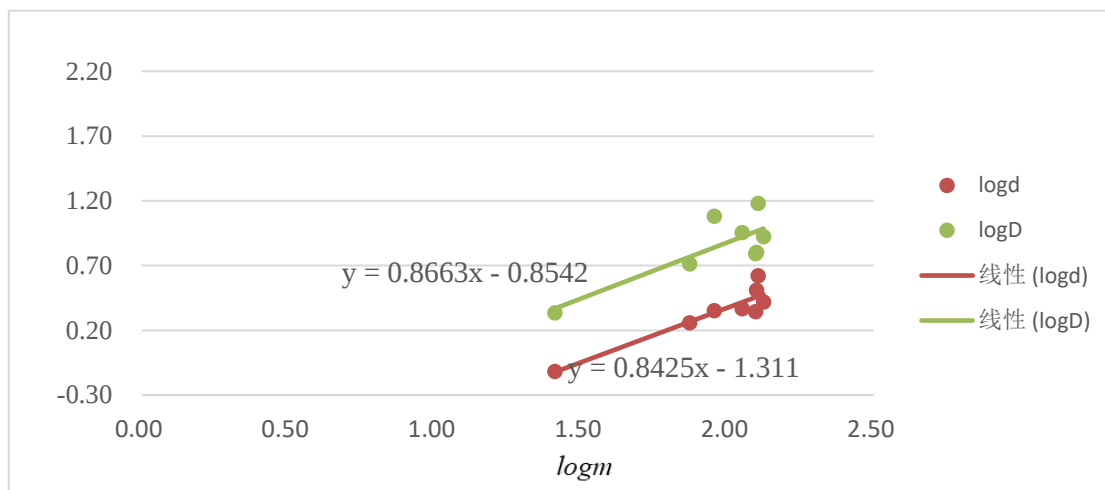


图 14 三甲基苯酚数据重复标准偏差及再现性标准偏差对数拟合图

从图 14 可以得到近似的两条直线，表明他们的相关函数为 $d=am^b$ 或 $D=Am^B$ 。按照式（6）和式（7）得到标准偏差随含量的指数变化关系

所以标准偏差的函数关系为：

$$d=0.0489m^{0.842}$$

$$D=0.140m^{0.866}$$

故 $r=2.8d=0.137 m^{0.842}$ (30)

$$R=2.8D=0.392m^{0.866}..... (31)$$

用 X_{3BF} 表示三甲基苯酚两次测定结果的算术平均值，最终的 r 和 R 的精密度表达式如下，见式（32）和式（33）：

$$r_{3BF}=0.137 X_{3BF}^{0.842}..... (32)$$

$$R_{3BF}=0.392 X_{3BF}^{0.866}..... (33)$$

6.2.6-四甲基苯酚含量精密度计算

（1）三甲基苯酚含量重复性的一致性检验

表 39 四甲基苯酚含量重复性结果的一致性检验统计表

名称	S4	S1	S5	S6	S3	S8	S2	S7
e_{max}^2	0.36	0.49	0.81	1.44	1.21	0.64	1.21	0.81
$\sum_{i=1}^L e_i^2$	1.00	1.64	2.86	4.59	4.18	2.17	3.49	3.82
C 计算值	0.3600	0.2988	0.2832	0.3137	0.2895	0.2949	0.3467	0.2120
n	9							
v	1							
C 临界值	0.7544							
检验结论	无界外值							

由表 39 可知，8 个试样的计算 C 值均小于 Cochran 规则的临界值，故说明各个实验室的重复结果的一致性较好。

(2) 四甲基苯酚含量再现性的一致性检验

四甲基苯酚含量数据 B1*值计算结果见表 40。

表 40 四甲基苯酚含量再现性结果的一致性检验统计表

名称		S4	S1	S5	S6	S3	S8	S2	S7
m_{ij}	L1	6.3	10.5	11.4	10.0	12.5	13.0	19.0	22.7
	L2	5.0	11.0	10.1	12.0	12.8	11.8	19.0	23.6
	L3	6.0	11.5	10.7	9.6	12.4	10.8	17.6	23.0
	L4	6.6	9.8	11.0	10.9	11.4	11.8	19.8	7.2
	L5	6.1	10.6	10.1	10.2	12.7	16.4	20.4	22.4
	L6	5.9	9.9	11.3	9.9	12.2	8.9	16.1	23.7
	L7	6.2	10.0	11.8	20.0	11.6	10.9	18.7	23.8
	L8	6.4	9.7	12.3	10.1	11.3	11.8	18.1	23.1
	L9	6.1	11.2	10.3	10.4	10.4	12.2	16.8	25.4
m_j		6.0	10.4	11.0	11.4	11.9	11.9	18.4	21.6
$ m_j - m_{ij} _{\max}$		1.09	1.01	1.28	8.53	1.54	4.42	2.26	14.44
$\sqrt{SS}$		1.3085	1.8661	2.2079	9.2674	2.2570	5.7136	3.9050	15.519 3
B_1^* 值		0.8364	0.5389	0.5812	0.9208	0.6818	0.7740	0.5790	0.9307
n		9							

v	0			
B_1^* 临界值	0.8439			
结论	无界外值	有	无界外值	有

从表 40 中可知, 8 个试样中 S6、S7 试样数据组结果有界外值, 其他 6 个试样计算 B_1^* 值均小于 Hawkins 规则的临界值, 说明这 6 个试样数据结果各个实验室再现性结果的一致性较好。根据 $|mj-mij|_{\max}$ 结果, 舍弃 S6 试样组 L7 实验室数据及 S7 试样组 L4 实验室数据, 重新计算 B_1^* 值, 结果见表 41。

表 41 舍弃实验室数据后再现性结果的一致性检验统计表

名称		S6	S7
m_{ij}	L1	10.0	22.7
	L2	12.0	23.6
	L3	9.6	23.0
	L4	10.9	/
	L5	10.2	22.4
	L6	9.9	23.7
	L7	/	23.8
	L8	10.1	23.1
	L9	10.4	25.4
m_j		10.4	23.5
$ mj-mij _{\max}$		1.60	1.95
$\sqrt{SS}$		1.9912	2.4749
B_1^* 值		0.8035	0.7879
n		7	
6		0	
B_1^* 临界值		0.8733	
结论		无界外值	

从 418 可知, S6 试样舍弃 L7 实验室的数据后及 S7 试样舍弃 L4 实验室数据后, 计算 B_1^* 值小于 B_1^* 临界值故无界外值。

(3) 四甲基苯酚数据标准偏差的计算

表 42 各试样四甲基苯酚数据标准偏差的计算结果

试样号	平均值 $m_j/(\text{mg/kg})$	重复性标准偏差 d_j	再现性标准偏差 D_j
S4	6.04	0.2357	0.4917
S1	10.4	0.3018	0.6934
S5	11.0	0.3986	0.8300
S6	11.4	0.5050	0.8330
S3	11.9	0.4819	0.8677
S8	11.9	0.3472	2.0349
S2	18.4	0.4403	1.4153
S7	21.6	0.4607	0.9905

根据表 42 的结果,以每个试样的平均值作为横坐标,重复性标准偏差和再现性标准偏差为纵坐标作图,得到试样标准偏差随含量的变化情况,见图 15。

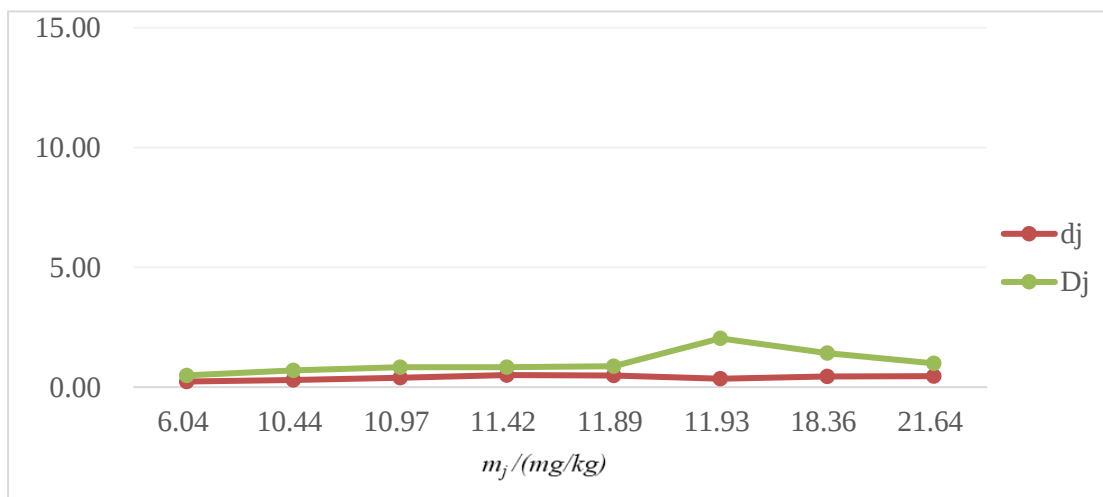


图 15 偏差随四甲基苯酚含量变化图

由图 15 可知,试样标准偏差基本上仍随含量变化而发生变化,因此均为非稳定性方差。

(4) 四甲基苯酚含量结果的精密度的计算

从图 15 可知,8 个试样四甲基苯酚含量测定结果的重复性标准偏差和再现性标准偏差随试样含量的变化而变化,因此均为非稳定性方差。在非稳定性方差情况下,对各个试样的含量和方差取对数,以含量的对

数（logm）为横坐标，以标准偏差的对数（logd 或 logD）为纵坐标作图，再采用一元线性回归得到两条直线，从而得到精密度表达式。

对各个试样的含量和方差取对数，并排序，结果见表 43。以含量的对数（logm）为横坐标，以标准偏差的对数（logd 或 logD）为纵坐标作图，见图 16。

表 43 四甲基苯酚含量数据取对数表

试样号	$\log m$	$\log d$	$\log D$
S4	0.7814	-0.6276	-0.3083
S1	1.0189	-0.5202	-0.1590
S5	1.0401	-0.3995	-0.0809
S6	1.0575	-0.2967	-0.0793
S3	1.0751	-0.3170	-0.0616
S8	1.0766	-0.4594	0.3086
S2	1.2639	-0.3562	0.1508
S7	1.3353	-0.3366	-0.0041

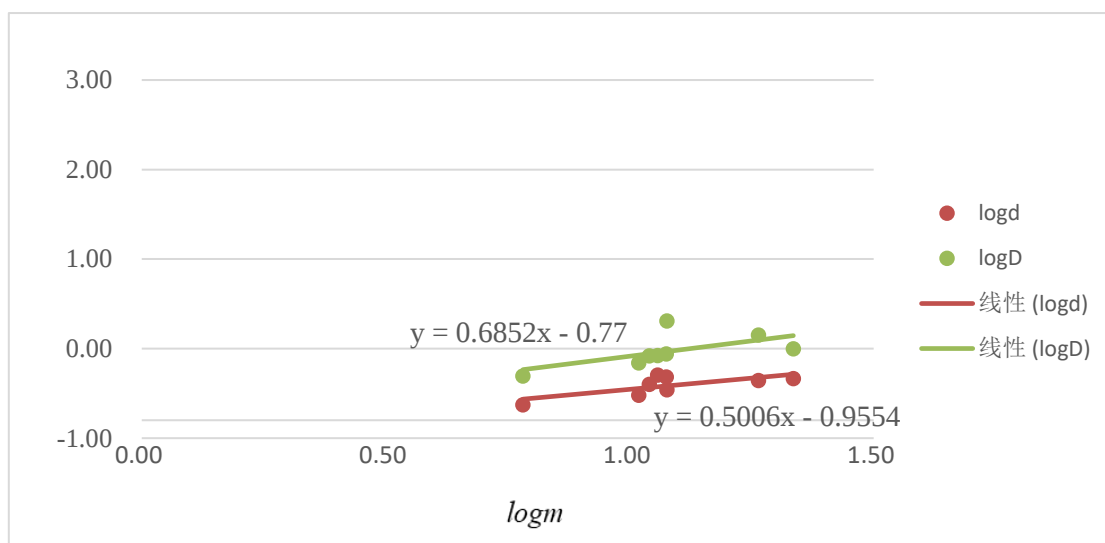


图 16 四甲基苯酚数据重复标准偏差及再现性标准偏差对数拟合图

从图 16 可以得到近似的两条直线，表明他们的相关函数为 $d=am^b$ 或 $D=Am^B$ 。按照式（6）和式（7）得到标准偏差随含量的指数变化关系

所以标准偏差的函数关系为：

$$d=0.1108m^{0.501}$$

$$D=0.1698m^{0.685}$$

$$\text{故 } r=2.8d=0.310m^{0.501} \dots\dots\dots (34)$$

$$R=2.8D=0.476m^{0.685} \dots\dots\dots (35)$$

用 X_{4BF} 表示间（对）甲基苯酚元素两次测定结果的算术平均值，最终的 r 和 R 的精密度表达式如下，见式（36）和式（37）：

$$r_{4BF}=0.310X_{4BF}^{0.501} \dots\dots\dots (36)$$

$$R_{4BF}=0.476 X_{4BF}^{0.685} \dots\dots\dots (37)$$

6.2.7 萘酚含量精密度计算

（1）萘酚含量重复性的一致性检验

表 44 萘酚含量重复性结果的一致性检验统计表

名称	S4	S3	S8	S1	S5	S6	S7	S2
e^2_{max}	0.09	0.16	0.16	0.81	0.81	2.25	4.84	7.29
$\sum_{i=1}^L e_i^2$	0.23	0.84	0.75	2.52	4.27	5.5	14.94	34.43
C 计算值	0.3913	0.1905	0.2133	0.3214	0.1897	0.4091	0.3240	0.2117
n	9							
v	1							
C 临界值	0.7544							
检验结论	无界外值							

由表 44 可知，8 个试样的计算 C 值均小于 Cochran 规则的临界值，故说明各个实验室的重复结果的一致性较好。

（2）萘酚含量再现性的一致性检验

萘酚含量数据 B1*值计算结果见表 45。

表 45 萘酚含量再现性结果的一致性检验统计表

名称	S4	S3	S8	S1	S5	S6	S7	S2
----	----	----	----	----	----	----	----	----

m_{ij}	L1	3.6	6.7	6.5	10.9	16.3	18.4	35.9	54.8
	L2	3.5	7.1	6.2	11.8	14.7	16.0	33.7	47.4
	L3	4.1	7.4	6.4	9.9	15.2	16.0	36.4	55.0
	L4	3.5	6.7	7.2	11.1	15.7	18.8	38.2	47.0
	L5	3.8	6.0	7.1	10.4	17.2	16.6	35.6	51.8
	L6	3.5	7.2	6.8	11.9	15.2	16.0	32.9	52.3
	L7	3.4	7.2	7.1	11.7	18.0	16.9	37.2	49.9
	L8	3.2	6.3	7.2	12.7	14.2	15.3	33.3	54.6
	L9	3.1	7.1	6.9	10.5	18.1	18.2	30.7	47.0
m_j		3.5	6.8	6.8	11.2	16.0	16.9	34.8	51.1
$ m_j - m_{ij} _{\max}$		0.57	0.83	0.61	1.51	2.02	1.90	4.19	4.10
$\sqrt{SS}$		0.8456	1.3077	1.0757	2.5237	4.0051	3.5489	6.7147	9.5930
B_1^* 值		0.6702	0.6373	0.5629	0.5988	0.5049	0.5354	0.6247	0.4274
n		9							
v		0							
B_1^* 临界值		0.8439							
结论		无界外值							

从表 45 中可知，8 个试样 B_1^* 计算值均小于 Hawkins 规则的临界值，说明 8 个试样数据结果各个实验室再现性结果的一致性较好。

(3) 四甲基苯酚数据标准偏差的计算

表 46 各试样苯酚数据标准偏差的计算结果

试样号	平均值 $m_j/(\text{mg/kg})$	重复性标准偏差 d_j	再现性标准偏差 D_j
S4	3.48	0.1130	0.3095
S3	6.8	0.2160	0.4869
S8	6.8	0.2041	0.4068
S1	11.2	0.3742	0.9307
S5	16.0	0.4871	1.4573
S6	16.9	0.5528	1.3142
S7	34.8	0.9110	2.4599

S2	51.1	1.3830	3.5298
----	------	--------	--------

根据表 46 的结果,以每个试样的平均值作为横坐标,重复性标准偏差和再现性标准偏差为纵坐标作图,得到试样标准偏差随含量的变化情况,见图 17。

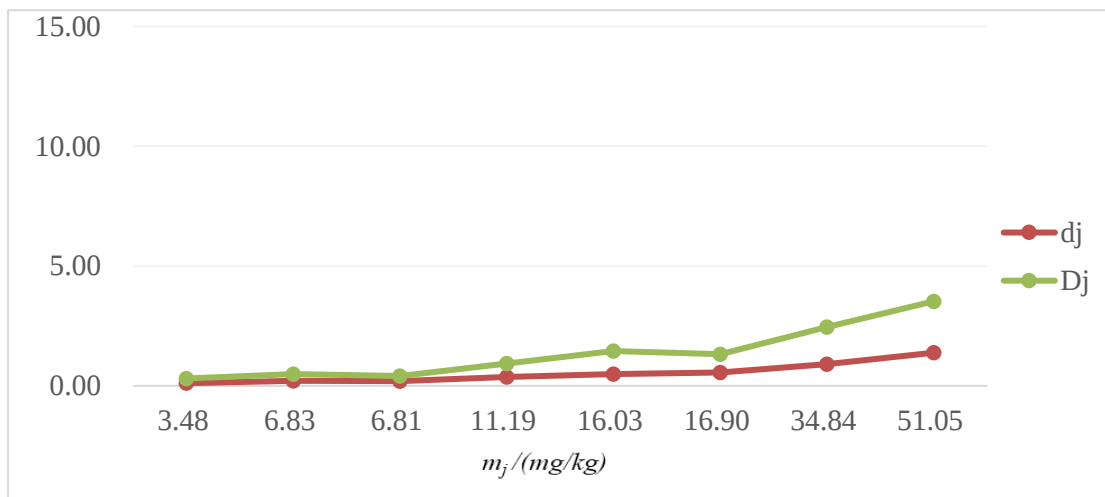


图 17 偏差随间萘酚含量变化图

由图 17 可知,试样标准偏差基本上仍随含量变化而发生变化,因此均为非稳定性方差。

(4) 萘酚含量结果的精密度的计算

从图 17 可知,8 个试样间(对)甲基苯酚含量测定结果的重复性标准偏差和再现性标准偏差随试样含量的变化而变化,因此均为非稳定性方差。在非稳定性方差情况下,对各个试样的含量和方差取对数,以含量的对数($\log m$)为横坐标,以标准偏差的对数($\log d$ 或 $\log D$)为纵坐标作图,再采用一元线性回归得到两条直线,从而得到精密度表达式。

对各个试样的含量和方差取对数,并排序,结果见表 47。以含量的对数($\log m$)为横坐标,以标准偏差的对数($\log d$ 或 $\log D$)为纵坐标作图,见图 18。

表 47 萘酚含量数据取对数表

试样号	$\log m$	$\log d$	$\log D$
S4	0.5420	-0.9468	-0.5094
S3	0.8346	-0.6655	-0.3125
S8	0.8329	-0.6901	-0.3906

S1	1.0488	-0.4269	-0.0312
S5	1.2049	-0.3124	0.1635
S6	1.2279	-0.2575	0.1187
S7	1.5421	-0.0405	0.3909
S2	1.7080	0.1408	0.5478

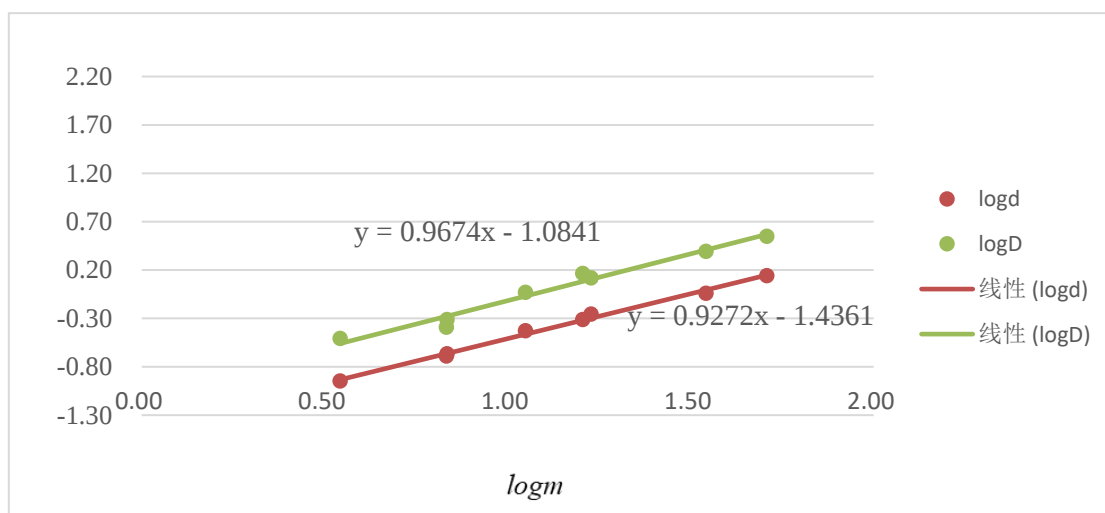


图 18 萘酚数据重复标准偏差及再现性标准偏差对数拟合图

从图 18 可以得到近似的两条直线，表明他们的相关函数为 $d=am^b$ 或 $D=Am^B$ 。按照式（6）和式（7）得到标准偏差随含量的指数变化关系

所以标准偏差的函数关系为：

$$d=0.0366m^{0.927}$$

$$D=0.0824m^{0.967}$$

故 $r=2.8d=0.103m^{0.927}$ (38)

$$R=2.8D=0.231m^{0.967}$$
 (39)

用 X_{NF} 表示萘酚元素两次测定结果的算术平均值，最终的 r 和 R 的精密度表达式如下，见式（40）和式（41）：

$$r_{NF}=0.103X_{NF}^{0.927}$$
 (40)

$$R_{NF}=0.231X_{NF}^{0.967}$$
 (41)

6.3 精密度

酚类化合物的精密度协作试验是通过 9 家实验室的 9 台仪器，对 8 个试样进行测试，按照 GB/T 6683 统计分析并确定，置信水平为 95%。酚类化合物的精密度最终结果见表 48。

表 48 酚类化合物的精密度

化合物	重复性限(<i>r</i>)	再现性限(<i>R</i>)
苯酚/(mg/L)	$r = 0.1960 X^{0.664}$	$R = 0.517 X^{0.637}$
1-甲基苯酚/(mg/L)	$r = 0.149 X^{0.780}$	$R = 0.133 X^{1.080}$
间（对）甲基苯酚/(mg/L)	$r = 0.396 X^{0.605}$	$R = 0.382 X^{0.868}$
二甲基苯酚/(mg/L)	$r = 0.269 X^{0.666}$	$R = 0.057 X^{1.230}$
三甲基苯酚/(mg/L)	$r = 0.137 X^{0.842}$	$R = 0.2551 X^{0.866}$
四甲基苯酚/(mg/L)	$r = 0.310 X^{0.501}$	$R = 0.476 X^{0.685}$
萘酚/(mg/L)	$r = 0.103 X^{0.927}$	$R = 0.231 X^{0.967}$

7 方法精密度验证

为了验证按照 GB/T 6683 得到的精密度是否可靠，选取两个试样（庆阳石化柴油 1#、燕山石化柴油 2#，两个试样均为炼厂催化裂化工艺得到的柴油），对其中酚类化合物进行测定，并验证其精密度。

7.1 重复性验证

由同一操作者，使用同一台仪器，在同一操作条件下，对两个试样连续测定两次，并计算其重复性，结果见表 49~表 50。由表 49~表 50 可知，重复测定试样的测定结果之差均小于重复性允差 *r* 值。

表 49 1#试样酚类化合物重复性验证数据

	第一次	第二次	重复性测定	重复性测定	重复性
	测定结果	测定结果	结果平均值	结果之差	允差
苯酚	40.4	39.8	40.1	0.6	2.3
1-甲基苯酚	129.5	125.6	127.5	3.9	6.5

间（对）甲基苯酚	163.5	161.4	162.5	2.1	8.6
二甲基苯酚-3	329.6	323.8	326.7	5.8	12.7
三甲基苯酚-7	136.8	131.5	134.1	5.3	8.5
四甲基苯酚-1	11.2	10.8	11.0	0.4	1.0
萘酚（1，2）	12.2	11.3	11.8	0.9	1.0

表 50 2#试样酚类化合物重复性验证数据

	第一次	第二次	重复性测定	重复性测定	重复性
	测定结果	测定结果	结果平均值	结果之差	允差
苯酚	27.5	26.3	26.9	1.2	1.7
1-甲基苯酚	98.7	99.6	99.1	-0.9	5.4
间（对）甲基苯酚	107.5	106.3	106.9	1.2	6.7
二甲基苯酚-3	164.4	162.2	163.3	2.2	8.0
三甲基苯酚-7	121.2	123.5	122.3	-2.3	7.8
四甲基苯酚-1	17.9	17.3	17.6	0.6	1.3
萘酚（1，2）	54.1	55.8	54.9	-1.7	4.2

7.2 再现性验证

对上述重复性测定所用的同一试样，由实验室 1 和实验室 2 分别进行测定。测定结果及再现性计算见表 51~表 52。由表 53~表 54 数据可知，不同实验室测定试样结果之差均小于再现性允差 R 值。

表 51 1#试样酚类化合物再现性验证数据

	实验室 1	实验室 2	再现性测定	再现性测定	再现性
	测定结果	测定结果	结果平均值	结果之差	允差
苯酚	35.7	37.3	36.5	-1.6	5.1
1-甲基苯酚	110.1	108.4	109.3	1.7	21.2
间（对）甲基苯酚	140.5	136.8	138.6	3.7	27.6
二甲基苯酚-3	286.4	281.7	284.0	4.7	59.4

三甲基苯酚-7	122.9	118.7	120.8	4.2	16.2
四甲基苯酚-1	10.3	10.8	10.5	-0.5	2.4
萘酚（1，2）	10.3	10.5	10.4	-0.2	2.2

表 52 2#试样酚类化合物再现性验证数据

	实验室 1	实验室 2	再现性测定	再现性测定	再现性
	测定结果	测定结果	结果平均值	结果之差	允差
苯酚	24.8	23.6	24.2	1.2	3.9
1-甲基苯酚	87.6	89.5	88.5	-1.9	16.9
间（对）甲基苯酚	104.6	108.3	106.4	-3.7	22.0
二甲基苯酚-3	148.1	144.2	146.1	3.9	26.2
三甲基苯酚-7	121.8	125.8	123.8	-4.0	16.6
四甲基苯酚-1	20.6	20.1	20.3	0.5	3.7
萘酚（1，2）	53.0	50.6	51.8	2.4	10.5