

气相色谱-质谱法测定芳烃抽提环丁砜贫剂中烃含量

赵惠菊, 王 忠

(中国石油化工股份有限公司九江分公司, 江西 九江 332004)

摘要:建立了采用气相色谱-质谱(GC/MS)分析芳烃抽提环丁砜贫剂中各烃组分结构和含量的方法。并使用三因素三水平正交试验来确定最佳色谱分离条件。对芳烃抽提环丁砜贫剂中各烃组分进行定性,对所得质谱图解析,并结合质谱标准谱库检索,与各烃组分标准样品保留时间对照,可确定各烃组分结构。以正辛烷为内标物,内标法定量,采用扫描方式分析环丁砜贫剂中各烃组分含量。配制标准溶液,测定各烃组分的相对体积校正因子。样品中各烃组分含量测定的相对标准偏差均小于 5%,回收率在 91%~109%之间,完成一个样品的分析时间约 14 min。与传统的蒸馏法相比,该方法更精确、灵敏、快速、简便,且无环境污染。

关键词:正交试验;气相色谱-质谱(GC/MS);环丁砜;烃

中图分类号:O 657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2012)06-0363-07

Determination of the Hydrocarbon Content in Sulfolane Lean Agent of Aromatics Extraction by GC/MS

ZHAO Hui-ju, WANG Zhong

(Technology Center of Jiujiang Subcompany, SINOPEC, Jiujiang 332004, China)

Abstract: The hydrocarbon structure and content analysis in sulfolane lean agent of aromatics extraction were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The orthogonal test of three factors and three levels was used to determine the best chromatographic conditions. According to the obtained mass spectrum analysis, combining with mass spectrometry standard library searching and the hydrocarbon components of standard sample retention time, the hydrocarbon component structure could be determined under the scan mode. Each hydrocarbon component content was determined using internal standard method with *n*-octane as internal standard substance under the scan mode. The standard solution was prepared, and the relative volume correction factors of the hydrocarbon components were determined. The relative standard deviation of sample hydrocarbon content is less than 5%, the recovery rate is 91%—109%, and the analysis time is about 14 min. Compared with traditional distillation method, the method is more precise, sensitive, rapid,

收稿日期:2012-05-14;修回日期:2012-09-27

作者简介:赵惠菊(1963~),女,江西修水人,教授级高级工程师,从事分析测试研究工作。E-mail:zhhj168@vip.sina.com

simple without environmental pollution.

Key words: orthogonal test; sulfolane; hydrocarbon; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS)

重整汽油中的芳烃采用环丁砜溶剂进行抽提^[1-5],富含芳烃的环丁砜溶剂通过两个蒸馏塔将环丁砜与芳烃、少量非芳烃进行分离,所得环丁砜溶剂循环使用。为了确定芳烃抽提环丁砜溶剂的再生效果,保证系统环丁砜的抽提能力,需要测定环丁砜溶剂中烃含量。

目前,国内一般采用样品直接蒸馏法^[6-10]测定环丁砜溶剂中烃含量。即向 200 mL 环丁砜溶剂中加入 100 mL 蒸馏水一起蒸馏,用 100 mL 量筒收集冷凝后的蒸出液,由收集到的烃体积可得出环丁砜溶剂中烃的体积百分含量,分析一个样品大约需要 0.5 h。蒸馏分析方法存在样品用量大、分析时间长、分析精确度差、易造成环境污染等问题,且 C₉ 芳烃的沸点较高,往往不能从环丁砜溶剂中完全蒸出,所以该方法难以很好地指导生产。为此,本工作旨在气相色谱-质谱(GC/MS)联用仪上开发一种测定环丁砜溶剂中各烃含量的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC-17A 与 QP-5000 型 GC/MS 联用仪:日本岛津公司产品。色谱柱为 DB-1 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),柱流量 1.8 mL/min,注射口温度 220 °C,接口温度 230 °C。电子电离(EI)模式,电子能量 70 eV,检测器电压 1.6 kV,质量扫描范围 m/z 40~310,扫描间隔 0.5 s,扫描速度 500 u/s。进行正交试验时,溶剂切割时间 0 min,信号采集时间 0.5 min;环丁砜溶剂中烃组分定性和定量分析时,溶剂切割时间 2.5 min,信号采集时间 3.0 min,7.5 min 灯丝 OFF,分流比为 8:1,进样量 0.4 μL。

载气:高纯氮,99.999%;乙苯,间二甲苯,对二甲苯,邻二甲苯,正辛烷,丙酮:均为分析纯;甲苯,异丙苯,正丙苯,1,3,5-三甲苯,1,2,4-三甲苯:均为色谱纯。

1.2 色谱分离条件的确定

通过对生产现场环丁砜溶剂的监控分析,发现环丁砜溶剂所含烃均是芳烃,且均在环丁砜前流出,这是对其进行分离的关键。选取一典型的

现场环丁砜溶剂,加入定量内标物正辛烷后,通过正交试验^[11]确定最佳色谱分离条件。分别对初始温度、一阶升温速率、一阶终温 3 个因素,各取 3 个位级数,在扫描方式下进行三因素三水平正交试验。同时设置二阶升温速率为 40 °C/min,终温为 200 °C,保持 5 min。

为使各芳烃组分尽可能得到分离,且低含量芳烃在分离的基础上易于识别定量,以图 1 中第 6 个低含量芳烃(异丙苯)峰高为衡量标准,通过正交试验,确定初温为 35 °C,一阶升温速率为 3 °C/min,一阶终温为 50 °C。该条件下的扫描分析总离子流谱图示于图 1。

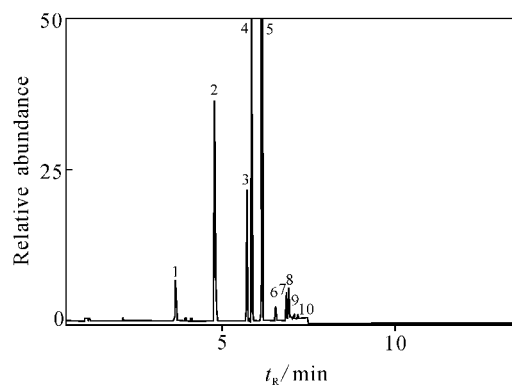


图 1 正交试验所选最佳分析条件下的总离子流谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the best analysis condition selected by orthogonal test

2 结果与讨论

2.1 环丁砜溶剂中所含烃组分的定性

通过长期的监控分析,发现环丁砜溶剂所含烃组分基本为 C₉ 以下芳烃。按上述确定的色谱、质谱条件直接进样分析。一环丁砜溶剂扫描分析总离子流谱图示于图 2,图 2 中 1 号峰对应的质谱图示于图 3。从谱图看,该峰为分子质量 92 的芳烃甲苯,在该分析条件下分析甲苯标样,所得质谱图与图 3 一致,从而可以确定图 2 中 1 号峰为甲苯。

同样,根据各峰对应的质谱图进行解析,结合烃组分在非极性色谱柱上的保留特性,并使用相应的烃组分标样进行确认,可确定图 2 中 2~

10 号峰分别为乙苯、间二甲苯+对二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1-甲基-3-乙基苯+1-甲基-4-乙基苯、1,3,5-三甲苯、1-甲基-2-乙基苯、1,2,4-三甲苯。

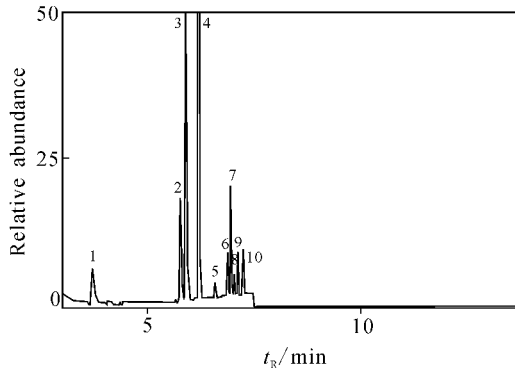


图 2 扫描分析模式下, 一环丁砜贫剂的总离子流谱图
Fig. 2 Total ion chromatogram of a sulfolane lean agent under the scan mode

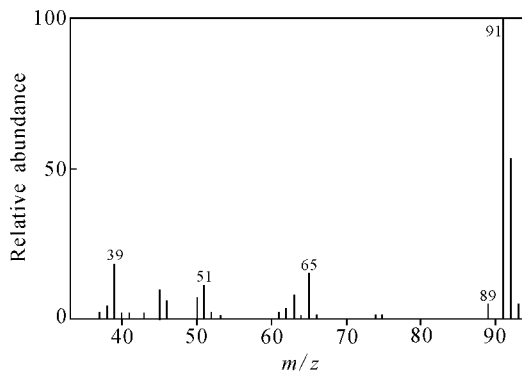


图 3 图 2 中 1 号峰对应的质谱图
Fig. 3 The mass spectrum corresponding to No. 1 peak in Fig. 2

2.2 烃组分相对校正因子的测定

采用内标法测定环丁砜贫剂中烃组分体积含量时,以正辛烷为内标物,确定各烃组分的相对体积校正因子^[12]。在 10 mL 容量瓶中,分别加入 4 μ L 甲苯、正辛烷、乙苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯,2 μ L 间二甲苯、对二甲苯,用丙酮(分析纯)定容至 10 mL,配制浓度为 400 μ L/L 的甲苯、正辛烷、乙苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯的标准溶液,200 μ L/L 的间二甲苯、对二甲苯的标准溶液。在环丁砜贫剂中烃含

量的分析条件下直接进样,分析该标准溶液 6 次,该标准溶液的扫描分析总离子流谱图示于图 4。其中,1 号峰为甲苯,2 号峰为正辛烷,3 号峰为乙苯,4 号峰为间二甲苯+对二甲苯,5 号峰为邻二甲苯,6 号峰为异丙苯,7 号峰为正丙苯,8 号峰为 1,3,5-三甲苯,9 号峰为 1,2,4-三甲苯。

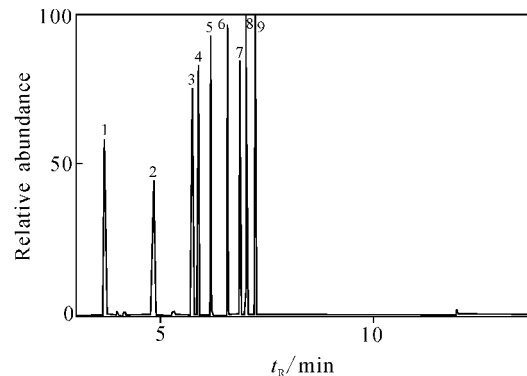


图 4 扫描分析模式下,标准溶液的总离子流谱图
Fig. 4 Total ion chromatogram of the standard solution under the scan mode

组分的体积校正因子 $f_{V(i)} = \frac{V_{(i)}}{A_{(i)}}$,其中 $V_{(i)}$ 、 $A_{(i)}$ 分别为组分 i 的体积和面积。

标准物的体积校正因子 $f_{V(S)} = \frac{V_{(S)}}{A_{(S)}}$,其中 $V_{(S)}$ 、 $A_{(S)}$ 分别为标准物的体积和面积。

$$\text{相对体积校正因子 } f_{V(i)} = \frac{f_{V(i)}}{f_{V(S)}}$$

由于组分和标准物加入的体积相同,故 $f_{V(i)} = \frac{A_{(S)}}{A_{(i)}}$ 。各组分相对体积校正因子的测定

结果列于表 1。各组分测定的相对标准偏差均小于 2%,可见该分析条件稳定,相对体积校正因子测定的精密度高。由于当时没有 1-甲基-3-乙基苯、1-甲基-4-乙基苯、1-甲基-2-乙基苯的标准样品,而它们的结构与 1,3,5-三甲苯相近,因而它们的相对体积校正因子均采用 1.064。

2.3 烃组分含量测定的精确度考察

定量标准溶液的配制:在 10 mL 容量瓶中,分别加入 10 μ L 甲苯、乙苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯,再分别加入 5 μ L 间二甲苯、对二甲苯,用丙酮定容至 10 mL。配制成浓度为 1 000 μ L/L 的甲苯、乙苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯的标准溶液和 500 μ L/L 的间二甲苯、

对二甲苯的标准溶液。

在 10 mL 容量瓶中,加入 4 mL 标准溶液,用九江分公司生产现场 2011-10-22 的环丁砜贫剂定容至 10 mL,这样甲苯、乙苯、间二甲苯+对二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯标准样品的添加值均为 400 $\mu\text{L/L}$ 。以正辛烷作为内标物,内标法定量,正辛烷的浓度为 400 $\mu\text{L/L}$,直接进样,进行加标回收试验,分析结果列于表 2。各烃组分的相对标准偏差均小于 5%,加标回收率为 91%~109%,可见分析环丁砜贫剂时,各烃组分含量的测定^[13-20]均有较好的精确度。

各烃组分体积含量($\mu\text{L/L}$):

$$V_{(i)} = 400 \times f_{V(i)} \times \frac{A_{(i)}}{A_{(S)}}$$

以丙酮为底液,向配制的 1、10、100、1 000、8 000 $\mu\text{L/L}$ 甲苯标准溶液中加入内标正辛烷,使其浓度为 400 $\mu\text{L/L}$,以甲苯浓度-内标浓度为纵坐标,以甲苯峰面积-内标峰面积为横坐标,做一条过原点的定量工作曲线,线性相关系数为 0.999 3。同样以丙酮为底液,分别配制 1、10、

100、1 000、8 000 $\mu\text{L/L}$ 的乙苯、间二甲苯+对二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯标准溶液,加入内标正辛烷,使其浓度为 400 $\mu\text{L/L}$,以各芳烃的浓度-内标浓度为纵坐标,以各芳烃的峰面积-内标峰面积为横坐标,各芳烃可得到一条过原点的定量工作曲线,线性相关系数均大于 0.999 1。

2.4 生产现场环丁砜贫剂的烃组分分析

采用所开发的 GC/MS 分析方法,分析了九江分公司生产现场 2011-11-20、2011-11-21、2011-11-22、2011-11-23、2011-11-24、2011-11-25 的环丁砜贫剂,内标物正辛烷的加入量为 400 $\mu\text{L/L}$ 。各样品的烃组分分析结果列于表 3。3 个环丁砜贫剂样品使用该方法的分析结果与传统的蒸馏法分析结果对比列于表 4。方法不但精确度高,而且可以测出环丁砜贫剂中各单体烃含量。当烃含量小于 1 000 $\mu\text{L/L}$ 时,蒸馏法量筒收集的烃难以准确读取;当烃含量较高时,由于轻烃的挥发损失和 C_9 芳烃不能完全蒸出,使得蒸馏法烃含量测定结果较 GC/MS 法低。

表 1 各组分的相对体积校正因子

Table 1 The relative volume correction factors of the hydrocarbon components

组分名称	测定次数						平均值	标准偏差	相对标准偏差/%
	1	2	3	4	5	6			
甲苯	1.142	1.147	1.145	1.136	1.134	1.130	1.139	0.006 7	0.59
正辛烷	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	—	—
乙苯	1.135	1.131	1.127	1.113	1.139	1.109	1.126	0.012	1.1
间二甲苯+对二甲苯	1.064	1.071	1.058	1.066	1.074	1.114	1.075	0.020	1.9
邻二甲苯	1.067	1.091	1.071	1.078	1.092	1.083	1.080	0.010	0.93
异丙苯	1.047	1.057	1.041	1.038	1.047	1.020	1.042	0.012	1.2
正丙苯	1.148	1.146	1.131	1.109	1.166	1.118	1.136	0.021	1.8
1,3,5-三甲苯	1.064	1.079	1.069	1.048	1.067	1.058	1.064	0.010	0.94
1,2,4-三甲苯	1.028	1.034	1.018	1.004	1.060	1.004	1.025	0.021	2.0

表 2 加标回收试验分析结果
Table 2 Analysis results of recovery test of standards

组分名称	添加值/ ($\mu\text{L}/\text{L}$)	本底值/ ($\mu\text{L}/\text{L}$)	配制值/ ($\mu\text{L}/\text{L}$)	6 次实测值/($\mu\text{L}/\text{L}$)	平均值/ ($\mu\text{L}/\text{L}$)	标准偏差/ ($\mu\text{L}/\text{L}$)	相对标准 偏差/%	回收率 /%
甲苯	400	28.8	428.8	402.4, 399.7, 419.6 443.1, 450.3, 431.6	424.5	20.9	4.9	92.7~ 105.4
乙苯	400	38.6	438.6	439.7, 413.8, 459.9 426.5, 438.8, 470.9	441.6	21.0	4.8	93.8~ 108.1
间二甲苯+ 对二甲苯	400	123.4	523.4	517.4, 534.4, 498.9 501.8, 551.1, 554.6	526.4	24.1	4.6	93.9~ 107.8
邻二甲苯	400	146.6	546.6	544.6, 565.5, 569.7 581.3, 513.2, 520.8	549.2	27.7	5.0	91.7~ 108.7
异丙苯	400	3.3	403.3	399.9, 370.1, 432.3 408.9, 411.4, 409.1	405.3	20.3	5.0	91.7~ 107.3
正丙苯	400	9.4	409.4	401.8, 413.1, 390.1 420.8, 427.7, 436.2	415.0	17.0	4.1	95.2~ 106.7
1-甲基-3-乙基苯+ 1-甲基-4-乙基苯	—	25.1	25.1	23.9, 24.7, 25.3 25.2, 26.3, 26.5	25.3	1.0	4.0	—
1,3,5-三甲苯	400	4.4	404.4	407.2, 391.0, 389.7 426.9, 436.5, 421.8	412.2	19.4	4.7	96.3~ 108.0
1-甲基-2-乙基苯	—	7.0	7.0	6.6, 6.8, 7.1 7.2, 7.5, 7.0	7.0	0.31	4.4	—
1,2,4-三甲苯	400	8.4	408.4	405.6, 397.6, 375.8 403.0, 432.6, 420.3	405.8	19.5	4.8	91.9~ 106.1

表 3 生产现场环丁砜贫剂的烃组分分析结果
Table 3 Hydrocarbon component analysis result of sulfolane lean agent in production site

样品组分名称	不同采样日期的环丁砜贫剂的烃含量/($\mu\text{L}/\text{L}$)					
	2011-11-20	2011-11-21	2011-11-22	2011-11-23	2011-11-24	2011-11-25
甲苯	33.2	47.9	82.8	151.8	118.4	121.6
乙苯	59.9	64.3	147.0	274.7	167.7	170.0
间二甲苯+对二甲苯	202.5	205.7	527.1	973.1	518.8	513.1
邻二甲苯	245.2	244.4	564.5	1 072.4	369.4	365.0
异丙苯	4.9	5.4	12.3	22.2	4.1	4.8
正丙苯	15.2	15.7	22.0	45.4	3.0	2.7
1-甲基-3-乙基苯+ 1-甲基-4-乙基苯	41.8	47.8	34.4	66.9	3.5	3.9
1,3,5-三甲苯	6.6	7.3	3.1	6.2	—	—
1-甲基-2-乙基苯	12.4	11.6	5.6	10.9	—	—
1,2,4-三甲苯	12.9	13.9	4.3	8.0	—	—
合计	634.6	664.0	1 403.1	2 631.6	1 184.9	1 181.1

表 4 GC/MS 法与传统的蒸馏法分析结果对比

Table 4 The analysis result of comparison with GC/MS and the traditional distillation method

样品名称	烃组分名称	烃组分含量/($\mu\text{L/L}$)	烃总含量	
			GC/MS 法/($\mu\text{L/L}$)	蒸馏法/V%
环丁砜贫剂 1	甲苯	8.1	297.0	<0.1
	乙苯	29.8		
	间二甲苯+对二甲苯	133.2		
	邻二甲苯	109.1		
	C ₉ 芳烃	16.8		
环丁砜贫剂 2	甲苯	3.3	210.5	<0.1
	乙苯	22.3		
	间二甲苯+对二甲苯	81.6		
	邻二甲苯	93.2		
	C ₉ 芳烃	10.1		
环丁砜贫剂 3	甲苯	636.7	9 476.4	0.8
	乙苯	1 310.2		
	间二甲苯+对二甲苯	5 791.3		
	邻二甲苯	1 237.0		
	C ₉ 芳烃	501.2		

3 结论

1) 使用 GC/MS 法分析环丁砜贫剂的烃组分时, 根据这些烃组分质谱图的解析, 结合烃组分在非极性色谱柱上的保留特性, 并使用相应的烃组分标样进行确认, 可确定这些烃组分峰分别为甲苯、乙苯、间二甲苯+对二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1-甲基-3-乙基苯+1-甲基-4-乙基苯、1,3,5-三甲苯、1-甲基-2-乙基苯、1,2,4-三甲苯。

2) 采用内标法测定环丁砜贫剂中烃组分体积含量, 以正辛烷为内标物, 使用各烃组分标准样品配制标准溶液, 测定了各烃组分的相对体积校正因子。以生产现场的环丁砜贫剂为底液, 添加烃标准溶液, 进行精密度和加标回收试验。各烃组分含量的相对标准偏差均小于 5%, 加标回收率为 91%~109%, 可见各烃组分含量的测定均有较好的精确度。

3) 在 GC/MS 联用仪上使用非极性毛细管色谱柱进行分离, 内标法定量, 以正辛烷为内标物, 建立了芳烃抽提环丁砜贫剂中各烃含量的分析方法, 仪器完成一个样品的分析约需 14 min。与传统的蒸馏法相比, 该方法精密度更高、准确性更好、样品用量更少、操作更简便、分析时间更

短, 且定量分析无干扰、无环境污染, 能很好地指导炼油中的芳烃抽提生产。

参考文献:

- [1] 宋金富, 宋夕平. 芳烃装置环丁砜劣质化原因分析及再生技术[J]. 齐鲁石油化工, 2002, 30(3): 222-225.
- [2] 刘灵芝, 李东升. 环丁砜再生技术及其工业化[J]. 石油化工设计, 2002, 19(2): 31-33.
- [3] 赵国雄. 芳烃抽提装置溶剂环丁砜劣化因素探讨[J]. 石油炼制与化工, 1994, 25(5): 44-48.
- [4] 张静轩. 环丁砜的改质及其在芳烃抽提装置上的应用[J]. 石油炼制与化工, 1994, 25(11): 26-29.
- [5] 顾佩英. 芳烃抽提中环丁砜的劣化及其影响[J]. 石油学报: 石油加工, 2000, 16(4): 19-24.
- [6] 中国石油化工股份有限公司九江分公司. Q/SH 3215 124—2005 环丁砜中烃含量的测定法[S]. 2005.
- [7] 程亚平. 气相色谱-火焰光度法测定苯中微量环丁砜和噻吩[J]. 燃料与化工, 2010, 41(6): 40-43.
- [8] 王华兰. 气相色谱法测定苯中噻吩含量[J]. 山东冶金, 2008, 30(5): 60-61.
- [9] 豆祥辉, 祁良才, 张爱东. 气相色谱法测定工业环丁砜中杂质含量[J]. 甘肃科技, 2005, 21(10): 115-116.

- [10] 丁 蕴. 气相色谱法测定烃中环丁砜含量[J]. 石油商技, 2012, 30(3): 85-87.
- [11] 陈国铭. 统计质量控制实用指南[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002: 226-261.
- [12] 李浩春, 卢佩章. 气相色谱法[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 156-169.
- [13] 刘泽龙, 李云龙, 高 红, 等. 四极杆 GC/MS 测定石油馏分烃类组成的研究及其分析软件的开发[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(3): 44-48.
- [14] 李勇志, 俞惟乐. 重质油族组成的分析方法[J]. 石油化工, 1997, 26(7): 491-497.
- [15] 祝馨怡, 刘泽龙, 徐延勤, 等. 气相色谱-场电离飞行时间质谱测定柴油馏分中含硫化合物的形态分布[J]. 石油学报: 石油加工, 2011, 27(5): 797-800.
- [16] 李贵强. 四极质谱法测定重馏分油的烃类组成[J]. 山东科学, 1999, 12(2): 23-27.
- [17] 何承英. 气相色谱法测定废水中的茛及芳烃混合物[J]. 中国环境监测, 1997, 13(5): 29-31.
- [18] 张祥民, 叶 芬, 邸 凌, 等. 气相色谱模糊定性研究[J]. 分析测试学报, 1993, 12(1): 15-20.
- [19] 黄慕斌, 张渡溪, 阎长泰, 等. 气相色谱和气相色谱/质谱方法用于枳壳挥发油的定性鉴定和定量分析[J]. 色谱, 1990, 8(5): 321-325.
- [20] 李前荣, 张国升, 尹 浩, 等. 气相色谱-飞行时间质谱法测定芦根中脂肪酸和酯的含量和结构[J]. 中国科学技术大学学报, 2004, 34(4): 504-510.

=====

(上接第 352 页)

参考文献:

- [1] 郭景儒. 裂变产物分析技术 [M]. 北京: 原子能出版社, 2008: 291.
- [2] OBERLI F, GARTENMANN P, MEIER M. The half-life of ^{126}Sn refined by thermal ionization mass spectrometry measurements [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 1999, 184(1 999): 145-152.
- [3] 张生栋, 刘峻岭, 郭景儒, 等. ICP-MS 法测量 ^{126}Sn 半衰期 [J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(3): 129-135.
- [4] 张生栋, 郭景儒, 崔安智, 等. 高放废液中 ^{126}Sn 的放化分析 [J]. 原子能科学技术, 1993, 27(6): 549-552.
- [5] 张生栋, 郭景儒, 崔安智, 等. 放化法测定 ^{126}Sn 半衰期 [J]. 原子能科学技术, 1996, 30(2): 154-158.
- [6] 赵墨田, 曹永明, 陈 刚, 等. 无机质谱概论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 171.
- [7] ASTM E 321-96 Standard test method for atom percent fission in uranium and plutonium fuel (neodymium-148 method) [S]. Annual Book of ASTM Standards 12.02, 1996.
- [8] 黄达峰, 罗修泉, 李喜斌, 等. 同位素质谱技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 304.
- [9] 李慎安, 施昌彦, 刘 风. JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示 [S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.