

《醇醚基芳烃中含氧化合物的测定 气相色谱法》

（征求意见稿）编制说明

《醇醚基芳烃中含氧化合物的测定 气相色谱法》编制组

二〇二四年三月

目录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	3
2.1	发展煤基甲醇（醚）制芳烃工业的重要性	3
2.2	检测醇醚基芳烃产品质量的工作需要	4
3	国内外相关分析方法研究	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	4
3.2	国内相关分析方法研究	5
4	标准制修订的基本原则和技术路线	8
4.1	标准制（修）订的基本原则	8
4.2	标准的适用范围和主要技术路线	9
4.3	标准制修订的技术路线	10
5	方法研究报告	11
5.1	方法研究的目标	11
5.2	方法原理	11
5.3	干扰和消除	12
5.4	试剂和材料	13
5.5	仪器和设备	14
5.6	样品	15
5.7	分析步骤	16
5.8	计算结果	30
5.9	质量控制和质量保证	30
6	方法验证	32
6.1	方法验证方案	32
6.2	方法验证过程	33
6.3	方法验证数据的取舍	34
7	参考文献	34

《醇醚基芳烃中含氧化合物的测定 气相色谱法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《醇醚基芳烃中含氧化合物的测定 气相色谱法》国家标准的任务来源是国家标准化委员会于2021年8月24日下达的2021年第二批推荐性国家标准计划（国标委发[2021]23号），计划编号为20213256-T-469，由全国煤化工标准化技术委员会(SAC/TC469)归口。

1.2 工作过程

1.2.1 标准立项

2020年1月，由华电电力科学研究院有限公司牵头，华电煤业集团有限公司、清华大学、国家煤及煤化工产品质量监督检验中心等参与，通过全国煤化工标准化技术委员会煤化工产品检测方法分技术委员会(SAC/TC469/SC4)申报了《醇醚基芳烃中含氧化合物的测定 气相色谱法》国家标准草案和项目建议书。

1.2.2 立项评估及网上公示

2020年6月4日，国家市场监督管理总局国家标准技术评审中心组织召开了2020年装备材料与交通能源领域第二次推荐性国家标准立项评估会（包括本项目《醇醚基芳烃中含氧化合物的测定 气相色谱法》）会议，本项目通过专家评估。2020年8月，国家标准化管理委员会对2021年第三批拟立项国家标准项目（包括本项目）进行了网上公示，公示截止到2020年8月31日，公示无异

议后通过。

1.2.3标准立项并列入制修订计划

2021年8月24日，国家标准化管理委员会下达2021年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知（国标委发[2021]23号）（包括本项目），本项目计划编号为20213256-T-469。

1.2.4标准起草工作小组的成立

2021年8月，国家标准化管理委员会下达2021年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知（国标委发[2021]23号）以后，全国煤化工标准化技术委员会煤化工产品检测方法分技术委员会秘书处经与各相关单位协商，吸纳具有代表性的单位加入起草小组，成立以华电电力科学研究院有限公司为牵头单位，由华电煤业集团有限公司、由清华大学、国家煤及煤化工产品质量监督检验中心、国家能源集团宁夏煤业有限责任公司、煤液化气化及高效低碳利用全国重点实验室、上海究矿能源科技研发有限公司、内蒙古久泰馨远新材料有限公司等组成的标准起草小组。

1.2.5 查询国内外相关标准和文献资料

为了保证本项目的顺利实施，从2021年9月至2022年3月，全国煤化工标准化技术委员会煤化工产品检测方法分技术委员会秘书处和标准制订参与单位开展了广泛的调研活动，主要包括：搜集国家相关政策，收集相关项目信息，查阅整理相关的国内外文献，研究现有的标准体系等。

1.2.6 标准方法建立，质控体系完整，条件优化，形成标准方法文本

2022年4月-2022年10月：牵头单位在大量的试验、测试基础上，完成

了醇醚基芳烃中含氧化合物的分析方法的建立，主要工作是测试条件的优化和完整的质控体系的建立。2022年11月-2023年3月对方法进一步修改，2023年4月组织编制组成员就本标准的具体内容等进行讨论，一致认为方法成熟可以进行方法的验证工作。

1.2.7 方法的验证

2023年4月-2023年8月进行实验室间验证实验，在收回实验数据后，2023年8月-2024年1月，进一步补充完善了实验室间的验证测试，2024年2月收回数据，2024年3月，形成编制标准征求意见稿及编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 发展煤基甲醇（醚）制芳烃工业的重要性

芳烃是有机化学工业最基本的原料，芳烃中的苯、甲苯、二甲苯更是石油化工重要的基础原料，其市场规模仅次于乙烯和丙烯。30%以上的有机化工产品由芳烃制取，芳烃产品可以广泛用于合成树脂、合成纤维、合成橡胶、洗涤剂、增塑剂、染料、医药、香料、农药等工业，对发展国民经济，改善人民生活起着重要的作用。

大多数芳烃生产是基于炼油厂石脑油催化重整中提取的芳烃的回收，我国芳烃97%来源于石油路线，但我国石油资源短缺，2023年原油进口依存度高达72.99%，重要化工原料PX（对二甲苯）大量依赖进口，2023年进口量高达909.6万吨。在国际形势紧张的当下，这对我国的能源安全造成威胁。相较于匮乏的石油资源，我国煤炭资源丰富且煤化工（煤制甲醇）产能过剩，发展煤基

甲醇（醚）制备芳烃工艺，不仅能节约石油资源，还有助于缓解煤化工产能过剩问题。

煤基甲醇（醚）制备芳烃工艺，在能耗、经济性方面具有显著优势，有利于我国能源结构转型，对保障国家能源和经济安全能够产生正面影响，发展煤基甲醇（醚）制芳烃，实现芳烃原料的多元化，提高芳烃对下游产业的保障程度，已成为芳烃产业发展的战略需求。

2.2 检测醇醚基芳烃产品质量的工作需要

醇醚基芳烃无论从工艺路线、原材料、中间组份和产品组成及要求，均与传统石油路线有所差异，特别是与油品添加用芳烃差异更大。在醇醚基芳烃产品中，由于含氧原料的转化深度、副反应以及分离精度等原因，可能存在着微量的未转化的原料或含氧产物），这些微量的含氧化合物对产品的最终品质以及产品后续处理等都具有重要影响，因此准确、快速的定性、定量分析此类物质，具有十分重要的意义。目前，醇醚基芳烃产品中含氧化合物的分析，尚未有国家或行业标准，标准的缺失对该技术的进一步发展和产业化推广，对醇醚基芳烃产品的生产、销售以及市场价格等方面均产生不利的影响，因此有必要制定一种方便、快捷、全面、准确的分析方法，以便得到这些组分准确的组成。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国外涉及到含氧化合物测定的标准方法^[1,2]汇总见表 1，主要是对汽油以及低碳烃测定分析，这些标准与本标准测定的介质不一样，但测定的仪器方法是可以借鉴的。国外涉及含氧化合物测定的文献方法不多，但与标准采用的方法一样

主要是气相色谱法。

表 1 国外标准方法汇总表

方法出处	方法号	适用范围	项目	分析方法	测定范围	检出限
美国材料与试验协会	ASTM D5599 - 22	汽油	沸点不超过220°C的汽油中的有机含氧化合物	气相色谱	0.1%~20%	0.1%
	ASTM D7423 - 23	C2、C3、C4 和 C5 得到碳氢化合物	碳氢化合物的终沸点不大于 200°C	气相色谱	0.50 mg / kg 至 100 mg /kg	0.50 mg / kg

3.2 国内相关分析方法研究

国内涉及到含氧化合物测定的标准方法^[3-8]汇总见表 2，主要是车用汽油、工业乙烯丙烯、苯乙烯，甲醇制烯烃（MTO）过程净化水中含氧化合物的测定分析，大多标准采用的均是气相色谱法。

表 2 国内标准方法汇总表

方法出处	方法号	适用范围	项目	分析方法	测定范围	检出限
中国国家标准	GB/T 28768-2012	车用汽油	甲基叔丁基醚 (MTBE)、乙基叔丁基醚 (ETBE)、叔戊基甲醚 (TAME)、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、甲醇和乙醇	气相色谱法	总芳烃含量(体积分数)为不大于 50%，总烯烃含量(体积分数)为 1.5%~30%，含氧化合物含量(体积分数)为 0.8%~15%，总氧含量(质量分数)为 1.5%~3%，苯含量(体积分数)为不大于 2%的车用汽油。	0.8%
	GB/T 12701-2014	工业用乙烯、丙烯	甲醇、二甲醚、甲基叔丁基醚、乙醛、乙醇、异丙醇、丙酮和丁酮	气相色谱法	甲醇、二甲醚、甲基叔丁基醚、乙醛、乙醇、异丙醇、丙酮和丁酮浓度不低于 0.5 mL/m ³ 的乙	0.5mL/m ³

					烯、丙烯的测定。	
	GB/T 33649-2017	车用 汽油	二甲氧基甲烷(又名甲缩醛)、乙酸乙酯、乙酸仲丁酯、苯胺、N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺、甲基叔丁基醚、甲醇	气 相 色 谱 法	甲基叔丁基醚:0.05%~15%;甲醇、乙酸仲丁酯、二甲氧基甲烷、乙酸乙酯和苯胺:0.05%~10%;N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、对甲基苯胺和间甲基苯胺:0.01%~10%。	0.05% (甲基叔丁基醚) 0.01% (其他)
	GB/T 12688.10-2020	工业 用苯 乙烯	苯甲醛、苯乙醛、氧化苯乙烯、苯乙酮、苯酚和对-叔丁基邻苯二酚	气 相 色 谱 法	苯甲醛含量在 5 mg/kg~300 mg/kg 范围, 苯乙醛、氧化苯乙烯、苯乙酮、苯酚及 TBC 等含氧化合物含量在 1mg/kg~100mg/kg 范围的工业用苯乙烯	5 mg/kg (苯甲醛) 1mg/kg(苯乙烯)
中国 石油 化工 行业 标准	SH-T 0663-2014	汽油	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	气 相 色 谱 法	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%	0.20%
中国 采矿 行业 标准	NB/T 10518-2021	甲醇 制烯 烃过 程中 水洗 水、 净化 水	甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、1-己醇、乙醛、丙醛、丁醛、丙酮、2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、乙酸、丙酸	气 相 色 谱 法	甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、1-己醇、乙醛、丙醛、丁醛、丙酮、2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、乙酸、丙酸	

综合国内外相关标准和文献, 油品及常见化工产品中含氧化合物的测定以气相色谱法^[9-22]及色谱联用^[25-25]为主, 红外光谱法^[26,27]一般用于单组分的测定。比较而言, 红外光谱法单次分析能力有限, 定量分析灵敏度较低, 对图谱解析要

求较高，不利于在工业生产实践中应用。色谱联用（如 GC-MS）设备仪器成本较高，调试复杂，难以灵活应用。

气相色谱法测试有机含氧化合物具有一系列显著的优势，主要体现在以下几个方面：

（1）高分离效率与快速分析：气相色谱法通过利用不同物质在气相和固定相之间的分配系数差异，实现对有机含氧化合物的有效分离。这种方法具有极高的分离效率，能够在短时间内完成样品的分析，大大提高了工作效率。

（2）高灵敏度与低检测下限：气相色谱法在样品进样和分离过程中，采用了高温和固定相结合的技术，使得样品分析更为灵敏。其检测下限通常可以达到 ppb（亿分之一）或更低水平，能够准确检测出微量的有机含氧化合物。

（3）广泛的应用范围：气相色谱法不仅适用于气体和易挥发有机物质的分析，通过一定的处理，也可对高沸点物质以及固体样品中的有机含氧化合物进行分析。

（4）选择性高：气相色谱法能够准确识别和定量不同化合物成分，即使对于复杂样品体系中的有机含氧化合物，也能实现有效的分离和检测。

（5）操作简便与稳定性好：气相色谱法的仪器设备相对简单，操作比较方便，且稳定性较好。这降低了对操作人员的技术要求，同时确保了分析结果的稳定性和可靠性。

综上所述，气相色谱法在测试有机含氧化合物方面具有高效、灵敏、广泛适用、高选择性和操作简便等优势。

国内现有的标准测试方法没有适用于以煤基醇醚化合物生产的芳烃中的含氧化合物的测定，本方法能够测定的含氧化合物种类更多，包括二甲醚（DME）、

二乙醚 (DEE)、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)、丙醚、甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、叔丁醇、仲丁醇、正丁醇、叔戊醇 (TAA)、乙醛、丙醛、异丁醛、正丁醛、异戊二醛、丙酮和丁酮, 并且测定范围更广, 为 0.1ppm (m/m) -1000ppm(m/m)。对醇醚化合物生产的芳烃产品测定有更强的适用性。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制 (修) 订的基本原则

4.1.1 醇醚基芳烃中含氧化合物的测定标准的制修订应符合《标准编写规则第4部分:试验方法标准》(GB/T 20001.4-2015)。

4.1.2 方法的检出限和测定范围满足醇醚基芳烃中含氧化合物检测标准和工作的要求。

本方法的检出限应满足对由煤化工制备得到的醚醇基芳烃的测定, 本方法目标准化合物的方法检出限预计含氧化合物范围为 0.1ppm-1000ppm, 能够满足醇醚基芳烃中含氧化合物检测标准和工作

4.1.3 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求

本方法经华电电力科学研究院有限公司、清华大学、上海兖矿能源科技研发有限公司、国家能源集团宁夏煤业有限责任公司、内蒙古久泰馨远新材料有限公司五家实验室进行了方法验证。选择醇醚基芳烃中含氧化合物浓度不同的0#、1#、2#和3#4种样品, 5家实验室分别对每种样品取5份平行样进行全过程分析, 将每种样品的5次测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。各物质

的室内相对标准偏差为：二乙醚1.98%~3.66%，乙醛1.45%~2.95%，丙醛1.47%~2.19%，异丁醛1.24%~2.15%，丁醛0.91%~3.09%，丙酮1.92%~3.01%，戊醛0.52%~1.65%，丁酮1.89%~4.08%，乙醇0.87%~2.54%，丙醇（正丙醇+异丙醇）2.13%~5.37%，丁醇（正丁醇+异丁醇+叔丁醇）2.38%~4.16%，各物质的空间相对标准偏差为：二乙醚0.39%~4.52%，乙醛0.92%~2.62%，丙醛0.48%~4.30%，异丁醛0.52%~3.39%，丁醛1.41%~4.19%，丙酮0.40%~4.39%，戊醛0.97%~1.63%，丁酮0.49%~5.00%，乙醇1.99%~6.27%，丙醇（正丙醇+异丙醇）0.66%~5.04%，丁醇（正丁醇+异丁醇+叔丁醇）0.56%~4.80%。

4.1.4 方法具有普适性，易于推广使用

气相色谱法在测试有机含氧化合物方面具有高效、灵敏、广泛适用、高选择性和操作简便等优势。这些优势使得气相色谱法成为有机含氧化合物分析领域的重要技术手段之一。此外，气相色谱仪则是现阶段国内化工厂检测及相关实验室有机产物分析所采用的主要分析仪器。因此本方法在仪器及设备硬件需求上，具有广泛的可使用性和易推广性。本标准的编制原则是既参考国外最新的方法技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

4.2 标准的适用范围和主要技术路线

（1）煤基甲醇（醚）制备芳烃工艺，在能耗、经济性方面具有显著优势，有利于我国能源结构转型，对保障国家能源和经济安全能够产生正面影响，发展煤基甲醇（醚）制芳烃，实现芳烃原料的多元化，提高芳烃对下游产业的保障程

度,已成为芳烃产业发展的战略需求,但醇醚基芳烃产品中含氧化合物的的分析,尚未有国家或行业标准,标准的缺失不利于该技术的进一步发展和产业化推广。

(2) 气相色谱法具有分离高效、灵敏度高、应用范围广、选择性高、稳定性好、操作简单等优点,而红外光谱法单次分析能力有限,定量分析灵敏度较低,对图谱解析要求较高,不利于在工业生产实践中应用;色谱联用(如 GC-MS)设备仪器成本较高,调试复杂,难以灵活应用。所以最终选择优势更加明显的气相色谱法进对醇醚基芳烃中含氧化合物检测。

(3) 随着经济和检测技术的发展和实际需要,国内许多化工厂分析室和实验室已普及了气相色谱,并形成了相关的测定能力,这也是此标准方法制修订的必要性所在。

4.3 标准制修订的技术路线

根据标准的主要技术内容制定如下技术路线图(图 1)。

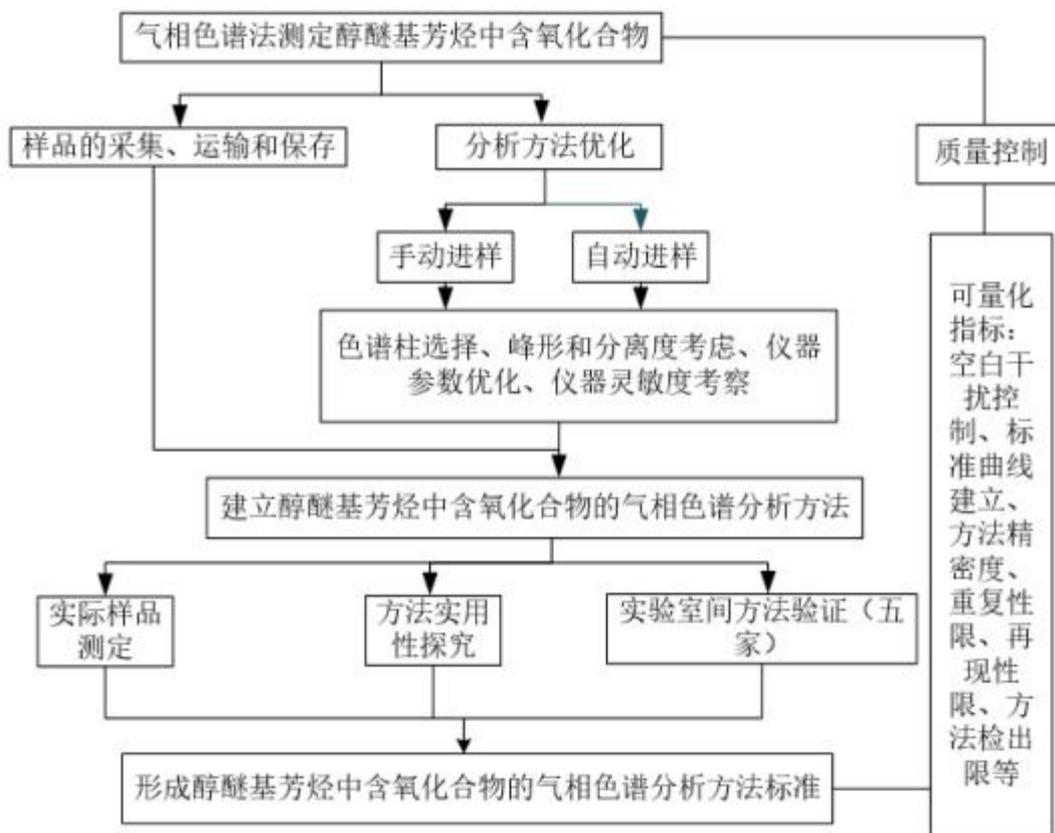


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了用气相色谱法测定醇醚基芳烃中的含氧化合物。

(1) 研究建立适用于以醇、醚或其混合物为原料生产的芳烃产品的测定方法，确定方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等参数。

(2) 进行方法验证，确定方法的可行性和适用性。

5.2 方法原理

将醇、醚或其混合物为原料生产的芳烃产品取液体样品用带有氢火焰离子检测器（FID）的气相色谱仪进行分析，以色谱保留时间定性，外标法定量，可得组分中含有氧元素的有机化合物。

5.3 干扰和消除

本方法最终选择气相色谱法测定醇、醚或其混合物为原料生产的芳烃产品中的含氧有机化合物。因此本方法的主要产生干扰的环节和因素有：

(1) 采样、装运和储存的过程中，部分有机含氧化合物会挥发并且通过采样瓶的密封垫扩散造成污染。因此在采样过程中需要迅速转移，并且采用低温冷却保存，并且可以通过全程序空白进行检验。当发现采样、装运或储存过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，如果确实存在影响分析结果的干扰，需重新进行采样分析。

(2) 实验室玻璃器具和其他用于前处理的部件对含氧有机化合物分析产生的干扰物，可以通过实验室空白进行检验。当发现实验室分析过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，及时消除，至实验室空白检验分析合格后，才能继续进行样品分析。

(3) 高浓度样品与低浓度样品交替分析可能会造成干扰，当分析一个高浓度样品后应分析一个空白样品以检验是否出现交叉污染。

(4) 色谱分离时产生的干扰。因为气相色谱自身原因，气相色谱的定性分析主要依据保留时间，本方法色谱系统的中心切割，可以实现某个色谱峰的切割。因此，可以根据组分在非极性柱上的分离情况，选择对目标化合物进行准确切割，来消除其他组分对定量分析带来的干扰。结果表明，在此色谱条件下，22种化合物基本达到了分离，具体的谱图见图2。

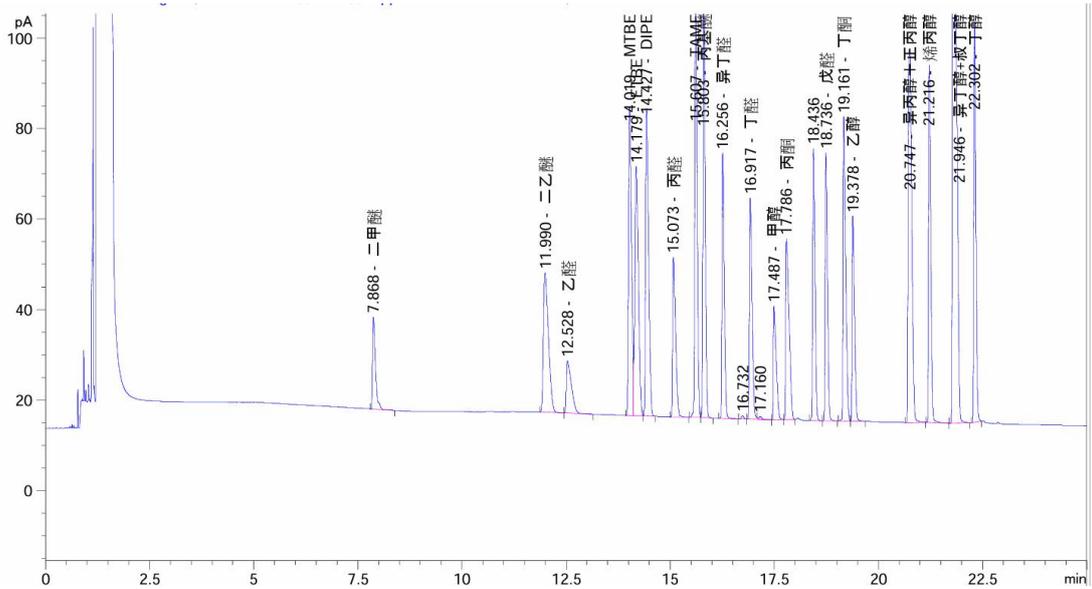


图 2 22 种化合物分离色谱图

说明：出峰顺序：二甲醚、二乙醚、乙醛、甲基叔丁基醚(MTBE)、乙基叔丁基醚(ETBE)、二异丙基醚(DIPE)、丙醛、甲基叔戊基醚(TAME)、丙基醛、异丁醛、丁醛、甲醇、丙酮、戊醛、丁酮、乙醇、异丙醇+正丙醇、烯丙醇、异丁醇+叔丁醇、丁醇

5.4 试剂和材料

5.4.1 标准溶液

标准溶液以简单、易制备、可量值溯源为基础，标准品最直接有效的得到方式是购买有证标物，因此采购德国联合分析系统有限公司（简称 JAS）配制的多组分含氧化合物的标准溶液。采购的含氧化合物（二甲醚、二乙醚、乙醛、MTBE、ETBE、DIPE、丙醛、TAME、丙基醛、异丁醛、丁醛、甲醇、丙酮、戊醛、丁酮、乙醇、异丙醇+正丙醇、烯丙醇、异丁醇+叔丁醇、丁醇）浓度分别为空白液、10ppm、25ppm、50ppm、75ppm、100ppm 和 200ppm。

所购买的标准溶液要求在 4℃以下避光保存，使用前恢复至室温，混匀。

5.4.2 气体

氮气（高纯），纯度≥99.999%；氢气，纯度≥99.999%；空气，普通压缩

空气或高纯空气。

5.5 仪器和设备

5.5.1 采样瓶

采样瓶通常由玻璃材质制成，这些材质需要具有化学稳定性，不与油品相互作用。此外，采样瓶在使用前必须经过严格的清洗，确保其内部清洁度达到要求，避免污染样品。采样瓶的密封性至关重要，必须确保在取样、储存和运输过程中样品不会泄漏或受到外界污染。因此，采样瓶的瓶盖、瓶口等部分应设计合理，确保良好的密封性能。本标准的单次测样体积较小，50ml 棕色采样瓶即可满足体积要求。

5.5.2 气相色谱仪：配置氢火焰检测器（FID）

气相色谱仪目前全国监测的普及率已经很高了，而且氢火焰检测器是标准配置。

5.5.3 色谱柱选择

对于对醇醚基芳烃中含氧化合物分析，为了更好的峰型和分离，预切柱为一根非极性或弱极性柱，用于预分离出含氧化合物，含氧化合物和轻烃类组分被反吹到分离柱上，重烃物质通过进样口分流出口反吹出去。其中预切柱采用长 20m、内径为 0.32mm 的 DB-5 色谱柱。而分离柱为长 10m、内径为 0.53mm 的 CP-Lowox 色谱柱。由图 3 可见：此预切柱与分离柱的配合使用，峰型对称而尖锐，分离程度良好。响应时间 3min 前为重烃物质通过预切柱反吹出去，其中异丙醇与正丙醇、异丁醇与叔丁醇不能分离，谱图显示为同一个峰，因此在定量的过程中需要考虑两种醇的同分异构体的累积和，如 10ppm 的标准液中的异丙

醇与正丙醇色谱谱图为一个峰，但该峰含量为异丙醇与正丙醇的含量之和为20ppm。整体谱图及结果显示，该预切柱与分离柱能够满足对醇醚基芳烃中含氧化合物的准确分析。

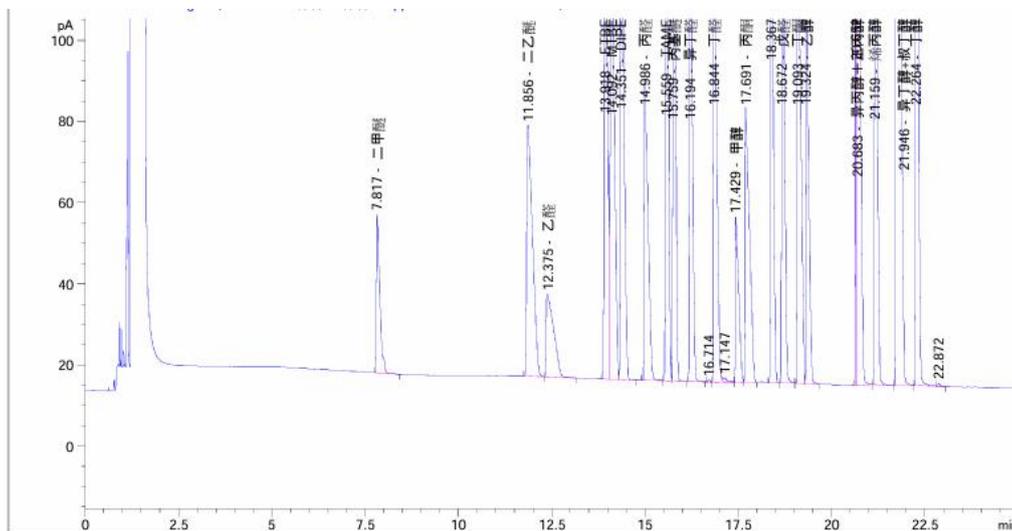


图3 醇醚基芳烃有机含氧化合物色谱分离试验

5.6 样品

5.6.1 样品的采集

采集产品的时候，尽可能避免轻组分的损失，应以容器倒置的方式低温0-5℃储存样品，按照 GB/T 4756 的相关规定执行。在采样前，使用干净的棉纱或纱布清洁采样点，以去除表面的污垢和杂质，避免污染样品。采集的样品应具有代表性，能够真实反映油品的整体情况。因此，在可能的情况下，应从多个采样点采集样品，并进行混合。同时每批样品取样应平行取样两次，因为样品分析后，会出现需要复测的情况，取样后采样瓶液相上部存在空间，其中的气体可能对测定产生干扰，当样品需要再次取样时，为确保数据的准确，应从另外一瓶未开封的样品瓶中取样，因此现场需采集平行双样。

5.6.2 样品保存

因为油相样品容易受到多种因素的影响，包括氧化、微生物污染和物理性质的改变。因此在容器上选择干净、干燥、无化学污染的容器。优先选择避光容器，因为光线冷呢个会导致油相中某些组分发生光化学反应，如果可能，使用密封性良好的容器，以减少空气接触和污染。在温度控制上，将盛装原始样品的容器冷却到 0-5℃下保存，避免将样品暴露在高温或温度波动大的环境中。采样和保存过程中避免使用可能引入污染物的材料。对于样品的保存时间，由于油相样品的稳定性较差，因此应尽快进行分析。如果需要长期保存，应定期监测样品的稳定性，并根据需要采取适当的措施。

5.7 分析步骤

5.7.1 气相色谱仪器参考条件

程序升温：60℃（保持 5min），通过 10℃/min 达到 96℃，96℃（保持 3min），再通过 10℃/min 升温至 240℃,240℃（保持 5min）；进样器温度：250℃，进样口压力：30kpa，辅助 PCM 压力 4kpa；检测器温度：300℃；反吹时间：1.5min；分流比：5：1 或根据仪器条件决定。

通过变压法将重组分通过进样口分流出口进行反吹，而轻烃和含氧化合物通过分离柱进行分析。

5.7.2 进样方式的选择与参数设置

为了避免人为操作可能带来的误差，在进样方式的选择上选择使用全自动液体进样器。自动进样器采用精密马达驱动，配合编码器反馈系统可以准确控制样品的进样体积和速度这种高精度和重复性使得实验结果更加可靠和可重复。在进样过程中，自动进样器能够有效保护样品的完整性和稳定性，减少样品受到外界

因素干扰的可能性。

测试前，按照 GB/T4756 的相关规定将低温保存的待测液转移至全自动进样器配套的采样瓶中，采样方式为现测现取，避免样品组分的挥发与污染。将装有样品的采样瓶放置于全自动进样器托盘内。自动进样器的参数设置：单次抽取进样量为 1 μ l，进样前样品抽取 2 次置废液瓶中，再将样品抽吸 6 次进行置换洗针，进样针抽取速度 150 μ l/min，排出速度 1500 μ l/min。置换与洗针完成后将待测液导入色谱进样口内进行检测分析。

5.7.3 校准曲线

使用德国联合分析系统有限公司（简称 JAS）配制的多组分含氧化合物的标准溶液，标准溶液的浓度为空白液、10ppm、25ppm、50ppm、75ppm、100ppm 和 200ppm。标准溶液通过自动进样器导入致色谱内，测试顺序为空白液、由低浓度到高浓度顺序进行测定。重复测定三次，峰面积相对偏差不大于 1%。待空白液无目标物被检测出如图 4 所示，然后由低到高浓度分析目标物。

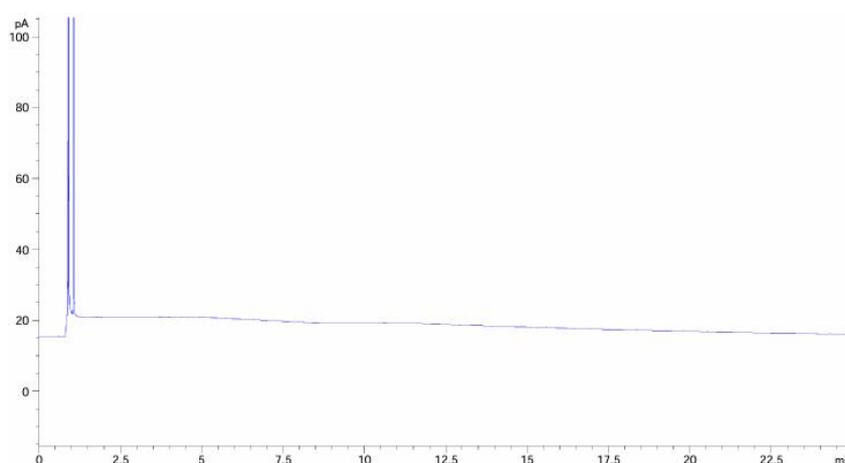


图 4 空白液色谱谱图

标准曲线的建立为使用气相色谱仪测量系列目标标准溶液的峰面积，以含量对应峰面积绘制标准曲线。使用峰面积相对偏差不大于 1%标准溶液在色谱软件

上建立标准曲线，观察各物质的线性度，每种物质的标准曲线线性系数需要 >0.9995 且至少采用6个浓度点进行校准，得到的标准曲线线性系数如图5、图6、图7、图8所示。

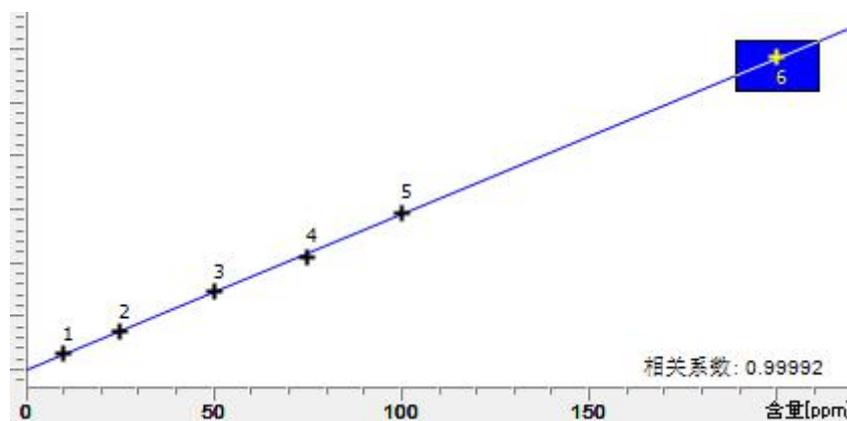


图5 二甲醚的标准曲线

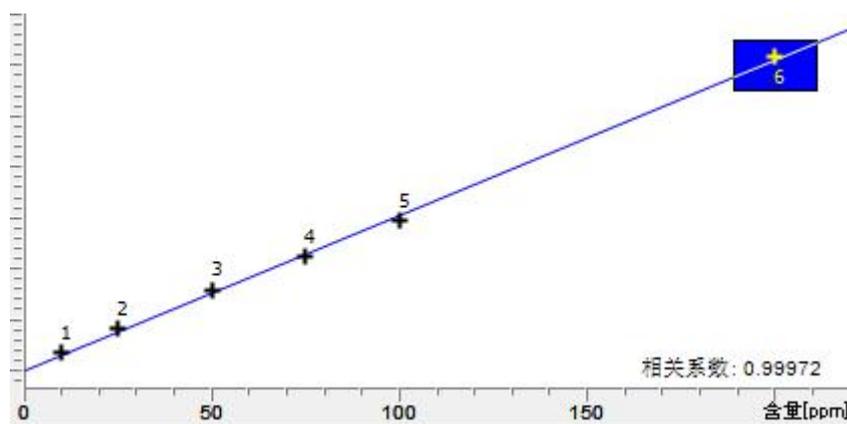


图6 乙醛的标准曲线

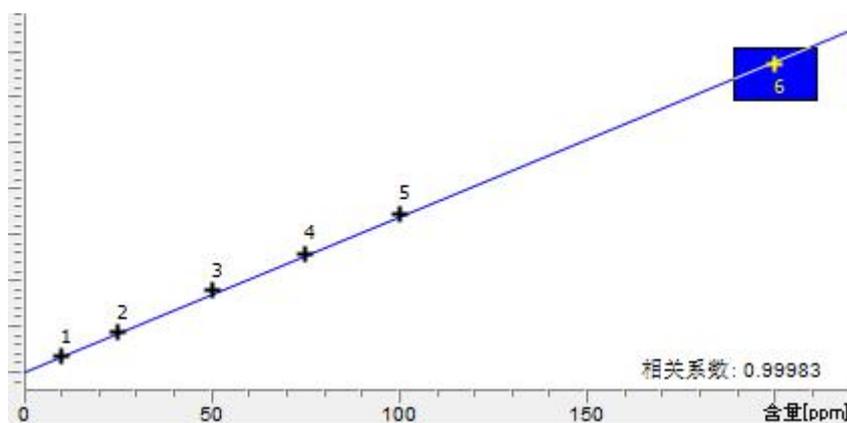


图7 丙酮的标准曲线

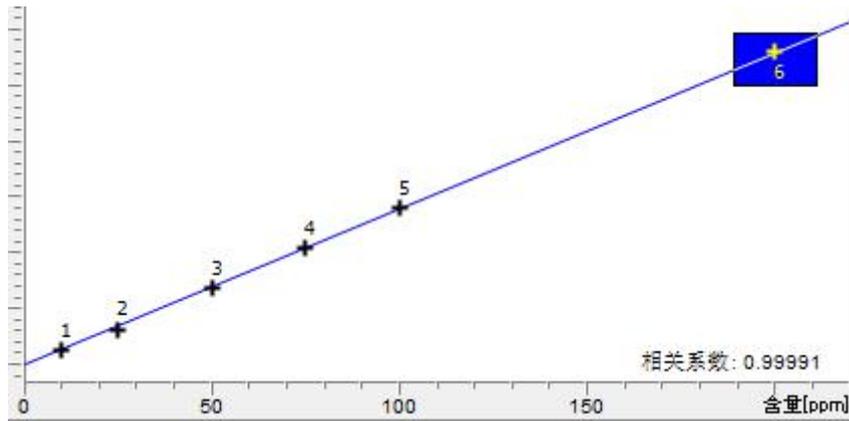


图 8 乙醇的标准曲线

5.7.4 检出限

连续分析 5 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算其标准偏差 S 。用公式: $MDL = S \times t(n-1, 0.99)$ (连续分析 5 个样品, 在 99% 的置信区间内, $t(4, 0.99) = 3.747$) 进行计算。其中 $t(n-1, 0.99)$ 为置信度 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值; n 为重复分析的样品数。测定下限为 4 倍检出限。

在最佳仪器参数条件下, 选取二乙醚 13.61ppm, 乙醛 15.10ppm, 丙醛 15.89ppm, 异丁醛 6.69ppm, 丁醛 9.77ppm, 丙酮 402.88ppm, 戊醛 4.44ppm, 丁酮 352.52ppm, 乙醇 1.47ppm, 丙醇 (正丙醇+异丙醇) 96.68ppm, 丁醇 (正丁醇+异丁醇+叔丁醇) 28.43ppm 作本实验检出限测定浓度, 计算结果如下表 3。所以本实验测定的二乙醚的检出限为 1.012ppm, 测定下限为 4.048ppm。乙醛的检出限为 1.649ppm, 测定下限为 6.596ppm。丙醛的检出限为 0.899ppm, 测定下限为 3.596ppm。异丁醛的检出限为 0.300, 测定下限为 1.200ppm。丁醛的检出限为 0.337ppm, 测定下限为 1.348ppm。丙酮的检出限为 28.964ppm, 测定下限为 115.856ppm。戊醛的检出限为 0.075ppm, 测定下限为 0.300ppm。丁酮的检出限为 24.918ppm, 测定下

限为 99.672ppm。乙醇的检出限为 0.487ppm，测定下限为 1.948ppm。丙醇（正丙醇+异丙醇）的检出限为 7.794ppm，测定下限为 31.176ppm。丁醇（正丁醇+异丁醇+叔丁醇）的检出限为 2.548ppm，测定下限为 10.192ppm。

表 3 检出限计算表

化合物名称	测定值 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	t 值	检出限 (ppm)
	1	2	3	4	5				
二乙醚	13.21	13.93	13.77	13.58	13.58	13.61	0.27	3.747	1.012
乙醛	14.68	14.86	14.78	15.58	15.58	15.10	0.44	3.747	1.649
丙醛	15.50	16.06	15.83	16.03	16.03	15.89	0.24	3.747	0.899
异丁醛	6.57	6.645	6.70	6.77	6.77	6.69	0.08	3.747	0.300
丁醛	9.61	9.84	9.79	9.79	9.79	9.77	0.09	3.747	0.337
丙酮	390.02	410.88	403.42	405.04	405.04	402.88	7.73	3.747	28.964
戊醛	4.41	4.44	4.46	4.46	4.46	4.44	0.02	3.747	0.075
丁酮	341.10	357.22	352.31	356.00	356.00	352.52	6.65	3.747	24.918
乙醇	1.42	1.39	1.33	1.61	1.61	1.47	0.13	3.747	0.487
正丙醇+异丙醇	93.31	97.50	96.18	98.21	98.21	96.68	2.08	3.747	7.794
正丁醇+异丁醇+叔丁醇	27.30	28.77	28.29	28.89	28.89	28.43	0.68	3.747	2.548

5.7.5 精密度

选择醇醚基芳烃中含氧化合物浓度不同的 0#、1#、2#和 3#，4 种样品，

5家实验室（华电电力科学研究院有限公司、清华大学、上海究矿能源科技研发有限公司、国家能源集团宁夏煤业有限责任公司、内蒙古久泰馨远新材料有限公司）分别对每种样品取5份平行样进行全过程分析，将每种样品的5次测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。各实验数据结果如下表4~表23：

表4 华电电力科学研究院有限公司的0#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	14.13	15.53	15.15	14.35	14.01	14.64	0.67	4.57
乙醛	15.07	16.04	15.30	15.76	16.16	15.67	0.47	3.01
丙醛	16.08	17.20	16.88	16.61	16.36	16.63	0.44	2.62
异丁醛	6.58	6.95	6.65	6.77	6.96	6.78	0.17	2.54
丁醛	9.90	10.45	10.42	10.15	10.12	10.21	0.23	2.23
丙酮	413.78	451.80	443.02	424.70	416.47	429.95	16.73	3.89
戊醛	4.46	4.54	4.54	4.50	4.48	4.50	0.03	0.72
丁酮	358.86	388.85	390.65	374.72	368.66	376.35	13.50	3.59
乙醇	1.50	1.86	1.45	1.90	1.92	1.73	0.23	13.38
正丙醇+异丙醇	97.89	106.74	109.13	104.20	102.66	104.13	4.27	4.10
正丁醇+异丁醇+叔丁醇	29.04	31.68	31.42	30.46	29.84	30.49	1.10	3.60

表5 清华大学的0#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	13.21	13.93	13.77	13.58	13.58	13.61	0.27	1.98
乙醛	14.68	14.86	14.78	15.58	15.58	15.10	0.44	2.95
丙醛	15.50	16.06	15.83	16.03	16.03	15.89	0.24	1.49
异丁醛	6.57	6.645	6.70	6.77	6.77	6.69	0.08	1.24
丁醛	9.61	9.84	9.79	9.79	9.79	9.77	0.09	0.91
丙酮	390.02	410.88	403.42	405.04	405.04	402.88	7.73	1.92
戊醛	4.41	4.44	4.46	4.46	4.46	4.44	0.02	0.52
丁酮	341.10	357.22	352.31	356.00	356.00	352.52	6.65	1.89
乙醇	1.42	1.39	1.33	1.61	1.61	1.47	0.13	8.78
正丙醇+异丙醇	93.31	97.50	96.18	98.21	98.21	96.68	2.08	2.13

正丁醇+ 异丁醇+ 叔丁醇	27.30	28.77	28.29	28.89	28.89	28.43	0.68	2.38
---------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	------

表 6 上海兖矿能源科技研发有限公司的 0#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	9.65	9.59	9.53	9.74	9.63	9.63	0.08	0.84
乙醛	10.40	10.35	10.49	10.38	10.28	10.38	0.07	0.72
丙醛	13.96	13.95	14.08	14.01	14.13	14.03	0.08	0.54
异丁醛	9.62	9.72	9.60	9.68	9.68	9.66	0.05	0.48
丁醛	6.38	6.50	6.35	6.34	6.21	6.36	0.10	1.62
丙酮	359.95	354.31	351.41	357.24	353.69	355.32	3.32	0.93
戊醛	2.36	2.12	2.13	2.13	2.06	2.16	0.12	5.36
丁酮	292.58	293.25	288.42	289.43	287.55	290.25	2.54	0.87
乙醇	292.58	293.25	288.42	289.43	287.55	290.25	2.54	0.87
丙醇	57.01	57.49	56.51	56.66	56.93	56.92	0.38	0.66
异丁醇+ 叔丁醇+ 仲丁醇	34.09	33.95	33.90	33.88	33.89	33.94	0.08	0.25
正丁醇	0.97	1.07	1.00	1.09	0.96	1.02	0.06	5.82

表 7 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司的 0#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
乙醛	12.13	12.48	12.73	12.34	12.20	12.38	0.24	1.93
丙醛	14.68	14.47	14.50	14.72	14.29	14.53	0.17	1.19
异丁醛	10.54	10.15	10.14	10.93	10.56	10.46	0.33	3.15
丁醛	4.48	4.26	4.37	4.41	4.05	4.31	0.17	3.93
甲醇	3.67	3.54	3.98	3.26	3.42	3.57	0.27	7.67
丙酮	360.53	363.93	365.27	366.49	368.12	364.87	2.88	0.79
丁酮	304.31	295.72	299.52	301.05	297.45	299.61	3.32	1.11
乙醇	2.54	2.25	2.83	2.77	2.80	2.64	0.25	9.36
丙醇	57.42	55.88	56.76	55.76	56.75	56.51	0.69	1.22
异丁醇+ 叔丁醇+ 仲丁醇	33.70	35.06	36.57	34.78	34.54	34.93	1.05	3.00
正丁醇	1.09	1.03	1.10	1.06	1.01	1.06	0.04	3.79

表 8 内蒙古久泰馨远新材料有限公司的 0#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	12.98	12.35	12.27	12.64	12.00	12.45	0.3	3.00
乙醛	14.29	14.36	15.26	14.83	14.69	14.69	0.39	2.66
丙醛	15.22	14.85	15.12	15.17	14.85	15.04	0.18	1.19
异丁醛	6.51	6.49	6.70	6.51	6.67	6.58	0.10	1.51
丁醛	9.47	9.17	9.28	9.45	9.24	9.32	0.13	1.42
丙酮	383.65	367.31	370.72	377.44	362.26	372.28	8.41	2.26
戊醛	4.40	4.32	4.35	4.41	4.37	4.37	0.04	0.86
丁酮	334.82	316.90	323.07	335.14	320.04	325.99	8.49	2.60
乙醇	1.29	1.27	1.74	1.72	1.45	1.49	0.23	15.30
正丙醇+异丙醇	90.93	84.61	87.57	92.15	87.14	88.48	3.05	3.44
正丁醇+异丁醇+叔丁醇	28.08	26.68	27.42	26.96	26.89	27.21	0.56	2.05

表 9 华电电力科学研究院有限公司的 1#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	15.79	16.38	15.28	16.19	15.56	15.84	0.45	2.83
乙醛	10.52	10.70	10.49	10.69	10.56	10.59	0.10	0.92
丙醛	11.62	11.86	11.35	11.91	11.56	11.66	0.23	1.96
异丁醛	9.42	9.61	9.18	9.84	9.53	9.51	0.24	2.54
丁醛	7.16	7.21	7.11	7.35	7.32	7.23	0.10	1.41
丙酮	460.02	476.64	448.75	476.77	461.11	464.66	12.02	2.59
戊醛	3.97	3.94	3.87	3.99	3.95	3.94	0.04	1.14
丁酮	405.96	422.78	392.97	432.87	414.26	413.77	15.33	3.70
乙醇	2.89	2.93	2.66	3.07	2.76	2.86	0.16	5.46
正丙醇+异丙醇	147.34	153.83	140.94	161.37	152.50	151.20	7.62	5.04
正丁醇+异丁醇+叔丁醇	8.55	8.92	8.21	9.24	8.75	8.73	0.39	4.44

表 10 清华大学的 1#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			

二乙醚	14.98	14.23	14.94	15.04	13.95	14.63	0.50	3.44
乙醛	10.30	10.16	10.52	10.50	9.87	10.27	0.27	2.62
丙醛	11.19	10.85	11.28	11.29	10.80	11.08	0.24	2.17
异丁醛	9.16	8.94	9.27	9.34	8.91	9.12	0.20	2.14
丁醛	7.21	6.74	7.00	7.00	6.69	6.93	0.21	3.09
丙酮	438.44	421.90	443.25	443.88	417.04	432.90	12.56	2.90
戊醛	3.92	3.85	3.91	3.91	3.84	3.89	0.04	0.97
丁酮	393.45	372.54	392.87	399.18	370.97	385.80	13.07	3.39
乙醇	2.56	2.46	2.62	2.82	2.41	2.58	0.16	6.27
正丙醇 +异丙醇	143.70	133.54	142.01	146.25	132.23	139.55	6.28	4.50
正丁醇 +异丁醇+叔 丁醇	8.18	7.71	8.27	8.41	7.75	8.06	0.32	3.93

表 11 上海究矿能源科技研发有限公司的 1#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	13.11	13.02	13.07	13.00	12.99	13.04	0.05	0.39
乙醛	9.16	9.15	9.30	9.08	9.11	9.16	0.08	0.92
丙醛	12.01	11.91	12.04	11.98	11.92	11.97	0.06	0.48
异丁醛	5.42	5.37	5.43	5.41	5.38	5.40	0.03	0.52
丁醛	3.95	4.17	4.22	3.96	4.25	4.11	0.14	3.47
丙酮	434.72	434.50	439.79	436.83	438.01	436.77	2.24	0.51
戊醛	1.69	1.67	1.66	1.65	1.65	1.66	0.02	1.03
丁酮	359.81	359.83	364.12	361.70	361.27	361.35	1.77	0.49
乙醇	5.63	5.89	5.93	5.74	5.99	5.84	0.15	2.54
丙醇	86.79	86.83	88.05	87.77	87.69	87.42	0.58	0.66
异丁醇+叔丁醇+仲丁醇	11.72	11.63	11.69	11.72	11.71	11.69	0.04	0.32
正丁醇	0.69	0.66	0.65	0.74	0.69	0.68	0.03	4.80

表 12 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司的 1#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
乙醛	16.14	16.76	16.77	16.60	16.07	16.47	0.34	2.07
丙醛	13.10	13.73	13.28	14.50	14.20	13.76	0.59	4.30

异丁醛	5.57	5.89	5.91	5.62	5.73	5.7	0.16	2.70
丁醛	3.76	4.02	3.92	3.82	3.82	3.87	0.10	2.63
丙酮	576.22	570.35	571.86	573.75	571.54	572.74	2.29	0.40
丁酮	458.07	454.65	454.98	463.14	451.41	456.45	4.42	0.97
乙醇	7.57	7.44	7.50	7.18	7.47	7.43	0.15	1.99
丙醇	113.77	114.78	114.15	112.20	113.42	113.66	0.96	0.85
异丁醇+ 叔丁醇+ 仲丁醇	15.21	14.80	15.00	15.02	15.20	15.05	0.17	1.12
正丁醇	0.57	0.51	0.60	0.66	0.53	0.57	0.06	0.56

表 13 内蒙古久泰馨远新材料有限公司的 1#样品精密度测试数据表

目标化合 物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对 标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	12.97	13.24	12.98	14.02	14.27	13.50	0.61	4.52
乙醛	9.47	9.50	9.49	9.91	9.83	9.64	0.21	2.19
丙醛	10.19	10.30	10.26	10.80	10.78	10.47	0.30	2.84
异丁醛	8.45	8.47	8.58	9.04	9.02	8.71	0.30	3.39
丁醛	6.39	6.44	6.60	7.01	6.91	6.67	0.28	4.19
丙酮	385.86	392.46	388.98	421.19	420.86	401.87	17.64	4.39
戊醛	3.74	3.76	3.77	3.88	3.86	3.80	0.06	1.63
丁酮	344.39	350.81	349.23	380.57	381.08	361.22	18.06	5.00
乙醇	2.15	2.34	2.59	2.33	2.41	2.36	0.16	6.77
正丙醇 +异丙 醇	121.81	125.99	124.57	137.90	138.17	129.69	7.76	5.99
正丁醇 +异丁 醇+叔 丁醇	6.91	7.10	7.09	7.91	7.96	7.39	0.50	6.79

表 14 华电电力科学研究院有限公司的 2#样品精密度测试数据表

目标化合 物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标 准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	14.79	14.85	15.09	16.02	15.50	15.25	0.51	3.37
乙醛	11.62	11.55	11.71	12.21	12.10	11.84	0.30	2.51
丙醛	11.48	11.49	11.59	12.13	11.91	11.72	0.29	2.48
异丁醛	8.61	8.67	8.79	9.03	8.91	8.80	0.17	1.97
丁醛	6.83	6.78	6.87	7.13	7.18	6.96	0.18	2.62

丙酮	473.73	473.15	479.62	514.51	498.21	487.84	18.04	3.70
戊醛	4.00	4.01	4.04	4.09	4.09	4.05	0.04	1.07
丁酮	399.44	400.46	405.33	431.66	421.13	411.60	14.18	3.45
乙醇	1.59	1.80	1.68	1.77	1.60	1.69	0.09	5.56
正丙醇+ 异丙醇	154.12	154.76	158.01	167.31	162.90	159.42	5.62	3.52
正丁醇+ 异丁醇+ 叔丁醇	9.37	9.39	9.50	10.36	10.07	9.74	0.45	4.62

表 15 清华大学的 2#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	14.50	13.79	13.46	14.25	13.71	13.94	0.42	3.05
乙醛	11.40	11.11	10.96	11.38	11.10	11.19	0.19	1.73
丙醛	11.24	10.94	10.79	11.36	10.89	11.04	0.24	2.19
异丁醛	8.52	8.37	8.16	8.50	8.23	8.36	0.16	1.92
丁醛	6.70	6.58	6.44	6.68	6.52	6.58	0.11	1.64
丙酮	461.51	442.93	432.33	459.10	441.85	447.54	12.39	2.77
戊醛	4.01	3.94	3.87	3.98	3.93	3.95	0.05	1.36
丁酮	388.29	376.99	360.24	387.64	368.24	376.28	12.20	3.24
乙醇	1.79	1.41	1.40	1.44	1.72	1.55	0.19	12.07
正丙醇+ 异丙醇	149.54	145.67	136.10	148.84	140.20	144.07	5.78	4.01
正丁醇+ 异丁醇+ 叔丁醇	9.06	8.68	8.33	9.02	8.52	8.72	0.32	3.63

表 16 上海宥矿能源科技研发有限公司的 2#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	14.12	14.11	14.02	13.94	13.99	14.04	0.08	0.55
乙醛	9.02	8.93	8.87	8.99	8.81	8.92	0.08	0.95
丙醛	11.84	11.74	11.64	11.74	11.86	11.76	0.09	0.76
异丁醛	4.62	4.58	4.59	4.62	4.60	4.60	0.02	0.37
丁醛	3.97	4.06	3.92	3.85	4.02	3.96	0.08	2.09
丙酮	450.90	450.90	452.37	450.28	449.15	450.72	1.17	0.26
戊醛	1.84	1.86	1.86	1.89	1.90	1.87	0.03	1.34
丁酮	354.65	355.19	355.50	354.45	353.13	354.58	0.92	0.26

乙醇	4.10	4.17	4.03	4.14	4.08	4.10	0.05	1.31
丙醇	91.25	91.28	91.70	91.44	90.75	91.28	0.35	0.38
异丁醇+ 叔丁醇+ 仲丁醇	12.57	12.48	12.51	12.48	12.55	12.52	0.04	0.33
正丁醇	0.65	0.67	0.66	0.67	0.66	0.66	0.01	1.29

表 17 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司的 2#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
乙醛	17.98	17.71	17.61	17.13	18.23	17.73	0.41	2.34
丙醛	15.41	15.61	15.62	15.42	15.92	15.59	0.21	1.33
异丁醛	3.56	3.36	3.36	3.62	3.88	3.56	0.22	6.14
丁醛	4.07	3.67	3.67	3.87	3.70	3.80	0.17	4.53
丙酮	581.65	580.51	580.51	585.68	584.36	582.54	2.36	0.40
丁酮	444.23	446.47	446.47	441.32	448.95	445.49	2.87	0.64
乙醇	3.17	3.67	3.46	3.47	3.76	3.50	0.23	6.53
丙醇	120.32	121.17	120.15	120.63	120.53	120.56	0.39	0.32
异丁醇+ 叔丁醇+ 仲丁醇	29.03	27.89	27.89	28.42	28.95	28.43	0.55	1.93
正丁醇	3.32	3.42	3.42	3.30	3.35	3.36	0.06	1.68

表 18 内蒙古久泰馨远新材料有限公司的 2#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	12.49	11.86	11.80	12.19	11.73	12.01	0.32	2.64
乙醛	10.27	9.94	10.10	9.95	9.80	10.01	0.18	1.77
丙醛	10.28	9.94	9.90	10.14	9.91	10.04	0.17	1.69
异丁醛	7.93	7.77	7.68	7.94	7.81	7.83	0.11	1.45
丁醛	6.28	6.14	6.13	6.28	6.18	6.20	0.08	1.21
丙酮	406.28	388.69	384.95	401.72	388.88	394.10	9.31	2.36
戊醛	3.83	3.79	3.77	3.87	3.82	3.82	0.04	1.00
丁酮	342.32	327.38	322.94	347.18	334.17	334.80	10.07	3.01
乙醇	1.24	1.20	1.56	1.20	1.16	1.27	0.16	12.80
正丙醇 +异丙醇	128.66	121.96	119.99	132.98	126.89	126.10	5.22	4.14
正丁醇	7.83	7.42	7.28	7.94	7.58	7.61	0.27	3.60

+异丁醇+叔丁醇								
----------	--	--	--	--	--	--	--	--

表 19 华电电力科学研究院有限公司的 3#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	13.77	13.66	13.79	13.64	13.63	13.70	0.07	0.53
乙醛	8.66	8.86	8.81	8.81	8.87	8.80	0.09	0.97
丙醛	9.80	9.85	9.93	9.84	9.82	9.85	0.05	0.48
异丁醛	9.49	9.51	9.63	9.52	9.55	9.54	0.05	0.55
丁醛	6.44	6.45	6.74	6.65	6.42	6.54	0.15	2.24
丙酮	429.28	432.36	437.05	429.37	433.24	432.26	3.21	0.74
戊醛	3.92	3.88	3.90	3.88	3.90	3.90	0.02	0.41
丁酮	428.80	426.44	436.81	427.53	428.54	429.63	4.12	0.96
乙醇	0.97	1.31	1.09	1.10	1.07	1.11	0.12	10.93
正丙醇+异丙醇	176.84	174.37	179.82	174.35	175.90	176.26	2.25	1.28
正丁醇+异丁醇+叔丁醇	8.79	8.79	9.01	8.74	8.81	8.83	0.10	1.19

表 20 清华大学的 3#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	13.17	13.62	13.22	12.31	12.97	13.06	0.48	3.66
乙醛	8.56	8.68	8.65	8.38	8.67	8.59	0.12	1.45
丙醛	9.60	9.86	9.67	9.34	9.57	9.61	0.19	1.93
异丁醛	9.25	9.56	9.35	9.01	9.35	9.30	0.20	2.15
丁醛	6.30	6.76	6.53	6.32	6.56	6.49	0.19	2.95
丙酮	413.12	432.10	417.28	397.00	416.17	415.13	12.51	3.01
戊醛	3.88	3.95	3.87	3.77	3.86	3.87	0.06	1.65
丁酮	409.40	435.81	416.57	388.84	415.72	413.27	16.86	4.08
乙醇	0.97	1.48	1.09	1.40	1.30	1.25	0.21	17.06
正丙醇+异丙醇	167.97	180.47	170.81	155.16	170.07	168.90	9.06	5.37
正丁醇+异丁醇+叔丁醇	8.33	8.94	8.46	7.97	8.57	8.45	0.35	4.16

表 21 上海兖矿能源科技研发有限公司的 3#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	11.82	11.72	11.77	11.82	11.76	11.78	0.04	0.36
乙醛	9.27	9.12	9.20	9.16	9.22	9.19	0.06	0.61
丙醛	10.78	10.83	10.70	10.87	10.78	10.79	0.06	0.60
异丁醛	5.90	6.03	6.00	6.05	5.86	5.97	0.08	1.39
丁醛	4.11	4.05	4.17	4.12	4.13	4.11	0.04	1.06
丙酮	451.13	449.00	447.61	450.39	446.32	448.89	1.97	0.44
戊醛	1.89	1.84	1.89	1.89	1.86	1.87	0.02	1.18
丁酮	424.09	424.79	427.04	428.22	423.50	425.53	2.02	0.47
乙醇	4.56	4.57	4.53	4.68	4.64	4.59	0.06	1.33
丙醇	116.48	114.25	115.12	115.02	114.21	115.01	0.92	0.80
异丁醇+叔丁醇+仲丁醇	13.69	13.37	13.44	13.42	13.47	13.48	0.12	0.90
正丁醇	0.69	0.74	0.68	0.73	0.72	0.71	0.02	3.33

表 22 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司的 3#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
乙醛	15.98	15.11	15.11	15.13	15.63	15.39	0.40	2.57
丙醛	11.01	10.61	10.61	10.46	10.92	10.72	0.23	2.15
异丁醛	3.5	3.36	3.36	4.02	3.88	3.64	0.30	8.36
丁醛	4.07	3.67	3.67	3.87	3.70	3.80	0.17	4.53
丙酮	581.65	580.51	580.51	585.68	587.36	583.14	3.17	0.54
丁酮	444.23	446.47	446.47	441.30	448.95	445.48	2.87	0.65
乙醇	3.17	3.67	3.46	3.47	3.76	3.50	0.23	6.53
丙醇	121.30	120.10	120.11	121.64	120.54	120.74	0.70	0.58
异丁醇+叔丁醇+仲丁醇	19.43	17.89	17.89	18.42	18.95	18.51	0.67	3.64
正丁醇	3.32	3.42	3.42	3.30	3.35	3.36	0.06	1.68

表 23 内蒙古久泰馨远新材料有限公司的 3#样品精密度测试数据表

目标化合物名称	测定结果 (ppm)					平均值 (ppm)	标准偏差 (ppm)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5			
二乙醚	11.81	11.10	11.61	11.41	11.54	11.49	0.26	2.27

乙醛	8.18	7.94	8.05	7.94	8.04	8.03	0.10	1.23
丙醛	8.98	8.77	8.98	8.87	8.86	8.89	0.09	1.03
异丁醛	8.66	8.55	8.77	8.61	8.66	8.65	0.08	0.95
丁醛	6.00	5.92	6.04	5.93	5.96	5.97	0.05	0.83
丙酮	373.49	358.77	376.53	366.82	369.84	369.09	6.84	1.85
戊醛	3.73	3.69	3.75	3.71	3.70	3.71	0.02	0.64
丁酮	367.94	355.98	372.92	361.91	363.44	364.44	6.38	1.75
乙醇	0.88	0.93	0.88	1.30	0.96	0.99	0.18	17.80
正丙醇+ 异丙醇	147.41	142.21	149.54	144.28	144.35	145.56	2.90	1.99
正丁醇+ 异丁醇+ 叔丁醇	7.35	7.06	7.45	7.24	7.25	7.27	0.15	2.01

5.8 计算结果

5.8.1 目标化合物定性

根据样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间,对目标化合物进行定性。

5.8.2 定量结果计算

按照下式计算试样中含氧化合物含量:

$$X_i = \frac{A_i}{A_s} \times C_s$$

X_i ——试样中的含氧化合物*i*的含量, % (m/m);

A_i ——试样中的含氧化合物*i*的峰面积;

A_s ——标准样品种的含氧化合物*i*的峰面积;

C_s ——标准样品中的含氧化合物*i*的含量, % (m/m)。

5.8.3 结果表示

结果保留至小数点后 2 位。

5.9 质量控制和质量保证

5.9.1 空白分析

(1) 实验室空白

要求实验室空白分析结果中,所有待测目标化合物浓度均应低于方法检出限。

当发现空白中某个或者某些目标化合物组分测定浓度高于方法检出限时,应检查所有可能对实验室空白产生影响的环节,如所用标准样品、玻璃器具和色谱柱的残留物、至实验室空白检验分析合格后,才能继续进行样品分析。

(2) 全程序空白

如全程序空白中目标化合物高于检出限时,不能从样品结果中扣除空白值。应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节,仔细查找干扰源。如果确实发现采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰,需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。

5.9.2 平行样品的测定

虽然每个样品均采集平行双样,一般每 10 个样品或每批次(少于 10 个样品/批)分析一个平行样,平行样品相对偏差在 30%以内。

注:鉴于挥发性有机物的特殊性,不作室内平行分析,每个样品瓶中的样品只允许分析一次。

5.9.3 校准

(1) 初始校准

在初次使用仪器,或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。即建立标准曲线。

(2) 连续校准

连续校准用某个浓度的标准样品(推荐用初始校准曲线的中间浓度点或次高浓度点)按样品测定完全相同的仪器分析条件进行定量测定,如果偏差在允许范围内,则初始校准曲线可沿用。其目的是评价仪器的灵敏度和线性。

(3) 连续校准的频率

每 20 个样品或每批次 (少于 20 个样品/批) 分析 1 次连续校准验证标准。如果连续校准验证标准符合校准曲线的允许标准, 其测定结果与实际浓度值相对标准偏差应小于等于 20%; 方可继续分析样品。如果连续几次均不能达到允许标准, 需重新绘制标准曲线。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

有五家单位参加了方法验证工作, 具体参加人员名单、仪器如下表:

参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
黄晓凡	男	41	正高级工程师	化工	2008	华电电力科学研究院有限公司
汤效平	女	46	正高级工程师	化工	2008	华电电力科学研究院有限公司
崔超婕	女	37	助理研究员	化工	2018	清华大学
汪剑	男	30	工程师	化工	2014	清华大学
梁晟	男	39	助理工程师	工艺分析与检验	2008	国家能源集团宁夏煤业有限责任公司
陈昂骏	男	33	工程师	工业催化	2015	上海宥矿能源科技研发有限公司
崔宇	男	40	高级工程师	化工	2012	内蒙古久泰馨远新材料有限公司

参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	安捷伦 7890B	良好	华电电力科学研究院有限公司
气相色谱仪	岛津 GC2010	较好	国家能源集团宁夏煤业有限责任公司
气相色谱仪	安捷伦 7890B	良好	清华大学

气相色谱仪	安捷伦 8890	良好	上海宥矿能源科技研发有限公司
气相色谱仪	安捷伦 7890B	良好	内蒙古久泰馨远新材料有限公司

6.1.2 方法验证方案

作为标准分析方法，必须要经过“方法验证”方能认可。而验证的程序一般应包括：验证方案设计、规定出相对规范化的验证程序、选定分析方法、建立质量检验要求、选定分析人员和分析单位、样品的统一制备，分发保存、数据记录、处理、最后报告结果。

具体验证方案如下：

(1) 方法检出限：连续分析5个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差S。用公式： $MDL=S \times t(n-1, 0.99)$ (连续分析5个样品，在99%的置信区间内， $t(4,0.99)=3.747$) 进行计算。其中 $t(n-1, 0.99)$ 为置信度99%、自由度为n-1时的t值；n为重复分析的样品数。此时检出限 $MDL=S \times 3.747$ 。

(2) 方法测定下限：参照HJ 168，以4倍的方法检出限作为本方法目标化合物的测定下限。

(3) 方法精密度：选择醇醚基芳烃中含氧化合物浓度不同的0#、1#、2#和3#4种样品，5家实验室分别对每种样品取5份平行样进行全过程分析，将每种样品的5次测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

6.2 方法验证过程

验证方案设计（规定出相对规范化的验证程序）；选定分析方法；建立质量检验要求；选定分析人员和分析单位；样品的统一制备，分发保存；数据记录、处理；最后报告结果。

6.3 方法验证数据的取舍

(1) 检出限：各家实验室对编制组选取的浓度作为检出限测定浓度表现的差异较大，基本优于编制组选取的浓度，考虑到实验室间差异，检出限选取六家实验室测定的结果中的最大值。

(2) 测定下限：以本方法确定的4倍检出限为目标物的测定下限。

(3) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(4) 方法精密度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 参考文献

[1]ASTM D5599-22 Standard Test Method for Determination of Oxygenates in Gasoline by Gas Chromatography and Oxygen Selective Flame Ionization Detection.

[2]ASTM D7423-23 Standard Test Method for Determination of Oxygenates in C2, C3, C4, and C5 Hydrocarbon Matrices by Gas Chromatography and Flame Ionization Detection.

[3]GB/T 28768-2012, 车用汽油烃类组成和含氧化合物的测定多维气相色谱法[S].

[4]GB/T 12701-2014, 工业用乙烯、丙烯中微量含氧化合物的测定气相色谱法[S].

[5]GB/T 33649-2017, 车用汽油中含氧化合物和苯胺类化合物的测定气相色谱法[S].

[6]GB/T 12688.10-2020, 工业用苯乙烯试验方法 第10部分：含氧化合物的测定 气相色谱法[S].

- [7]NB/SH/T 0663, 汽油中醇类和醚类化合物的测定 气相色谱法[S].
- [8]NB/T 10518-2021, 甲醇制烯烃(MTO)水中十七种含氧化合物的测定气相色谱法[S].
- [9]杨正兴,王晓莉,鲁卫平等.液化气中微量含氧化合物的测定[J].分析仪器,2013(06):25-28.
- [10]王朝,王福江.GC-OFID 法测定汽油中含氧化合物的测量不确定度评定[J].石油库与加油站,2017,26(06):29-33+14.
- [11]李春,彭树红,端裕树等.气相色谱测定石脑油中的微量含氧化合物[J].环境化学,2015,34(10):1973-1974.
- [12]李长秀.气相色谱法测定车用汽油中含氧化合物和苯胺类化合物[J].色谱,2017,35(05):551-557.
- [13]张莹莹.石脑油中含氧化合物的测定[J].中国石油石化,2017(08):88-90.
- [14]田文卿,李继文,王川.固相萃取-气相色谱法测定甲醇制烯烃副产汽油及甲醇制汽油产物中的含氧化合物[J].色谱,2017,35(11):1204-1209.
- [15]盖青青,刘聪云,邢爱华等.气相色谱法测定煤制低碳烯烃水中的含氧化合物[J].分析仪器,2018(03):64-71.
- [16]郭玉萍,李博.气相色谱法测定汽油中含氧化合物与苯[J].中国无机分析化学,2018,8(05):18-22.
- [17]朱静.气相色谱法测定煤基费-托合成混醇中的含氧化合物[J].检验检疫学刊,2019,29(05):12-15+28.
- [18]李森,孙磊丽,褚津维等.同时测定丙烯中烃类杂质、微量 CO、CO₂ 以及含氧化合物的方法研究[J].广东化工,2020,47(15):170-172.

- [19]闫建康.二维气相色谱技术在汽油含氧化合物和苯分析中的应用[J].石油与天然气化工,2020,49(06):101-105.
- [20]雷小丽.气相色谱法测定未反应 C4 组分中的微量含氧化合物[J].广东化工,2021,48(21):164-166.
- [21]徐星辰,周晓哲,李强等.中心切割气相色谱法测定汽油中的含氧化合物[J].山东化工,2023,52(14):152-157.
- [22]盖青青,武鹏,石玉林等.气相色谱法测定费托合成水相产物中的低碳醇、醛、酮化合物[J].色谱,2015,33(01):90-95.
- [23]王云玉,李丹,郑建国等.全二维气相色谱/飞行时间质谱测定汽油中的 14 种微量含氧化合物[J].现代测量与实验室管理,2014,22(02):12-14.
- [24]顾晟燊,殷强锋,顾嘉辉等.气相色谱法测定费托合成油中的含氧化合物[J].现代化工,2016,36(07):197-200.
- [25]李金林,郭珊珊,赵丽丽.费-托合成水相产物中含氧有机化合物的气相色谱分析[J].中南民族大学学报(自然科学版),2009,28(02):1-4.
- [26]王丽君,程仲芊,齐邦峰.中红外光谱法测定汽油中含氧化物含量[J].当代化工,2005(05):75-77.
- [27]张晓彤,姚岳,石丽华等.红外光谱法用于单组分含氧化合物的定量分析研究[J].计算机与应用化学,2016,33(02):134-138.