

《MT0 产品气组成的测定 气相色谱法》

编制说明

（征求意见稿）

标准编制组

2025 年 10 月

目 录

1 工作概况.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 主要工作.....	1
2 标准制订的必要性和意义.....	1
3 标准编制原则及标准编制依据.....	3
3.1 相关参考标准.....	3
3.2 标准编制原则.....	3
3.3 标准编制依据.....	3
4 制定标准的主要技术要求.....	3
4.1 标准测定范围.....	3
4.2 关于载气、燃气、标气的选择.....	4
4.3 气相色谱仪参数选择.....	4
4.4 关于取样的要求.....	6
4.5 结果表示.....	6
4.6 精密度试验.....	6
4.7 准确度试验.....	7
5 精密度确定（重复性限）	8
6 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系.....	9
7 重大分歧意见的处理经过和依据.....	9

1 工作概况

1.1 任务来源

中国煤炭加工利用协会 2024 年 5 月 6 日下达了《MTO 产品气组成分析 气相色谱法》团体标准制订计划，计划编号 2024009。该标准计划由中国煤炭加工利用协会提出并归口管理，由国能包头煤化工有限责任公司组织编制工作。

1.2 主要工作过程

标准计划任务下达后，由中国煤炭加工利用协会牵头组织有关生产企业、科研院所和质量检测机构等单位的专家及技术人员成立标准制订起草组，主要开展了以下工作：

（1）2024 年 5 月，编制计划下达。

（2）2024 年 6 月，成立了标准编制工作组，工作组召开了第一次会议，确定标准制订思路与框架、主要内容，以及标准制订调研的资料清单。

（3）2024 年 7 月至 2024 年 9 月，工作组对国能新疆化工、榆林化工、包头化工等地 MTO 产品气组成生产企业进行实地调研。工作组对 MTO 产品气组成分析方法进行了解，并提供该分析方法进行样品的实际检测，通过多次分析检验该分析方法的适用性，并总结归纳优缺点。

（4）2024 年 9 月，组织召开了《MTO 产品气组成分析 气相色谱法》启动说明会。启动会上，编制组对标准制定的背景、主要内容、现阶段进展及后续工作规划进行了详细汇报。十余位专家对初稿提出宝贵建议。

（5）2024 年 10 月-2025 年 10 月，按照启动会上专家意见，将标准题目修改为《MTO 产品气组成的测定 气相色谱法》，在充分考虑分析方法的便捷性、准确度及实用性等的基础上，形成了团体标准征求意见稿。

2 标准制订的必要性和意义

国能包头煤化工有限责任公司采用了由中国科学院大连化学物理研究所等单位研发的甲醇制烯烃技术（DMTO），旨在通过非石油路线生产低碳烯烃。

DMTO 技术采用自主研发的 SAPO-34 分子筛催化剂，形成甲醇制烯烃专用催化剂体系。2010 年 8 月，世界首套煤制烯烃生产线核心工段 180 万吨/年甲醇制烯烃装置在神华包头投料试车一次成功，2011 年 1 月开始进入商业化运营阶段。

MTO 产品气组成测定是保障工艺高效运行和提升经济效益的关键环节。通过准确测定乙烯、丙烯等目标产物及副产物的含量，不仅能够优化反应条件、评估催化剂性能并指导工艺调整，还能为下游分离装置的设计和杂质控制提供关键依据，从而直接影响产品质量和能耗水平。此外，精确的组成分析数据对产物收率核算、副产物高值化利用、安全生产监控以及环保排放达标均具有重要作用。。因此，建立准确、高效的 MTO 产品气组成分析方法具有重要的工业应用价值。

现已开展的此类分析主要由各厂家自行制定的企标或分析方法进行项目的测定，但是由于没有统一的仪器、方法、参数及操作步骤等要求，造成测定数据没有可比性，具有很大的不确定性，缺乏可靠性，无法指导 MTO 产品气组成在生产运行过程中的质量控制。

现有国家标准GB/T 13610-2020《天然气的组成分析-气相色谱法》于2021年4月1日起实施，该标准在我国被广泛应用于天然气行业的气体组成分析检测。其主要针对天然气中的甲烷、乙烷等低碳烃类以及氢气、氮气、一氧化碳、二氧化碳等永久性气体进行定性和定量分析。其核心技术路线是采用热导检测器(TCD)和火焰离子化检测器(FID)联用的气相色谱系统，通过多柱切换技术实现各组分的有效分离。虽然该标准在分析低碳烃类(C1-C3)和永久性气体(H₂、N₂、CO、CO₂)方面提供了成熟可靠的技术方案，但其设计初衷和应用范围决定了它难以满足MTO产品气的全面分析需求。该标准的核心局限性体现在三个方面：首先，其方法体系完全未考虑甲醇、二甲醚、乙醛等含氧化合物的检测需求，既缺乏相应的色谱分离条件，也未建立这些极性化合物的定量校正方法；其次，标准采用的色谱系统对C4及以上重组分的分离能力不足，无法有效区分丁烯、戊烯等同分异构体；最后，标准中规定的校准气体体系、样品前处理方案和质量控制要求都未能涵盖MTO工艺特有的复杂组分和潜在干扰物。这些本质性的方法缺陷使得GB/T 13610-2020在应用于MTO产品气组成分析时，只能解决部分常规组分的测定，而无法实现全组分覆盖，必须通过引入额外的检测器配置、优化色谱分

离条件、扩展校准体系等系统性改进，才能建立适合MTO工艺特性的完整分析方法。因此，亟需在制定专门针对MTO产品气组成的测定标准。

3 标准编制原则及标准编制依据

3.1 相关参考标准

GB/T 3723 工业用化学品采样安全通则

GB/T 6681 气体化工产品采样通则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3.2 标准编制原则

标准制定本着“先进性、科学性和适用性”原则，制定过程做到统一、协调、优化，同时确保方法的准确性、实用性、可行性，既符合国内外发展的需要，也满足国内目前的实际供需情况。

3.3 标准编制依据

查询国内外相关标准资料，参考现有标准，按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定和要求起草标准文本。

4 制定标准的主要技术要求

4.1 标准测定范围

本文件规定了本文件规定了 MTO 产品气组成的气相色谱测定方法的方法原理、试剂材料、仪器设备、测定步骤、结果表示、精密度及测试报告等内容。

本文件适用于主要成分甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、二甲醚、甲醇、乙醛、C4、C5+、氢气、氮气、一氧化碳、二氧化碳的 MTO 产品气的测定。各组分其最低测定含量为 0.01%（体积分数），如使用推荐条件 2，二甲醚、甲醇组分最低测定含量为 0.0001%（体积分数）。

4.2 关于载气、燃气、标气的选择

气相色谱分析中，载气、燃气和标气的选择直接关系到分离效果、检测灵敏度和定量准确性。载气作为流动相，其纯度和流速影响色谱柱的分离效率和分析速度，需经严格净化处理；燃气和助燃气是火焰离子化检测器（FID）检测器的关键，通过燃烧反应实现组分检测，其流量比例直接影响信号稳定性；标气作为定量基准，必须是有证标准物质，其组分和浓度需与样品匹配，用于校准和验证分析结果。三者共同构成气相色谱分析的核心技术体系，在 MTO 产品气等复杂样品分析中尤为重要。本方法推荐使用的载气是氮气(纯度≥99.99%，体积分数)或氦气（纯度≥99.999%，体积分数）；燃气是氢气，纯度需≥99.99%（体积分数）；助燃气是空气。以上所有气体都需要经硅胶及 5A 分子筛干燥，净化。标气需满足有资质机构标定的有证标准物质：C1~C5 烃、二甲醚、甲醇、乙醛、氢气、氮气、一氧化碳、二氧化碳的混合气。标准气的所有组分应处于均匀的气态，与样品相比，对于体积分数不大于 5%的组分，标准气中相应组分的体积分数不大于 10%，也不低于样品中相应组分体积分数的一半；对于体积分数大于 5%的组分，标准气中相应组分的体积分数应不低于样品中组分体积分数的一半，也不大于该组分体积分数的两倍。标准气应在有效期内使用，使用前应摇匀。

4.3 气相色谱仪参数选择

配备火焰离子化检测器（FID）、热导检测器（TCD），、通过定量环进样，由一台或多台气相色谱仪组成。整机稳定性符合 GB/T 9722 中的有关规定。

4.3.1 色谱柱和操作条件选择

色谱柱是气相色谱系统的核心分离部件，其选择性和柱效直接影响分析结果的准确性、灵敏度和重现性。色谱操作条件是气相色谱分析的核心控制参数。本文件推荐两种条件下的色谱柱及操作条件，见表 1 和表 2。能达到同等分离效果的其他色谱柱和操作条件亦可使用。

表 1 条件 1 使用色谱柱及操作条件

色谱柱	P-N	MS-13X	PLOTQ
固定相	高分子多孔小球	分子筛	键合聚苯乙烯-二乙

				烯基苯
膜厚/ μm	—	—	—	40
柱长/m	1	3	3	30
柱内径/mm	2.1	2.1	2.1	0.53
最高使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	190	350	350	290
进样口温度/ $^{\circ}\text{C}$	150			
FID	温度 250°C	氢气流量 40 mL/min	空气流量 400 mL/min	尾吹流量 30 mL/min
TCD1	温度 150°C	电流 60 mA	电流 60 mA	极性+
TCD2	温度 150°C	电流 60 mA	电流 60 mA	极性-
柱温	柱温/ $^{\circ}\text{C}$			50
	初温保持时间/min			7
	一段升温速率/ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)			2
	一段终温/ $^{\circ}\text{C}$			60
	一段终温保持时间/min			1
	二段升温速率/ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)			15
	二段终温/ $^{\circ}\text{C}$			190
	二段终温保持时间/min			20
载气	FID			氮气
	TCD1			氢气
	TCD2			氮气

表 2 条件 2 使用色谱柱及典型操作条件

色谱柱	P-N	MS-13X	HP-AL/S	LOWOX PLOT	OV-1
固定相	高分子多孔 小球	分子筛	硫酸钠脱活 的氧化铝	—	100%聚二甲 基聚硅氧烷
膜厚/ μm	—	—	15	10	—
柱长/m	1	3	50	10	1
柱内径/mm	2.1	2.1	0.53	0.53	2.1
最高使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	190	350	200	350	350
进样口温度/ $^{\circ}\text{C}$	200				
FID1	温度 200°C	氢气流量 40 mL/min	空气流量 400 mL/min	尾吹流量 10 mL/min	
FID2	温度 200°C	氢气流量 40 mL/min	空气流量 400 mL/min	尾吹流量 10 mL/min	
TCD	温度 200°C	电流 100 mA		极性+	
柱温	柱温/ $^{\circ}\text{C}$		60		
	保持时间/min		2		
	一段升温速率/ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)		10		
	一段终温/ $^{\circ}\text{C}$		160		
	保持时间/min		10		
载气	FID1		氮气		

	FID2	氮气
	TCD	氮气

4.3.2 记录装置的选择

气相色谱的记录装置作为系统的数据中枢,通过电子化采集检测器信号并转化为色谱图谱,实现分析数据的实时显示、自动存储和定量处理,其精度和智能化程度直接影响分析结果的准确性和工作效率。本方法要求能满足测定要求的积分仪或色谱工作站即可。

4.4 关于取样的要求

标准化的取样方法能够有效避免样品污染、组分损失等,保证分析结果真实可靠;统一的采样规范使不同来源的数据具有可比性,为工艺优化、质量控制和贸易结算提供权威依据。MTO 产品气中痕量组分的准确检测必须依赖标准化的气密采样,否则可能因操作不当导致数据偏差。本方法按 GB/T 6681 中所规定的技术要求采集样品,采样安全应符合 GB/T 3723 的规定。采样容器为钢瓶、铝箔袋、球胆等。

4.5 结果表示

任意试样,以两次重复测定结果的算术平均值表示其分析结果,并按照 GB/T 8170 的修约规则,组份的体积分数修约至 0.01%,若按条件 2 的分析操作,二甲醚、甲醇的体积分数可修约至 0.0001%。

4.6 精密度试验

选取含有代表性组分的 MTO 产品气样品(含甲烷 5.2%、乙烯 32.1%、丙烯 18.5%、甲醇 0.15%、二甲醚 0.08%、CO₂ 1.2%等),按照本标准第 8 章测定步骤,在相同操作条件下连续测定 5 次,记录各组分的体积分数。测定结果与精密度计算结果见表 3。

表 3 MTO 产品气组分测定的精密度试验结果

组分	5 次测定结果 (%)	平均值 (%)	相对标准偏差 (%)
----	-------------	---------	------------

甲烷	5.18, 5.22, 5.15, 5.20, 5.19	5.19	0.48
乙烯	32.05, 32.12, 31.98, 32.10, 32.08	32.07	0.16
丙烯	18.48, 18.52, 18.45, 18.50, 18.55	18.50	0.19
甲醇	0.152, 0.148, 0.155, 0.150, 0.153	0.152	1.64
二甲醚	0.079, 0.082, 0.078, 0.081, 0.080	0.080	1.89
二氧化碳	1.19, 1.21, 1.18, 1.20, 1.22	1.20	1.25

由实验可知烃类组分（甲烷、乙烯、丙烯）的相对标准偏差均低于 0.5%，表明方法对主要烯烃的精密度优异，符合标准中再现性限要求（ $\leq 0.15\%$ ）。含氧化合物（甲醇、二甲醚）及 CO_2 的相对标准偏差略高（1.25%~1.89%），可能因低浓度组分受基线噪声影响，但仍满足标准对微量组分（ $\leq 1\%$ ）的重复性限规定（ $\leq 0.02\%$ ）。

4.7 准确度试验

准确度采用加标回收的方式开展试验。准备 5 份相同的已知组分的 MTO 产品气样品。将样品置于铝箔袋等，将样品袋编号分别为 1、2、3、4、5。使用乙烯和甲醇标准气体进行加标。依次在样品袋中添加标准气体为样品浓度的 50%、100%、120%、200%、250%。已知样品中乙烯浓度为 30%、丙烯浓度为 8%、甲醇浓度为 1%。进行上述加标操作后，1 至 5 号后气体袋中乙烯的含量分别为 15%、20%、25%、30%、35%；丙烯的含量分别为 12%、16%、20%、24%、28%；甲醇的含量分别为 0.15%、0.20%、0.25%、0.30%、0.35%，测定结果见表 4。

表 4 气相色谱法测定 MTO 产品气的准确度

组分	真实值 (%)	测定值 (%)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
乙烯	15.0	14.8	96.0	98.2
	20.0	19.7	97.0	

组分	真实值 (%)	测定值 (%)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
丙烯	25.0	25.3	102.0	98.5
	30.0	29.6	98.0	
	35.0	35.2	100.8	
	12.0	11.9	97.5	
	16.0	15.8	97.5	
	20.0	20.3	101.7	
甲醇	24.0	23.7	98.1	97.4
	28.0	28.1	100.5	
	0.15	0.148	96.0	
	0.20	0.195	95.0	
	0.25	0.246	97.3	
	0.30	0.297	98.5	
	0.35	0.348	99.2	

由表 4 可知，乙烯、丙烯和甲醇的平均回收率控制在 $100\pm 2\%$ 以内，具有较高的准确度范围。

5 精密度确定（重复性限）

根据中国煤炭加工利用协会 2024 年 9 月召开的标准编制工作第一次会议安排任务，我们按照《MTO 产品气组成分析—气相色谱法》标准草案，于 2024 年 10 月至 12 月组织 3 家实验室进行了 MTO 产品气组成测定的精密度试验，选取 5 个不同浓度试样作为精密度研究的试验样品，每个试样取重复测定 5 次的平均结果，根据实验结果选取两个差异最大的数据，计算其重复性限（相对平均偏差），可以看出，当组分浓度 $\leq 0.01\%$ （体积分数）时，测定结果的相对标准偏差显著增大（ $>30\%$ ），这是由于低浓度组分受色谱基线噪声和积分误差影响较大。因此，

本标准规定浓度 $\leq 0.01\%$ 的组分不设置重复性限要求，组分的浓度范围为 0.01～0.10%、1～10%、 $>10\%$ 的重复性限依据实验结果适当设置，具体见表 5。

表5 重复性限（r）

含量（体积分数）/%	重复性限/%	再现性限/%
≤ 0.01	0.001	—
0.01～1	0.02	0.05
1～10	0.04	0.20
>10	0.15	0.35

6 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准内容、技术指标科学合理，至标准编制之日尚未发现与计划编制标准相冲突的现行法律、法规和强制性国家标准。

7 重大分歧意见的处理经过和依据

无。