

《2,6-二甲基萘纯度及烃类杂质的测定
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2月21日

《2,6-二甲基萘纯度及烃类杂质的测定 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，由中国天然气股份有限公司石油化工研究院牵头制定。计划任务下达为中国化工学会化会字【2022】第59号文件，项目计划号：T/CIESC 99-2022。

（二）标准制定的目的和意义

立项目的：基于气相色谱仪建立2,6-二甲基萘纯度及烃类杂质的测定方法。

立项意义和必要性：2,6-二甲基萘（2,6-DMN）是一种具有高附加值的双环芳烃分子，其氧化产物2,6-萘二甲酸（2,6-NDA）与乙二醇缩聚可得到高性能聚酯材料聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯（PEN）。PEN具有直链聚合物的特性，同时兼具优异的机械性能、耐热性能、化学稳定性、模量和尺寸稳定性，且各项性能均优于目前普遍使用的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），在纤维、包装材料、膜材料、工程塑料等关键技术领域具有广阔的应用前景。

根据《战略性新兴产业分类（2018）》文件，PEN属于3.3中先进石化化工新材料中工程塑料制造、高性能树脂制造的重要组成部分。而2,6-DMN作为合成PEN的必备前端单体，直接决定着PEN的发展及市场规模。国内多家国营及私营企业大力开发2,6-DMN生产技术，并初现成效，形成了化学合成路线及直接提取两类技术路线，其产品已在行业市场内交易和流通。作为化工产品的2,6-二甲基萘目前缺失纯度和主要杂质评价方法，而2,6-DMN的纯度和杂质也直接影响后续2,6-NDA的生产，还可能直接影响后续PEN的加工过程及产品性能。

目前看来，2,6-DMN中主要的杂质类型为萘类异构体，其含量的多少主要取决于生产工艺的差异。其中2,7-二甲基萘杂质含量高，但因其与2,6-DMN性质极为相似，测试过程易受到2,6-DMN基质的干扰，分析方法难度大，行业内暂未形成可靠的测试方法。因此需要建立2,6-DMN纯度及有机杂质含量分析方法，并形成质量控制方法，有力支撑2,6-DMN制备、使用和销售等多个环节，并对PEN等高性能聚酯的发展具有积极的促进作用。

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，《2,6-二甲基萘中有机杂质含量的测定 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：

查阅文献50篇，查阅相关类型标准20篇。

（二）标准的起草

1. 2023年1月至2023年3月，项目组调研相关文献，完成标准的前期预研工作，初步完成分析方法。

2. 2023年4月，召开标准启动会，成立起草工作组，正式启动《2,6-二甲基萘中有机杂质含量的测定 气相色谱法》的团体标准编制工作，根据启动会企业代表意见，修改完成《2,6-二甲基萘中有机杂质含量的测定 气相色谱法》工作组初稿。

3. 2023年5月至2023年10月，工作组成员根据启动会讨论内容和要求，开展验证试验，实验过程中发现当进样量增加时，会存在2,7-二甲基萘受到2,6-二甲基萘色谱峰拖尾的干扰，因2,7-二甲基萘是主要的萘类杂质，因此重新筛选色谱柱并优化色谱条件，并重点优化了溶解溶剂的类型，进一步完善了色谱分析方法。

4. 2023年11月至2024年5月，设计实验精密度方案，组织联系开展精密度实验实验室。

5. 2024年6月至2024年10月，完成相关精密度实验，并对数据进行整理，依据GB/T 6379.2-2004《确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法》进行精密度计算，形成征求意见稿。

6. 2024年11月至2024年12月，进一步完善相关文本编制工作，形成标准征求意见稿。

（三）主要参加单位和工作组成员

标准牵头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，其他参与单位及参与人员具体情况如表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
陈菲	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院分析所	仪器分析
何沛	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院分析所	仪器分析
吴玉超	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院新材料所	新材料研发
张若霖	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院分析所	催化剂表征
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所	仪器分析
徐华	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院分析所	催化剂表征
王超	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院工艺工程所	工艺工程
李亚兴	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院新材料所	新材料研发
徐延勤	中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司	仪器分析
任绪晶	中海油化工与新材料科学研究院（北京）有限公司	仪器分析

韩晔华	中国石油大学（北京）	仪器分析
霍达	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院分析所	仪器分析
金水慧	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院分析所	仪器分析
李少范	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院分析所	仪器分析

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

（1）标准文本格式标准主要根据 GB/T 1.1 及 GB/T 20001 等系列国家标准，同时借鉴了芳烃化工产品相关国家标准和行业标准文本。

（2）内容方面，紧密结合行业发展趋势，解决新材料发展过程中前端聚合单体无标准方法可依的问题。PEN 属于特种工程塑料，是国家支持和推动的重要研究方向，也是战略性新兴产业布局的重点领域。PEN 聚酯材料性能优异，是新材料发展领域不可获取的高端材料。2,6-二甲基萘作为 PEN 聚酯生产的重要前端单体，从产品质量、产能、成本等多个方面直接制约着 PEN 材料的发展。

在炼化转型的新形势下，也需要更多的工艺技术将过剩的油品、易获取的化学品定向转化为完全依赖进口的化学品（如 2,6-二甲基萘），大力发展新材料产业。现在国内多家央企、国企及私营企业均在开展 2,6-二甲基萘生产技术，并形成了 2,6-二甲基萘产品。2,6-二甲基萘纯度及烃类杂质分析方法的缺失导致多家企业在采购、使用、生产及研发过程中对 2,6-二甲基萘的质量控制无法把控，制约后续工艺生产过程。

行业标准的制定可以从国家和行业发展的角度推动新材料研究、新型高价值化学品的生产和进步，推动“卡脖子”技术的突破，摆脱完全依赖进口使用模式。

（二）确定标准主要内容的依据

（1）样品制备方法

首先考察了不同溶剂 2,6-二甲基萘的溶解情况，选择通用的不同类型溶剂，以 2,6-二甲基萘为溶质进行溶液的配制。在一定量溶剂中定量加入 2,6-二甲基萘，获取其在不同类型溶剂中的最大溶解度。具体结果见表 2。通过对 2,6-二甲基萘在不同类型溶剂中溶解度的考察，最终优选 1,3,5-三甲苯作为 2,6-二甲基萘的溶解溶剂。

表 2 2,6-二甲基萘在不同溶剂中的溶解度考察

溶剂类型	完全溶解状态下，2,6-二甲基萘的质量分数，m%	是否选用
甲苯	13.53	因甲苯为易制毒溶剂，弃选
丙酮	11.53	溶解度不如苯类溶剂好，弃选
1,3,5-三甲苯	13.59	溶解度较好，可选
无水乙醇	1.89	溶解度差，弃选
二氯甲烷	14.96	溶解度好，但溶剂挥发性强，且为有毒试剂，弃选
间二甲苯	13.02	溶解度好，但其中存在对二甲苯，可能为合成 2,6 二甲基萘的原料，弃选
邻二甲苯	14.61	溶解度好，但其中存在对二甲苯，可能为合成 2,6 二甲基萘的原料，弃选

(2) 最终色谱条件的确认

确认样品制备方法后，以 2,6-二甲基萘为测试样品，依次优选非极性色谱柱、中等极性色谱柱及强极性色谱柱对 2,6-二甲基萘和 2,7-二甲基萘的色谱保留行为。结合进样口温度、进样量、柱箱升温条件等参数的优化，最终确认最佳色谱分析条件，具体结果见表 3，获取的色谱图见图 1。从图 1 中可见，主要类型杂质均可得到有效的色谱分离，色谱分析条件较佳。

表 3 推荐的色谱柱及典型操作条件

色谱条件		参数
色谱柱		改性-聚二甲基聚硅氧烷固定相
柱长, m		50
柱内径, mm		0.25
液膜厚度, μm		0.25
载气 (He) 流量, mL/min		1
温 柱	初始温度, $^{\circ}\text{C}$	130
	保持时间, min	0
	升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	1
	到达温度, $^{\circ}\text{C}$	170
	保持时间, min	0
	升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	20
	到达温度, $^{\circ}\text{C}$	190
	保持时间, min	5
汽化室温度, $^{\circ}\text{C}$		280
检测器温度, $^{\circ}\text{C}$		300
氢气 (H_2) 流量, mL/min		35
空气 (Air) 流量, mL/min		350
分流比		10:1
进样量, μL		0.2

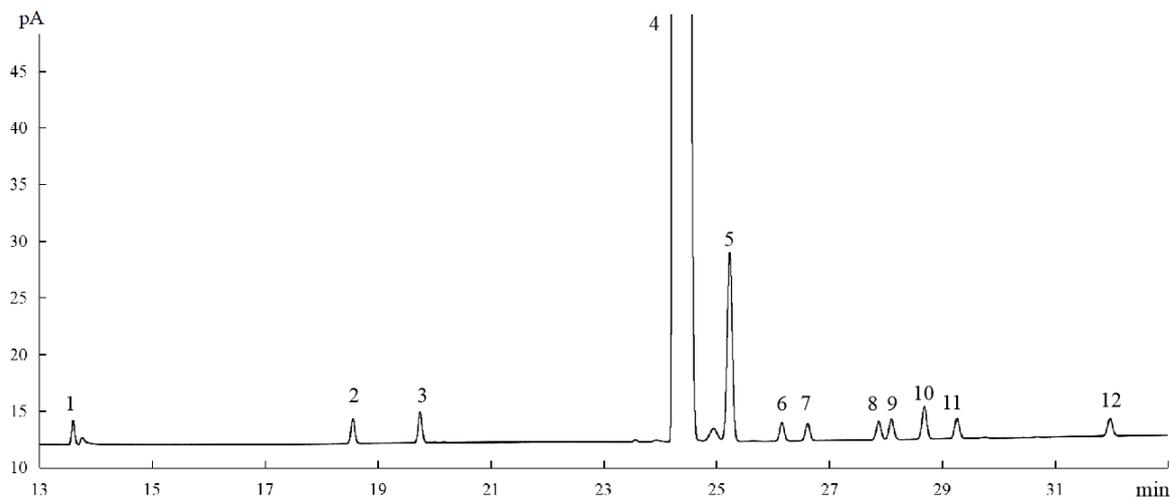


图 1 2,6-二甲基萘样品的典型色谱图

1—萘；2—2-甲基萘；3—1-甲基萘；4—2,6-二甲基萘；5—2,7-二甲基萘；6—1,3-二甲基萘；7—1,6-二甲基萘；8—1,5-二甲基萘；9—1,4-二甲基萘；10—2,3-二甲基萘；11—1,2-二甲基萘；12—1,8-二甲基萘；13—溶剂杂质

根据所优化的色谱条件，采用校正面积归一化法进行定量计算，获取 2,6-二甲基萘纯度及烃类杂质的含量。

(3) 杂质类型的确认

杂质类型通过质谱仪和标准物质对比进行确定，通过分析，基本可确认 2,6-二甲基萘中的主要杂质类型为萘类异构体，这可能与其纯化工艺相关。2,6-二甲基萘的生产主要包括两个工艺技术路线，化学合成法和直接提取法。化学合成法主要是萘、甲基萘烷基化生产，然后在经过提纯结晶过程获得 2,6-DMN 产品；直接提取法是以富含 2,6-二甲基萘的馏分油为原料通过精馏后再结晶的方式获取。因提纯多采用结晶法进行提纯，与 2,6-二甲基萘性质越相近，越不易被去除干净，当纯度达到 98%以上时，萘类异构体为主要的杂质类型。

(4) 测试范围的确认

在样品收集过程中，采购了市面上流通较多的 2,6-二甲基萘样品进行测试，全部样品纯度均在 98%以上。因此标准的测试目标为纯度 98%以上的 2,6-二甲基萘，通过分析可知，在纯度 98%条件下。

杂质检测限方面，配置杂质质量分数为 0.002%左右的标准样品，采用既定的方法进行测试，方法可测定出目标杂质，并且回收率可达 85%以上。说明方法可测定含量不小于 0.002%杂质，具体情况可详见。

(5) 方法准确性验证

以 1,3,5-三甲苯为溶剂，配制 2,6-二甲基萘及其杂质混合溶液，2,6-二甲基萘选取纯度较高的样品，分别计算各杂质含量在 2,6-二甲基萘中的质量浓度，并进一步换算到各杂质含量在 1,3,5-三甲苯的质量占比，配制的理论值及实际测定值见表 4。从表 4 可以看出，主要杂质的回收率在 95%~110%之间，具有较高的准确性。

表 4 2,6-二甲基萘中主要杂质回收率测试结果

化合物	理论值, m%	测定值, m%	回收率, m%
萘	0.063	0.066	104.8
2-甲基萘	0.072	0.078	107.7
1-甲基萘	0.100	0.100	99.1
2,7-二甲基萘	0.769	0.760	98.8
1,3-二甲基萘	0.063	0.065	102.4
1,6-二甲基萘	0.058	0.062	105.6
1,4-二甲基萘	0.072	0.067	93.8
1,5-二甲基萘	0.068	0.075	110.3
2,3-二甲基萘	0.121	0.119	98.3
1,2-二甲基萘	0.075	0.075	100.1
1,8-二甲基萘	0.066	0.066	100.9

(6) 方法检出限

以 1,3,5-三甲苯为溶剂, 配制 2,6-二甲基萘及其杂质混合溶液, 2,6-二甲基萘选取纯度较高的样品, 分别计算各杂质含量在 2,6-二甲基萘中的质量浓度, 并进一步换算到各杂质含量在 1,3,5-三甲苯的质量占比, 配制的理论值见表 5, 在 2,6-二甲基萘中的质量占比在 0.002%~0.004%之间, 计算基线噪声为 0.026pA, 以 0.03pA 为噪声值, 5 倍信噪比 (定量限) 计算目标化合物的最低检出限, 最低检出限计算结果见表 5。由表 5 可以看出, 主要杂质的检出限范围在 0.0005%~0.0014%之间, 可确认该方法可以·满足 0.001%以上杂质含量的测试需求。

化合物	在 2,6-二甲基萘中质量占比, m%	峰高, pA	噪声值, pA	最低检出限, m%
萘	0.0029	0.51	0.03	0.0009
2-甲基萘	0.0033	0.93	0.03	0.0005
1-甲基萘	0.0046	0.96	0.03	0.0007
2,7-二甲基萘	0.0029	0.45	0.03	0.0010
1,3-二甲基萘	0.0029	0.36	0.03	0.0012
1,6-二甲基萘	0.0027	0.39	0.03	0.0010
1,4-二甲基萘	0.0033	0.51	0.03	0.0010
1,5-二甲基萘	0.0029	0.45	0.03	0.0010
2,3-二甲基萘	0.0029	0.54	0.03	0.0008
1,2-二甲基萘	0.0034	0.39	0.03	0.0013
1,8-二甲基萘	0.0030	0.33	0.03	0.0014

四、技术经济分析论证和预期的经济效益

该标准的制订对保证和提高 2,6-二甲基萘的产品质量，对其产品指标进行监测，具有较大的间接经济价值。

五、采用国际标准和国外先进标准情况及水平对比

国内标准主要情况对比：国内相关标准 YB/T 5154-2016《工业甲基萘 甲基萘和萘含量的测定 气相色谱法》采用气相色谱法测定了工业甲基萘中萘和甲基萘的含量，无二甲基萘类化合物的测试，应用范围不适用于 2,6-二甲基萘及其杂质的测定过程。SH/T 1794-2015《裂解萘馏分》、GB/T 24212-2009《甲基萘油》2 个产品标准中，采用气相色谱法测定了萘及甲基萘的含量，未提及 2,6-二甲基萘相关测试内容。GB/T 32160-2015《工业甲基萘》及 YB/T 4150-2018《β-甲基萘》为甲基萘的两个产品标准，标准中包含甲基萘的含量和杂质测定方法，其中的杂质类型与 2,6-DMN 中的杂质类型完全不同，方法不适用 2,6-二甲基萘中杂质的测试。

国外标准主要情况对比：德国标准 DIN 51422-2-2004《矿产品的检验.用气相色谱法测定纯度的等级.第 2 部分:正十六烷和 1-甲萘》其中规定了 1-甲萘的纯度测定方法，但是无法满足 2,6-二甲基萘杂质及纯度含量的测定。

综上所述，国内外的相关标准主要是针对萘及甲基萘纯度及杂质含量的测定方法，方法的适用对象主要为萘和甲基萘，不适用于 2,6-DMN 纯度及有机杂质含量的分析。

六、与现行法律、法规、政策及相关标准的协调性

通过调研，本标准与现行国家标准、行业标准、地方标准、团体标准均无一致性。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。

七、贯彻实施标准的措施和建议

本标准团体推荐性标准，生产企业可根据生产实际需求进行使用。

八、其他应予以说明的事项

无

附录 试验数据

精密度试验报告

精密度计算过程采用 5 个水平浓度样品的 8 个实验室的精密度试验，单个样品重复测定次数为 2 次。并按照 GB/T 6379.2-2004《确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法》的规定，进行数理统计，以确定方法的重复性。

现将试验结果报告如下：

1. 试验安排：

按照标准文本《2,6-二甲基萘中有机杂质含量的测定 气相色谱法》标准文本（征求意见稿）中规定的操作步骤进行开展精密度试验。

2. 试验结果的统计分析

按照 GB/T 6379.2-2004《确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法》的规定，进行结果的数理统计。

2.1 原始测定值的整理、检验和异常值的处理

按照标准流程依次测定 8 个实验室的精密度试验样品，每个实验室重复 2 次，获得的原始测定值列于表 1~12。

根据 GB/T 6379.2-2004《确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法》，对数据进行柯克伦检验和格拉布斯检验，在 5% 临界值(95% 置信水平)条件下，歧离值用*标出；统计量大于 1% 临界值，显示为“离群值”，用**标出。其中 1,3-二甲基萘和 1,5-二甲基萘中离群值不参与精密度数据计算，其余歧离值经工作小组讨论予以保留。

表 1 2,6-二甲基萘中萘含量的原始测定数据 单位：mg/kg

萘	不同浓度水平									
	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
实验室										
A	4488.14	4480.89	1218.17	1216.81	666.06	664.49	124.84	125.80	30.83	29.84
B	4709.86	4316.09	1012.57	1071.35	563.57	577.41	99.03	102.34	28.16	30.25
C	4879.71	4887.62	1223.99	1261.59	660.21	658.26	109.63	110.62	33.40	32.18
D	4879.71	4887.62	1223.99	1261.59	660.21	658.26	109.63	110.62	33.40	32.18
E	4114.73	3939.99	1046.64	1025.25	555.99	544.34	109.76	102.60	24.79	27.95
F	3947.45	4003.73	1080.99	992.53	616.37	572.28	91.99	95.47	21.62	25.07
G	4032.27	4122.11	1103.95	1143.36	587.36	577.91	110.77	101.07	23.94	21.06
H	4074.59	4235.10	1089.44	1140.06	602.24	628.24	108.01	112.13	21.31	24.84

表2 2,6-二甲基萘中 2-甲基萘含量的原始测定数据 单位: mg/kg

2-MN	不同浓度水平									
实验室	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
A	5055.30	5052.56	1395.10	1392.67	777.06	775.33	172.17	172.77	68.73	69.11
B	4786.50	4953.18	1324.59	1354.55	738.91	756.69	158.14*	165.57*	65.17	67.63
C	5127.57	5138.44	1411.73	1466.32	796.60	795.92	176.90	177.16	71.02	70.49
D	5127.57	5138.44	1411.73	1466.32	796.60	795.92	176.90	177.16	71.02	70.49
E	4691.08	4879.77	1245.97	1287.25	721.83	712.80	161.37	159.30	61.61	64.67
F	4827.50	4854.39	1355.63	1307.92	780.27	754.03	168.76	169.21	64.65	63.50
G	4907.56	4971.00	1366.05	1394.75	757.80	755.90	171.75	168.96	66.74	67.53
H	4821.64	5009.67	1359.72	1386.61	764.56	778.92	169.08	171.72	68.20	67.16

表3 2,6-二甲基萘中 1-甲基萘含量的原始测定数据 单位: mg/kg

1-MN	不同浓度水平									
实验室	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
A	6721.08	6719.30	1823.66	1822.64	997.26	995.02	186.17	187.08	47.65	46.40
B	6355.48	6570.33	1693.83	1731.40	928.58	944.36	172.98	177.18	48.21	42.46
C	6806.75	6822.44	1840.49	1914.08	1016.06	1015.16	185.12	185.38	46.87	46.89
D	6806.75	6822.44	1840.49	1914.08	1016.06	1015.16	185.12	185.38	46.87	46.89
E	6300.06	6282.11	1656.35	1700.25	934.56	921.48	178.59	173.17	44.12	44.48
F	6426.80	6457.67	1769.93	1712.13	979.06	970.46	183.33	178.25	47.48	45.17
G	6525.67	6591.54	1790.29	1815.84	968.79	969.57	181.09	181.61	44.30	47.33
H	6424.44	6645.85	1773.16	1806.83	977.10	993.93	178.79	182.35	46.36	44.52

表4 2,6-二甲基萘中 2,6-二甲基萘含量的原始测定数据 单位: mg/kg

26-DMN	不同浓度水平									
实验室	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
A	940250.23	940289.57	978273.62	978279.13	984722.61	984685.46	990967.88	990976.31	992042.02	992037.90
B	939596.24	939941.09	978396.42	978327.93	984801.18	984812.60	991119.38	991086.86	992191.74	992193.25
C	939364.35	939302.85	978274.04	977779.83	984692.90	984712.76	991078.91	991095.74	992169.90	992182.44
D	939364.35	939302.85	978274.04	977779.83	984692.90	984712.76	991078.91	991095.74	992169.90	992182.44
E	940725.67	940679.86	978336.24	978451.14	984754.67	984721.35	990934.19	990936.21	991997.89	992010.17
F	940611.82	940454.07	978390.93	978491.75	984728.05	984774.55	991095.57	991096.63	992182.28	992188.60
G	940556.91	940495.32	978289.29	978287.49	984815.88	984750.96	991127.23	991094.66	992188.79	992185.84
H	940754.47	940188.04	978368.81	978316.42	984801.54	984751.10	991087.55	991083.99	992160.22	992170.85

表 5 2,6-二甲基萘中 2,7-二甲基萘含量的原始测定数据 单位: mg/kg

2,7-DMN	不同浓度水平									
实验室	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
A	10985.66	10986.32	8086.73	8087.83	7561.67	7596.13	7120.43	7109.19	7038.73	7037.97
B	10843.13	10859.35	7947.93	7941.45	7445.18	7425.30	6948.47	6962.08	6856.75	6862.18
C	10859.40	10884.48	8029.61	8201.86	7483.48	7472.80	6992.74	6971.57	6889.12	6880.26
D	10859.40	10884.48	8029.61	8201.86	7483.48	7472.80	6992.74	6971.57	6889.12	6880.26
E	11042.90	11039.66	8156.75	8122.62	7641.68	7650.83	7160.30	7164.04	7080.14	7076.75
F	10943.29	11036.95	7938.38	7957.31	7466.93	7482.80	6972.62	6967.98	6880.45	6886.43
G	10833.33	10864.27	7959.04	7986.22	7431.95	7511.89	6935.47	6982.42	6886.86	6880.96
H	10878.95	10881.08	7966.24	7947.56	7448.78	7447.13	6981.65	6979.56	6911.02	6897.81

表 6 2,6-二甲基萘中 1,3-二甲基萘含量的原始测定数据 单位: mg/kg

13-DMN	不同浓度水平									
实验室	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
A	4316.26	4313.43	1172.34	1172.98	643.07	645.28	123.02	122.23	31.35	31.99
B	4374.83	4372.29	1199.74	1191.26	658.77	655.44	126.39	126.97	36.80	36.74
C	4338.44	4349.52	1177.31	1222.32	652.41	651.56	124.34	125.22	33.84	32.51
D	4338.44	4349.52	1177.31	1222.32	652.41	651.56	124.34	125.22	33.84	32.51
E	4360.22	4364.72	1193.06	1188.25	644.99	654.85	120.11	123.85	29.17	33.84
F	4383.57	4377.16	1199.58	1200.43	680.77 **	655.99**	123.62	122.24	32.36	34.87
G	4379.53	4372.22	1197.64	1191.91	655.99	657.70	124.83	125.94	34.25	32.46
H	4385.72	4384.18	1195.54	1194.05	654.90	655.39	124.33	123.69	33.10	34.77

表 7 2,6-二甲基萘中 1,6-二甲基萘含量的原始测定数据 单位: mg/kg

16-DMN	不同浓度水平									
实验室	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
A	4150.65	4151.98	1119.89	1118.11	614.33	616.45	122.97	121.25	37.29	37.66
B	4193.92	4185.53	1153.50	1149.25	633.82	634.18	129.48	130.86	38.75	42.68
C	4148.83	4160.53	1130.94	1174.74	630.44	629.89	126.33	128.29	38.93	39.36
D	4148.83	4160.53	1130.94	1174.74	630.44	629.89	126.33	128.29	38.93	39.36
E	4187.29	4198.84	1141.69	1135.54	622.28	631.55	119.91*	130.04*	42.07	39.68
F	4204.15	4195.58	1154.13	1155.56	630.35	636.96	127.29	132.17	38.58	39.81

G	4196.35	4184.93	1152.42	1146.08	635.30	636.31	129.57	127.64	41.39	42.46
H	4201.12	4191.81	1151.44	1148.93	633.97	632.97	127.69	127.23	40.42	41.37

表 8 2,6-二甲基萘中 1,5-二甲基萘含量的原始测定数据 单位: mg/kg

15-DMN	不同浓度水平									
实验室	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
A	4752.50**	4642.00**	1237.85	1223.82	673.81	671.70	123.82	124.27	31.43	33.99
B	5130.09	5120.73	1400.86	1396.93	766.63	766.22	146.08	147.98	36.77	36.81
C	5042.60	5053.39	1262.04	1215.54	752.52	752.56	141.11	140.73	36.91	36.26
D	5042.60	5053.39	1262.04	1215.54	752.52	752.56	141.11	140.73	36.91	36.26
E	4837.79	4823.04	1280.08	1256.55	687.52	690.22	129.07	127.03	32.76	31.17
F	4629.34	4625.46	1258.52	1272.23	684.53 *	691.10*	131.19	133.35	37.24	35.36
G	4620.43	4593.13	1267.51	1250.58	691.31	689.60	128.25	128.97	32.28	33.29
H	4633.60	4605.17	1258.33	1254.51	687.00	687.25	129.13	128.94	32.84	34.45

表 9 2,6-二甲基萘中 1,4-二甲基萘含量的原始测定数据 单位: mg/kg

14-DMN	不同浓度水平									
实验室	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
A	4850.10	4937.07	1363.30	1379.00	748.14	749.84	136.51	137.82	34.84	37.74
B	5130.09	5120.73	1400.86	1396.93	766.63	766.22	146.08	147.98	36.77	36.81
C	4947.86	4880.11	1333.74	1282.62	682.93	681.61	127.64	127.61	33.37	33.21
D	4947.86	4880.11	1333.74	1282.62	682.93	681.61	127.64	127.61	33.37	33.21
E	5139.97	5132.25	1411.29	1393.52	763.37	770.51	142.15	143.13	33.44	33.15
F	5132.47	5129.58	1397.37	1407.75	764.52	767.59	148.74	148.65	36.30	39.33
G	5126.83	5102.71	1405.40	1389.02	765.99	766.49	143.26	142.68	37.42	36.72
H	5138.42	5110.40	1396.01	1392.39	762.16	763.14	142.46	143.77	36.77	36.77

表 10 2,6-二甲基萘中 2,3-二甲基萘含量的原始测定数据 单位: mg/kg

23-DMN	不同浓度水平									
实验室	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
A	4946.36	4945.57	1730.68	1730.68	1185.05	1189.00	657.14	657.81	564.54	566.00
B	5067.37	5042.94	1786.64	1782.19	1228.32	1214.32	682.13	673.18	576.48	581.77
C	4963.20	4974.09	1730.68	1797.65	1200.40	1198.72	660.74	662.39	569.45	569.07
D	4963.20	4974.09	1730.68	1797.65	1200.40	1198.72	660.74	662.39	569.45	569.07

E	5067.86	5054.60	1802.48	1777.43	1216.89	1228.75	671.77	669.26	581.98	574.46
F	5069.46	5057.00	1774.93	1790.50	1209.28	1220.01	670.38	669.29	585.37	579.90
G	5051.79	5023.06	1781.03	1758.31	1219.62	1218.01	665.61	669.94	578.44	574.93
H	5069.87	5032.85	1773.75	1765.87	1213.83	1210.66	670.87	666.98	577.88	576.27

表 11 2,6-二甲基萘中 1,2-二甲基萘含量的原始测定数据 单位: mg/kg

12-DMN	不同浓度水平									
实验室	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
A	5014.67	5012.60	1361.97	1362.95	747.70	747.19	140.26	140.29	38.32	39.00
B	5155.33	5116.70	1408.60	1394.99	774.74	765.88	147.59	149.35	45.85*	40.51*
C	5032.86	5049.06	1365.50	1415.33	754.45	753.68	144.13	143.04	38.06	38.02
D	5032.86	5049.06	1365.50	1415.33	754.45	753.68	144.13	143.04	38.06	38.02
E	5163.69	5150.04	1429.85	1396.60	766.09	773.08	146.13	143.71	31.35	31.61
F	5168.30	5156.30	1410.43	1418.61	763.98	773.72	146.73	146.66	40.33	39.69
G	5142.58	5100.90	1410.52	1388.34	770.45	768.94	146.50	146.00	38.60	39.84
H	5161.93	5118.61	1403.53	1393.87	763.39	762.55	145.36	144.90	40.12	39.31

表 12 2,6-二甲基萘中 1,8-二甲基萘含量的原始测定数据 单位: mg/kg

18-DMN	不同浓度水平									
实验室	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2
A	4469.04	4468.72	1216.68	1213.38	663.24	664.10	124.81	125.20	34.25	32.38
B	4657.16	4601.03	1274.45	1261.77	693.67	681.39	124.27	129.66	38.53	36.90
C	4488.42	4497.46	1219.94	1268.12	677.59	677.08	132.43	132.28	39.12	39.29
D	4488.42	4497.46	1219.94	1268.12	677.59	677.08	132.43	132.28	39.12	39.29
E	4668.73	4655.11	1299.60	1265.60	690.12	700.24	126.65	127.65	40.67	35.06
F	4655.84	4652.11	1269.18	1293.27	695.90	700.49	139.78	140.09	33.32	29.27
G	4626.75	4578.82	1276.85	1248.09	699.55	696.71	135.67	130.10	34.00	39.59
H	4655.25	4597.24	1264.05	1252.91	690.54	688.72	135.09	134.74	33.77	31.89

2.2 精密度计算结果

基于分析测试数据，并根据 GB/T 6637.2 要求，首先进行柯克伦检验和格拉布斯检验，确认无歧离值或离群值后，再进行后续精密度数据统计计算，若存在歧离值或离群值，可根据情况对实验室数据进行取舍。并采用以下公式计算精密度统计结果：

$$T1 = \sum n_i \bar{y}_i \dots\dots\dots (1)$$

$$T_2 = \sum n_i \bar{y}_i^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$T_3 = \sum n_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$T_4 = \sum n_i^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$T_5 = \sum (n_i - 1) s_i^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$s_r^2 = \frac{T_5}{T_3 - p} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$s_L^2 = \left[\frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3(p-1)} - s_r^2 \right] \left[\frac{T_3(p-1)}{T_3^2 - T_4} \right] \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$m = \frac{T_1}{T_3} \quad \dots\dots\dots (9)$$

依次计算 T_1 、 T_2 、 T_3 、 s_r^2 、 s_L^2 、 s_R^2 、 s_r 、 s_R 、 r 、 R 、 r/m 、 R/m 。

以 2-MN 水平 3 测试结果为例进行计算流程及计算结果说明。

表 13 以 2-MN 水平 3 测试结果精密度试验的计算流程及计算结果

实验室	y_1	y_2	\bar{y}	标准差 s
A	777.06	775.33	776.20	1.22418677
B	738.91	756.69	747.80	12.56953171
C	796.60	795.92	796.26	0.47860444
D	796.60	795.92	796.26	0.47860444
E	721.83	712.80	717.32	6.38171728
F	780.27	754.03	767.15	18.55448194
G	757.80	755.90	756.85	1.34350288
H	764.56	778.92	771.74	10.15405338
总平均值			766.20	
柯克伦 检验	标准差平方和		649.85480059	
	s^2 的最大值		344.26880000	
	统计量值 C		0.530	
	查 GB/T6379.2-2004 中表 4: n=2, p=8, 5% 的临界值 C 为 0.680, 1% 的临界值 C 为 0.794			
	判断		无歧离值或离群值	
格拉布 斯检验	总平均值的 s		26.06	
	统计量 G_p		1.154	
	统计量 G_l		1.876	
	查 GB/T6379.2-2004 中表 5: n=2, p=8, 5% 的临界值为 2.126, 1% 的临界值为 2.274			
	判断		无歧离值或离群值	
精密度 计算	T_1		6129.5655	
	T_2		4701200.50	
	T_3		1299.7096	
	s_r^2		81.23185007	

	s_r^2	638.51349334
	s_R^2	719.74534341
	m	766.19568241
	s_r	9.01287136
	s_R	26.82807006
	r	25.50642594
	R	75.92343828
	r/m	3.32897020
	R/m	9.90914463

判定重复性限 r 和再现性限 R 范围数据列于表 13 和表 14。

表 13 m 、 r 、 r/m 计算结果 (95%置信水平)

组分	水平 1			水平 2			水平 3			水平 4			水平 5		
	m	r	$r/m, \%$	m	r	$r/m, \%$	m	r	$r/m, \%$	m	r	$r/m, \%$	m	r	$r/m, \%$
萘	29.9	4.8	16.0	107.8	9.7	9.0	612.1	39.1	6.4	1132.0	96.7	8.5	4331.2	388.8	9.0
2-MN	67.4	3.1	4.6	169.8	6.1	3.6	766.2	25.5	3.3	1370.4	78.8	5.7	4958.9	227.9	4.6
1-MN	46.0	5.1	11.2	181.3	6.6	3.6	977.7	19.8	2.0	1787.8	98.3	5.5	6579.9	225.2	3.4
26-D MN	99214 0.9	18. 0	0.00 2	99105 9.7	37. 3	0.00 4	98474 5.7	78.6	0.01	97826 9.8	509.9	0.0 5	94011 7.4	490.0	0.0 5
27-D MN	6927.2	14. 9	0.2	7013.3	41. 6	0.6	7501.4	65.4	0.9	8035.1	176.2	2.2	10917. 7	75.1	0.7
13-D MN	33.4	4.4	13.1	124.1	3.2	2.6	654.4	19.1	2.9	1193.5	45.8	3.8	4360.0	13.7	0.3
16-D MN	39.9	3.5	8.9	127.2	8.5	6.6	629.9	8.3	1.3	1146.1	44.4	3.9	4178.8	19.6	0.5
14-D MN	35.6	3.0	8.5	139.6	2.0	1.5	742.7	5.8	0.8	1372.8	55.7	4.1	5044.2	95.6	1.9
23-D MN	574.7	8.1	1.4	666.9	8.0	1.2	1209.5	15.6	1.3	1769.4	72.3	4.1	5019.0	41.0	0.8
12-D MN	38.5	4.0	10.3	144.9	2.4	1.7	762.1	10.7	1.4	1396.4	58.8	4.2	5101.6	54.6	1.1
18-D MN	36.0	6.7	18.5	131.4	5.5	4.2	685.9	12.0	1.7	1257.0	61.3	4.9	4578.6	67.8	1.5

表 14 m 、 R 、 R/m 计算结果 (95%置信水平)

组分	水平 1			水平 2			水平 3			水平 4			水平 5		
	m	R	$R/m, \%$	m	R	$R/m, \%$	m	R	$R/m, \%$	m	R	$R/m, \%$	m	R	$R/m, \%$
萘	30.1	8.7	29.1	107.8	26.6	24.7	612.1	129. 7	21.2	1132.0	129. 7	23.7	4375.0	1077. 5	24.6
2-MN	67.4	8.2	12.2	169.8	18.0	10.6	766.2	75.9	9.9	1370.4	75.9	12.6	4958.9	409.5	8.3
1-MN	46.0	4.5	9.8	181.3	13.0	7.2	977.7	93.8	9.6	1787.8	93.8	12.2	6579.9	556.3	8.5
26-DM N	99214 0.9	211. 1	0.021	991059. 7	190.8	0.019	984745. 7	127. 9	0.013	978269. 8	127. 9	0. 059	940117. 4	1617. 3	0.172
27-DM N	6927. 2	233. 9	3.4	7013.3	225.4	3.2	7501.4	210. 5	2.8	8035.1	210. 5	3.4	10917.7	220.3	2.0
13-DM N	33.4	5.5	16.6	124.1	5.0	4.0	654.4	24.1	3.7	1193.5	24.1	3.5	4360.0	68.6	1.6
16-DM	39.9	4.7	11.9	127.2	9.5	7.5	629.9	19.4	3.1	1146.1	19.4	4.0	4178.8	61.5	1.5

N															
15-DM N	34.7	6.2	18.0	133.9	22.9	17.1	712.3	107. 0	15.0	1269.6	107. 0	12.4	4825.3	622.0	12.9
14-DM N	35.6	5.9	16.6	139.6	23.1	16.5	742.7	107. 0	14.4	1372.8	107. 0	9.0	5044.2	329.0	6.5
23-DM N	574.7	17.9	3.1	666.9	19.0	2.8	1209.5	37.8	3.1	1769.4	37.8	4.1	5019.0	141.8	2.8
12-DM N	38.5	9.7	25.2	144.9	7.2	5.0	762.1	26.7	3.5	1396.4	26.7	4.5	5101.6	173.2	3.4
18-DM N	36.0	9.9	27.6	131.4	14.4	11.0	685.9	35.6	5.2	1257.0	35.6	6.1	4578.6	231.3	5.1

3. 结果和讨论

3.1 本次室间试验是由重复测定次数为 2 的 5 个浓度水平 8 个实验室的集中试验所完成。根据精密度数据计算推荐用重复性限 (r) 和再现性限 (R) 的范围。

3.2 按表 4 数据, 考虑到本标准执行的简便、实用, 建议将重复性 (r) 和再现性 (R) 规定为:

在同一实验室, 由同一操作者使用相同设备, 按相同的测试方法, 并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不应超过下列的重复性限 (r), 以大于重复性限 (r) 的情况不超过 5% 为前提。

不同实验室间的测试结果绝对差值不应超过下列的再现性限 (R), 以大于再现性限 (R) 的情况不超过 5% 为前提。

表 15 2,6-二甲基萘组成分析重复性 (r) 和再现性 (R) 范围

组分	重复性限 (r)	再现性限 (R)
烃类杂质组分		
≤0.01% (质量分数)	为其平均值的 20 %	为其平均值的 35 %
>0.01% (质量分数)	为其平均值的 10 %	为其平均值的 25 %
2,6-二甲基萘纯度		
≥98.0% (质量分数)	为 0.05% (质量分数)	为 0.07% (质量分数)