

《聚合用乙烯、丙烯中微量水的测定  
气相色谱-质谱法》

编制说明

(征求意见稿)

编制单位：中石化（北京）化工研究院有限公司

编制日期：2025 年 12 月

# 《聚合用乙烯、丙烯中微量水的测定 气相色谱-质谱法》

## 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，由中石化（北京）化工研究院有限公司牵头制定。

#### （二）标准制定的目的和意义

乙烯、丙烯是石油化工生产最基本的原料，主要用于生产聚乙烯、聚丙烯等树脂。在聚合反应过程中，原料中微量的水会与催化剂活性中心反应，使催化剂失去活性，给企业带来严重的经济损失。特别是新一代的齐格勒纳塔和茂金属聚烯烃催化剂对聚合用烯烃原料中水含量要求控制在小于  $0.1\text{mL/m}^3$ 。

经考察，目前最常用的测定烯烃中水的方法为国家标准 GB/T 3727-2003 《工业用乙烯、丙烯中微量水的测定》。此标准采用卡尔费休法和湿度计法测定乙烯、丙烯中水含量。卡尔费休方法适用于测定含量不小于  $1\text{mg/kg}$  的微量水，湿度计法适用于测定含量不小于  $1\text{mL/m}^3$  的微量水。这类方法的优点是：仪器成本低，易于维护，无需采用标准气体进行校正，可满足乙烯、丙烯中水含量的测定要求；但其检测范围已不能满足目前聚合用烯烃原料的水的检测需求。因此，需要建立一种快速、准确的聚合用乙烯、丙烯中  $\text{mL/m}^3$ - $\mu\text{L/m}^3$  级别微量水的定量分析方法，对原料中的水含量进行控制。

本标准方法采用配有闪蒸同步气化和气体进样阀的气相色谱-质谱联用仪，选用选择离子模式(SIM)，对聚合用乙烯、丙烯中的微量水进行定量分析。方法操作简单、定量准确，非常适于作为标准方法在石化企业中推广。特别是可以满足新一代的齐格勒-纳塔和茂金属聚烯烃催化剂对聚合用烯烃原料中水含量要求控制在小于  $0.1\text{mL/m}^3$  的需要。有利于提高乙烯、丙烯质量，确保企业经济效益，避免聚合装置停车导致的经济损失。

### 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，《聚合用乙烯、丙烯中微量水的测定 气相色谱-质谱法》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 3723 工业用化学产品采样安全通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 13289 工业用乙烯液态和气态采样法
- GB/T 13290 工业用丙烯和丁二烯液态采样法
- GB/T 3727 工业用乙烯、丙烯中微量水的测定

## （二）标准的起草

1. 2024年1月至2024年5月，项目组完成标准的前期预研工作，联系乙烯和丙烯产品生产企业、科研单位以及相关分析仪器公司等，对聚合用乙烯、丙烯中水的测定方法标准化的有关问题进行调研和分析。

2. 2024年6月，召开标准启动会，成立起草工作组，正式启动《聚合用乙烯、丙烯中微量水的测定 气相色谱-质谱法》的团体标准编制工作，根据启动会企业代表意见，修改完成《聚合用乙烯、丙烯中微量水的测定 气相色谱-质谱法》起草稿初稿。

3. 2024年7月至2025年3月，工作组成员根据启动会讨论内容和要求，开展验证试验，按照标准指标项要求，开展了产品指标数据验证试验，并在此基础上统一各方意见，形成标准起草稿第二稿。

4. 2026年1月将标准起草稿上报中国化工学会后，学会对标准进行了形式审查，对形式审查意见进行修改后，形成征求意见稿。

5. 学会于2026年 月 日至2026年 月 日面向社会公开征求意见。收到各利益相关方返回意见共 项，经起草单位共同商讨，对所有意见全部进行了回复。工作组成员修改完善了征求意见稿，形成标准送审稿。

## （三）主要参加单位和工作组成员

标准起草单位为中石化（北京）化工研究院有限公司、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、岛津企业管理（中国）有限公司、安捷伦科技（中国）有限公司。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	分工	邮箱
陈松	中石化（北京）化工研究院有限公司	分析化学	负责标准总体实验方案制定、标准方法的建立、精密度试验、文本编写	chens.bjhy@sinopec.com
刘斌善	中石化（北京）化工研究院有限公司	分析化学	标准方法的建立和完善	liubsh.bjhy@sinopec.com
姜健准	中石化（北京）化工研究院有限公司	分析化学	标准方法的建立和完善	jiangjz.bjhy@sinopec.com
孟令炜	中石化（北京）化工研究院有限公司	分析化学	标准方法的建立和完善	menglw.bjhy@sinopec.com
方竹音	中石化（北京）化工研究院有限公司	分析化学	比对试验数据完善	fangzhy.bjhy@sinopec.com
李思睿	中石化（北京）化工研究院有限公司	分析化学	标准文本和编制说明的编制	lisr.bjhy@sinopec.com
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	精密度实验	chenfei010@petrochina.com.cn
王子君	岛津企业管理（中国）有限公司	分析化学	精密度实验	spkwzj@shimadzu.com.cn
管振喜	安捷伦科技（中国）有限公司	分析化学	精密度实验	zhen-xi_guan@agilent.com
王小萌	岛津企业管理（中国）有限公司	分析化学	精密度实验	bswxm@shimadzu.com.cn
吴建涛	安捷伦科技（中国）有限公司	分析化学	精密度实验	jiantao.wu@agilent.com

### 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乙烯和丙烯产品的制备工艺流程、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，提出了对于聚合用乙烯、丙烯产品中水杂质进行检测的气相色谱-质谱法。

#### （二）确定标准主要内容的依据

##### 1. 检测对象的确定

乙烯和丙烯产品是石油化工生产中重要的基本原料，主要用于生产聚乙烯、聚丙烯等树脂，烃类单体的纯度、杂质种类和含量会直接影响后续产品的质量。在聚合反应过程中，原料中微量的水会与催化剂活性中心反应，使催化剂失去活性，给企业带来严重的经济损失。特别是新一代的齐格勒纳塔和茂金属聚烯烃催化剂对聚合用烯烃原料中水含量要求控制在小于  $0.1\text{ mL/m}^3$ ，而目前国家标准 GB/T 3727-2003《工业用乙烯、丙烯中微量水的测定》最低检出限  $>1\text{ mg/kg}$ ，无法满足需求。因此，本方法主要的检测对象为乙烯、丙烯中  $\text{mL/m}^3$ - $\mu\text{L/m}^3$  级别的微量水。

##### 2. 试验方法的确定

现行国家标准 GB/T 3727—2003 推荐采用卡尔费休微库伦法测定乙烯和丙烯中的水含量，但卡尔费休微库伦法存在以下不足：1) 分析结果易受到卡尔费休试剂批次和环境湿度的影响；2) 差重法计算进样量，由于受到天平的限制，不能使用大的采样钢瓶，需要试样量较大。

气相色谱-质谱法是一种很成熟的色谱分析技术，目前已经广泛的应用于石油化工、生物科技、农药残留检测、环保和食品成分检测等各个领域。它具有高灵敏度和高定性能力，可以满足乙烯和丙烯产品中微量水的检测需求。且此仪器操作简单、分析时间短、定量准确、对操作环境要求不高，因此适合于作为标准分析方法进行推广使用。

综合以上原因，本标准拟采用气相色谱-质谱法（GC-MS），对聚合用乙烯和丙烯产品中的水测定的技术路线进行考察，并确定方法的最低检测限，最后通过添加回收试验，验证方法的准确性，全面提高检测水平。

##### 3. 检测限的设定

本标准检出限的设定是综合行业实际需求情况和检测方法的检出限来设定。目前，Ti/Mg 体系齐格勒纳塔催化剂是生产聚烯烃树脂的主要催化剂，而烯烃原料中的微量水可与 Ti/Mg 体系催化剂中的活性中心三氯化钛和助催化剂烷基铝反应，降低催化剂的活性，同时也影响聚烯烃树脂的产品质量。因此，新一代高效聚烯烃催化剂要求液化烃原料中水含量小于  $0.1\text{ mL/m}^3$ 。根据这一需求，本标准最低检测限设为  $0.1\text{ mL/m}^3$ 。

#### 四、技术经济分析论证和预期的经济效益

本标准是在大量样品搜集、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。同时不仅避免了生产企业的经济损失，也促进了本行业的技术进步，提高了相关检测水平，增强了国际市场竞争力。

#### 五、采用国际标准和国外先进标准情况及水平对比

未检索到采用气相色谱-质谱法（GC-MS），对聚合用乙烯和丙烯产品中的水测定的国外相关标准。

#### 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。

该标准在制定过程中，以尽量直接引用的方式与相关现行标准实现协调和衔接。

本文件与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准是协调一致的。

#### 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。

建议标准正式发布后 6 个月内正式实施。

#### 八、其它应予以说明的事项

无。

## 附录 A 《试验报告》

### 1 试验部分

#### 1.1 仪器与试剂

##### 1.1.1 仪器

安捷伦 7890A-5977B 气相色谱-质谱联用仪：配有汽化进样装置；

安捷伦 7890B-5977B 气相色谱-质谱联用仪：配有汽化进样装置；

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪：配有汽化进样装置；

色谱柱：CP-volamine 毛细管柱（60 m × 320 μm）；

色谱柱：HP-Innowax 毛细管柱（30 m × 250 μm × 0.25 μm）；

色谱柱：GS-GasPro 毛细管柱（60 m × 320 μm）；

色谱柱：PoraPlot U 毛细管柱（50 m × 320 μm × 10 μm）；

色谱柱：PoraPLOT Q 毛细管柱（50 m × 320 μm × 10 μm）；

色谱柱：Watercol™ 1910 毛细管柱（30 m × 250 μm × 0.2 μm）（固定相：1,11-双(3-羟乙基咪唑鎓)3,6,9-三氧杂十一烷三氟甲磺酸盐）；

Entech Model 4600A 动态气体稀释仪：配有六个质量流量计，可将水标准气体按一定比例进行稀释。

##### 1.1.2 试剂与气体

水标准气体：浓度为 9.5 mL/m<sup>3</sup>，底气为氦气；

水标准气体：浓度为 12.7 mL/m<sup>3</sup>，底气为乙烯；

载气和稀释气：超高纯氦气（纯度>99.9995%）。

##### 1.1.3 仪器操作条件

表 A.1 典型的操作条件

色谱参数		色谱条件	质谱参数	质谱条件
载气		氦气	离子源	电子电离源（EI）
载气流量/(mL/min)		1.0	离子源温度/°C	200~230
分流比		10:1	四极杆温度	按照仪器手册设定
进样口温度/°C		180	接口温度/°C	180
柱箱温度	升温模式	恒温	电离电压/eV	70
	初始温度/°C	60	采集方式	选择离子检测（SIM）
	恒定时间/min	15	水的质荷比（ <i>m/z</i> ）	<i>m/z</i> =18
定量环体积/mL		1.0	—	—

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱柱的选择

#### 2.1.1 乙烯、丙烯中水在 CP-volamine 色谱柱上的分离情况

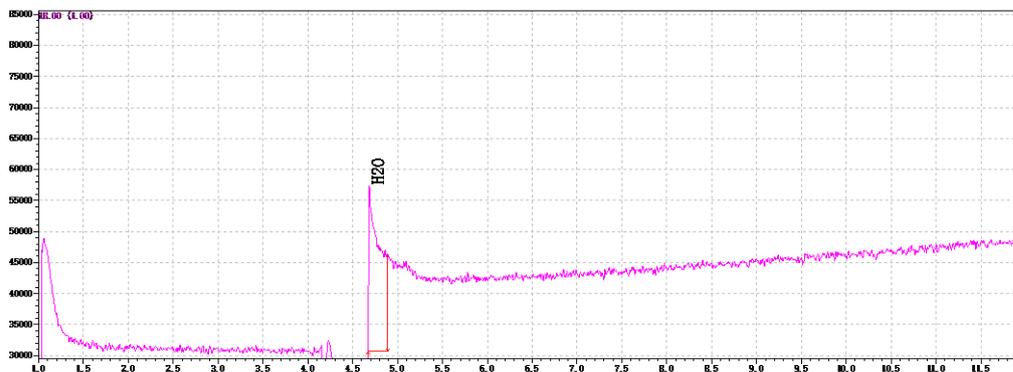


图 A.1 丙烯中水在 CP-volamine 色谱柱上的分离情况

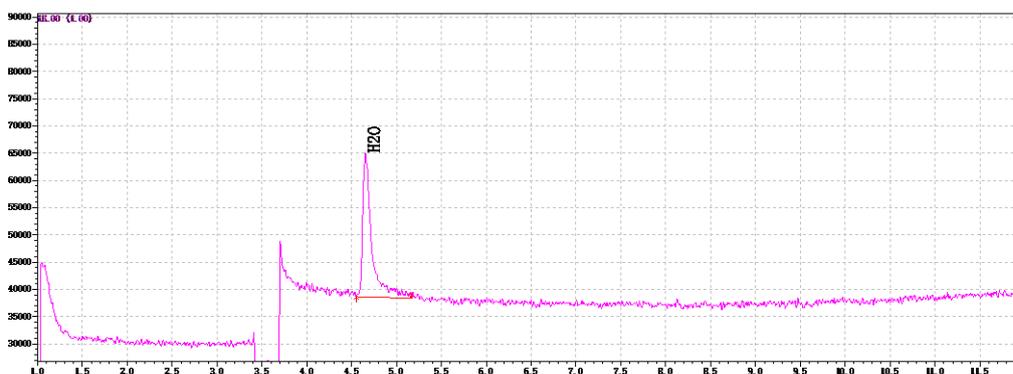


图 A.2 乙烯中水在 CP-volamine 色谱柱上的分离情况

在表 A.1 的色谱条件下，采用 CP-volamine 色谱柱对乙烯和丙烯中的水含量进行分析检测。由图 A.1 和图 A.2 可见，水峰与丙烯峰有部分重叠的现象，会影响丙烯中水的定性和定量分析。因此采用该色谱柱无法对丙烯中的水进行测定。

#### 2.1.2 乙烯中的水在 HP-Innowax 色谱柱上的分离情况

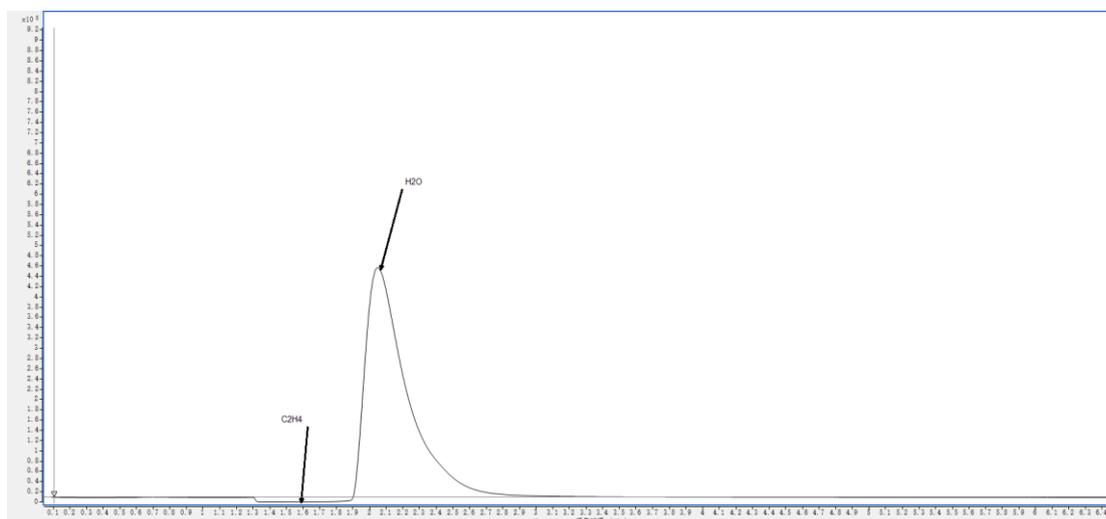


图 A.3 乙烯中水在 HP-Innowax 色谱柱上的分离情况

在表 A.1 的色谱条件下，采用 HP-Innowax 色谱柱对乙烯中的水进行分析。由图 A.3 可见，水无法与乙烯有效分离，有部分共流出现象，影响乙烯中水的定量分析，因此采用该色谱柱无法对乙烯中的水进行测定。

### 2.1.3 乙烯中水在 GS-GasPro 色谱柱上的分离情况

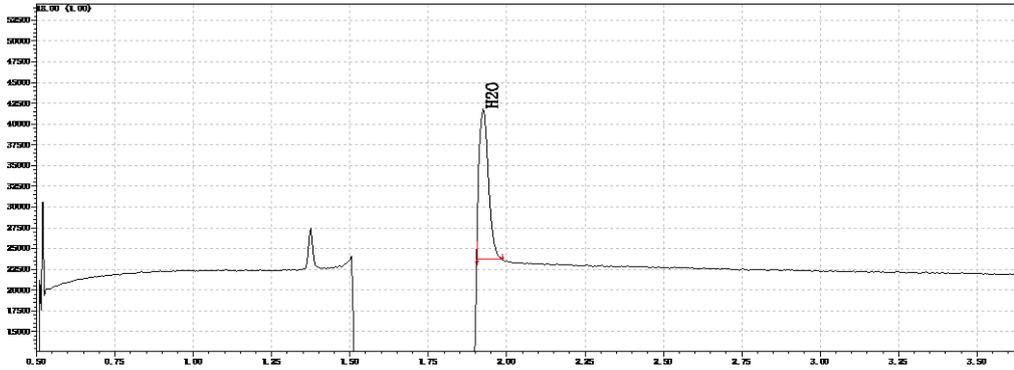


图 A.4 乙烯中水在 GS-GasPro 色谱柱上的分离情况

在表 A.1 的色谱条件下，采用 GS-GasPro 色谱柱对乙烯中的水进行分析。由图 A.4 可见，水无法与乙烯有效分离，有部分共流出现象，会影响乙烯中水的定性和定量分析。因此采用该色谱柱无法对乙烯中的水进行测定。

### 2.1.4 乙烯中水在 PoraPlot U 色谱柱上的分离情况

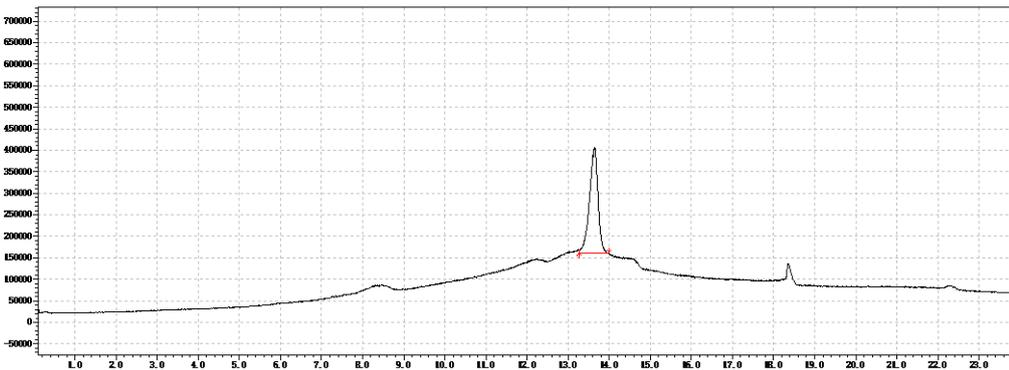


图 A.5 乙烯中水在 PoraPlot U 色谱柱上的分离情况

在表 A.1 的色谱条件下，采用 PoraPlot U 色谱柱对乙烯底的水标准气体进行分析。由图 A.5 可见，水峰附近基线出现严重波动，色谱峰出现拖尾，会影响乙烯中水的定性和定量分析。因此采用该色谱柱无法对乙烯中的水进行测定。

### 2.1.5 乙烯、丙烯中水在 PoraPLOT Q 色谱柱上的分离情况

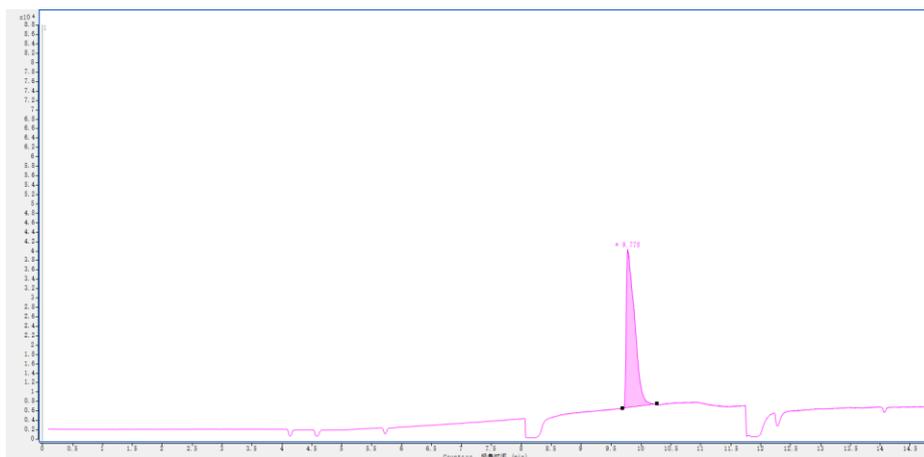


图 A.6 乙烯、丙烯中水在 PoraPLOT Q 色谱柱上的分离情况

表 A.2 乙烯中水在 PoraPLOT Q 色谱柱上重现性情况

	1	2	3	4	5	6	RSD%
响应值	26563	14273	29774	9660	16248	12013	41.26

在表 A.1 的色谱条件下，采用 PoraPLOT Q 色谱柱对乙烯中的水进行分析时。由图 A.6 可见，乙烯出峰时间约为 8.2min 左右，水出峰时间为 9.8min，丙烯出峰时间约为 12min 左右，三者可以达到基线分离，但是在分析时发现使用该色谱柱在连续进样时重现性较差，如表 A.2 所示，因此采用该色谱柱无法对乙烯中的水进行测定。

### 2.1.6 乙烯、丙烯中水在 Watercol™ 1910 色谱柱上的分析情况

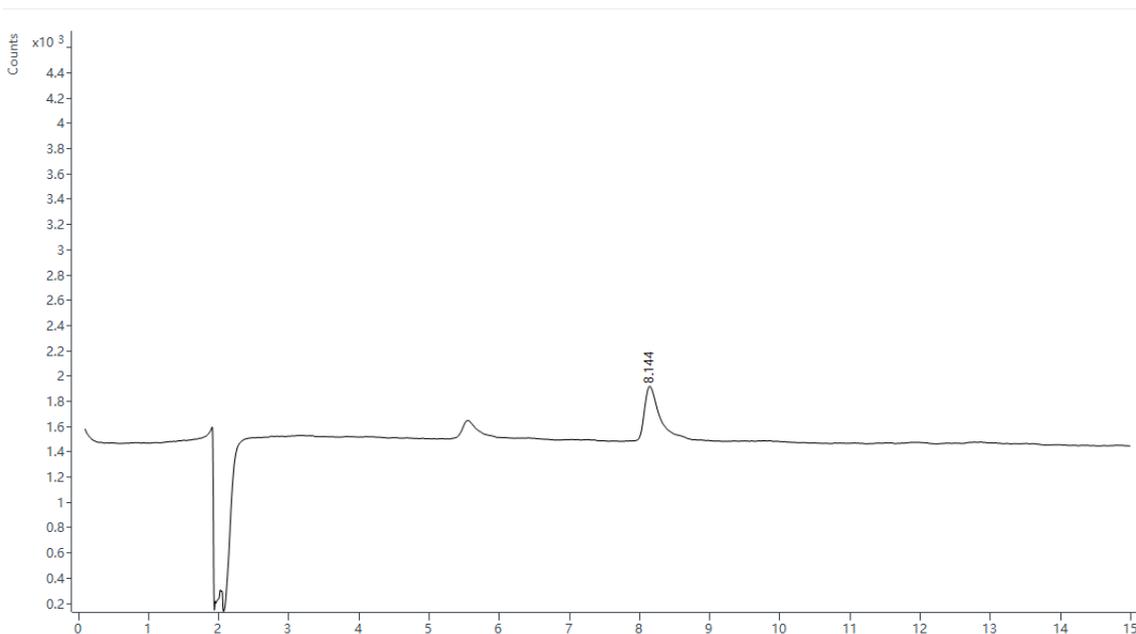


图 A.7 乙烯中水在 Watercol™ 1910 色谱柱上的分离情况

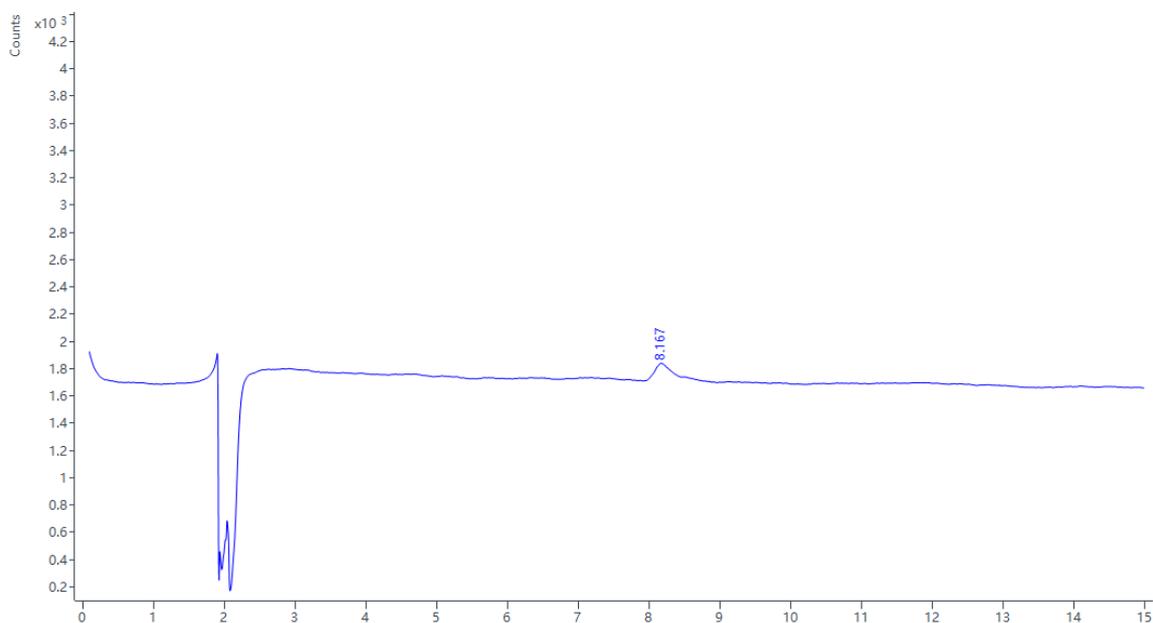


图 A.8 丙烯中水在 Watercol™ 1910 色谱柱上的分离情况

在表 A.1 的色谱条件下，采用 Watercol™ 1910 色谱柱对乙烯中的水进行分析时。由图 A.7 可见，乙烯出峰时间位于 2min 左右，由图 A.8 可见，丙烯出峰时间位于 2min 左右，水出峰时间约为 8.1min，乙烯和丙烯在该色谱柱中不保留，与水可以达到基线分离，且具有较好的重现性（如表 A.3 所示），因此选择采用该色谱柱对乙烯、丙烯中的水进行测定。

#### 2.1.7 结论

根据以上试验结果，确定采用 Watercol™ 1910 色谱柱来建立聚合用乙烯、丙烯中水的分析方法。

#### 2.3 聚合用乙烯、丙烯中水的定性分析

由图 A.7 和图 A.8 可见，在表 A.1 的典型色谱条件下，乙烯、丙烯主体与水在 Watercol™ 1910 色谱柱上可以达到基线分离，保留时间为 8.1min，水的色谱峰型良好，可以满足对其定性及定量的需求。

#### 2.4 方法的重复性试验

在表 A.1 的试验条件下，将稀释后浓度为 0.95 mL/m<sup>3</sup> 水标准气体重复进样 6 次，其平均响应值为 44504，6 次进样 RSD% 为 5.77%。

表 A.3 水标准样品重复性数据

	1	2	3	4	5	6	RSD%
响应值	46358	42788	48389	45126	42604	41762	5.77

#### 2.5 方法的最低定量检出限验证试验

按照表 A.1 中的典型操作条件，开展方法的最低定量检出限验证试验。由图 A.9 和表 A.4 所示，当试样中水的浓度为  $0.094\text{mL/m}^3$  时，水的信噪比 (S/N) 约为 8.9，重复进样 6 次得到其 RSD% 为 4.6%，可以满足气相色谱—质谱法的定量分析要求。因此，确定本方法的最低定量检出限为  $0.1\text{mL/m}^3$ 。

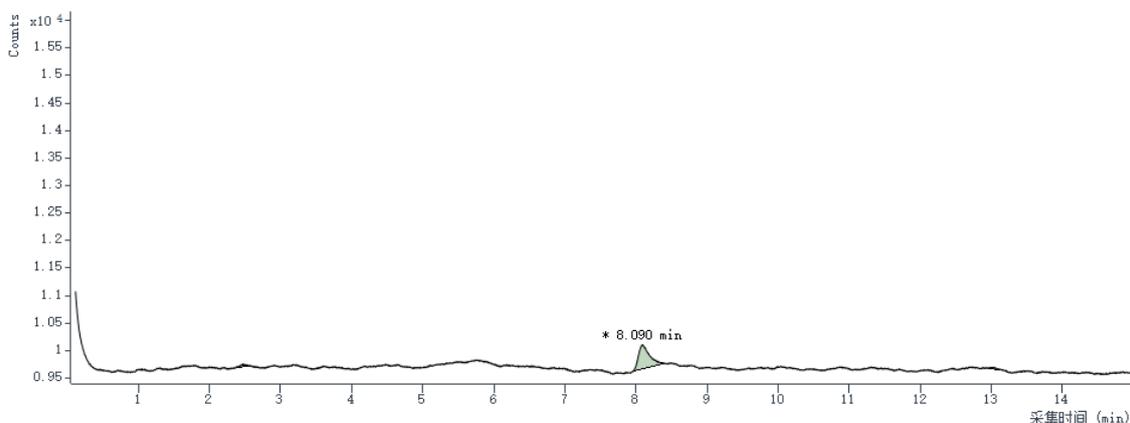


图 A.9 水的最低检出限色谱图

表 A.4 最低检出限精密度数据

	1	2	3	4	5	6	RSD%
浓度 $\text{mL/m}^3$	0.098	0.098	0.104	0.093	0.094	0.092	4.6

## 2.6 方法准确度的验证

采用稀释气，将浓度为  $9.5\text{mL/m}^3$  的水标准气体稀释 10 倍，得到理论浓度为  $0.95\text{mL/m}^3$  的气体样品。采用浓度为  $12.7\text{mL/m}^3$  的水标准样品作为标样，在表 A.1 的色谱条件下，用外标法对稀释后样品中的水进行定量分析，得到其实际浓度为  $0.94\text{mL/m}^3$ ，计算得到回收率为 98.9%。数据表明本方法准确度良好。

## 3 聚合用乙烯、丙烯中水的测定比对试验

### 3.1 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院试验数据

#### 3.1.1 水标准样品重复性数据

在表 A.1 的试验条件下，将稀释后浓度为  $0.95\text{mL/m}^3$  水标准气体重复进样 6 次，其平均响应值为 40413，6 次进样 RSD% 为 4.9%

表 A.5 水标准样品重复性数据（石油化工研究院）

	1	2	3	4	5	6	RSD%
响应值	42884	42920	38648	39314	38779	39936	4.9

#### 3.1.2 最低检测出限试验数据

按照表 A.1 中的典型操作条件，开展方法的最低定量检出限验证试验。在表 A.1 的试验条件下，当试样中水的浓度为  $0.1 \text{ mL/m}^3$  时，信噪比 (S/N) 约为 11，可以满足气相色谱—质谱法的定量分析要求。

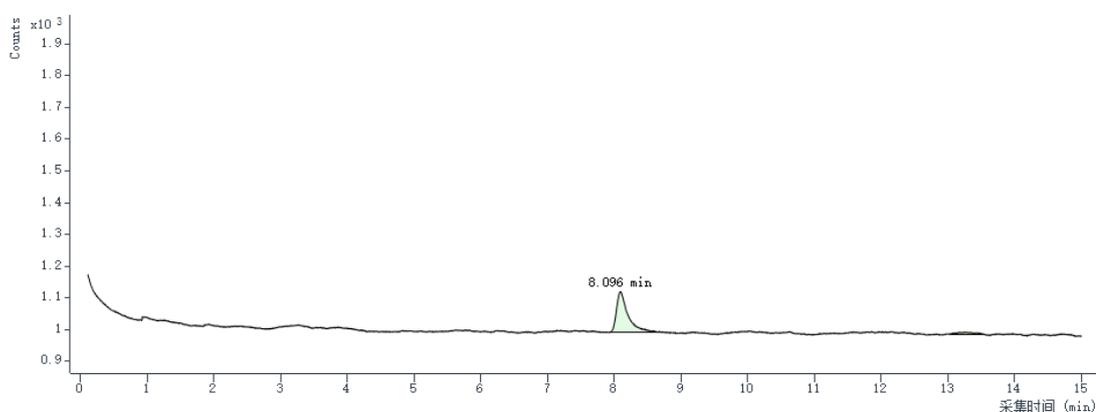


图 A.10 水的最低检出限色谱图（石油化工研究院）

### 3.1.3 方法准确度的验证

采用稀释气，将浓度为  $9.5 \text{ mL/m}^3$  的水标准气体稀释 10 倍，得到理论浓度为  $0.95 \text{ mL/m}^3$  的气体样品。采用浓度为  $12.7 \text{ mL/m}^3$  的水标准样品作为标样，在表 A.1 的色谱条件下，用外标法对稀释后样品中的水进行定量分析，得到其响应值为 39936，计算出其实际浓度为  $0.88 \text{ mL/m}^3$ ，计算得到加标回收率为 93%。数据表明本方法准确度良好。

## 3.2 岛津企业管理（中国）有限公司试验数据

### 3.2.1 水标准样品重复性数据

在表 A.1 的试验条件下，将稀释后浓度为  $0.95 \text{ mL/m}^3$  水标准气体重复进样 6 次，其响应值相对标准偏差为 4.7%。

表 A.6 水标准样品重复性数据（岛津）

	1	2	3	4	5	6	RSD%
响应值	29797	31138	28054	30328	28953	27536	4.7

### 3.2.2 最低检测出限试验数据

按照表 A.1 中的典型操作条件，开展方法的最低定量检出限验证试验。在表 A.1 的试验条件下，当试样中水的浓度为  $0.1 \text{ mL/m}^3$  时，信噪比 (S/N) 约为 4.8，可以满足气相色谱—质谱法的定量分析要求。

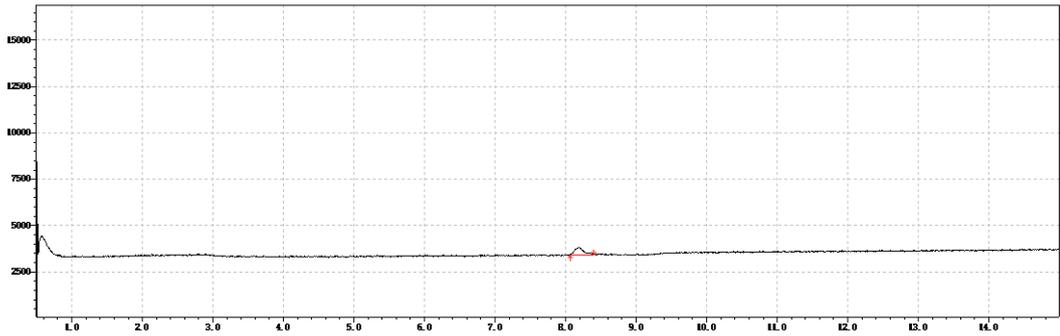


图 A.11 水的最低检出限色谱图（岛津）

### 3.2.3 方法准确度的验证

采用稀释气，将浓度为  $9.5 \text{ mL/m}^3$  的水标准气体稀释 10 倍，得到理论浓度为  $0.95 \text{ mL/m}^3$  的气体样品。采用浓度为  $12.7 \text{ mL/m}^3$  的水标准样品作为标样，在表 A.1 的色谱条件下，用外标法对稀释后样品中的水进行定量分析，得到其响应值为 29797，计算出其实际浓度为  $0.97 \text{ mL/m}^3$ ，计算得到加标回收率为 102%。数据表明本方法准确度良好。

## 3.3 安捷伦科技（中国）有限公司试验数据

### 3.3.1 水标准样品重复性数据

在表 A.1 的试验条件下，将稀释后浓度为  $0.95 \text{ mL/m}^3$  水标准气体重复进样 6 次，其响应值相对标准偏差为 8.0%。

表 A.7 水标准样品重复性数据（安捷伦）

	1	2	3	4	5	6	RSD%
响应值	4857	4773	4163	4801	4206	4112	8.0

### 3.3.2 最低检测出限试验数据

按照表 A.1 中的典型操作条件，开展方法的最低定量检出限验证试验。在表 A.1 的试验条件下，当试样中水的浓度为  $0.095 \text{ mL/m}^3$  时，信噪比（S/N）约为 20.3，可以满足气相色谱—质谱法的定量分析要求。

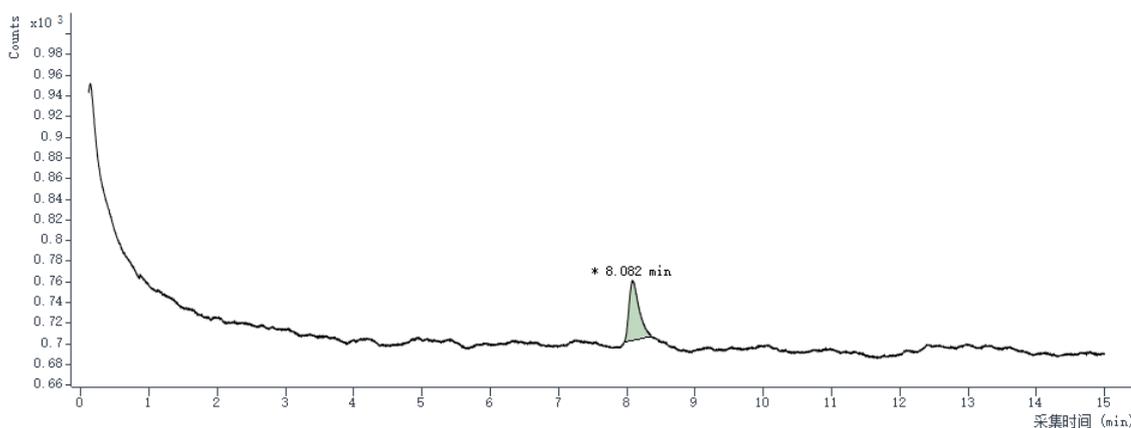


图 A.12 水的最低检出限色谱图（安捷伦）

### 3.3.3 方法准确度的验证

采用稀释气，将浓度为  $9.5\text{mL/m}^3$  的水标准气体稀释 10 倍，得到理论浓度为  $0.95\text{mL/m}^3$  的气体样品。采用浓度为  $12.7\text{mL/m}^3$  的水标准样品作为标样，在表 A.1 的色谱条件下，用外标法对稀释后样品中的水进行定量分析，得到其响应值为 4428，计算出其实际浓度为  $0.92\text{mL/m}^3$ ，计算得到加标回收率为 96.8%。数据表明本方法准确度良好。

### 3.4 方法的再现性验证

采用稀释气，将浓度为  $9.5\text{mL/m}^3$  的水标准气体稀释 10 倍，得到理论浓度为  $0.95\text{mL/m}^3$  的气体样品。采用浓度为  $12.7\text{mL/m}^3$  的水标准样品作为标样，在表 A.1 的色谱条件下，四家不同实验室对样品进行分析，结果见表 A.8。

表 A.8 方法的再现性数据

	实验室名称	水含量分析结果 $\text{mL/m}^3$
1	中石化（北京）化工研究院有限公司	0.94
2	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	0.88
3	岛津企业管理（中国）有限公司	0.97
4	安捷伦科技（中国）有限公司	0.92

表 A.8 中数据表明，四家实验室比对试验数据的 RSD% 为 4.07%，说明本方法再现性良好，适于作为标准方法进行推广。

## 4 GC-MS 方法与卡尔费休法比对试验

采用本标准方法（GC-MS）与卡尔费休法，同时对多个实际丙烯试样中的水含量进行定量分析，得到的结果如表 A.9 所示。

表 A.9 本方法与卡尔费休法比对试验数据

样品编号	样品名称	GC-MS 定量结果 (mL/m <sup>3</sup> )	GC-MS 定量结果 (mg/kg)	卡尔费休定量结果 (mg/kg)	相对偏差
1	丙烯	22.00	9.41	10.95	8%
2	丙烯	1175.76	503.90	452.04	11%

由表 A.9 中比对试验数据得知,同时采用 GC-MS 和卡尔费休法对 1 号丙烯中的水含量进行定量分析时,结果之差为 1.54mg/kg,可见 GC-MS 法的数据结果在卡尔费休法的结果重复性范围内,在样品水含量在 1ppm-50ppm 时,准确度达到 GB/T 3727-2003 的水平。

注:GB/T 3727-2003 中对卡尔费休法的重复性要求为:对水分含量在 1mg/kg~50mg/kg 范围内的同一试样做两次重复测定,所得结果之差应不大于 3mg/kg。

## 5 单位转换公式

气体体积浓度(mL/m<sup>3</sup>)与质量浓度 (mg/kg) 的转换公式如下:

$$C_{\text{质量}} = \frac{C_{\text{体积}} \times M_{\text{待测}}}{M_{\text{样品}}}$$

参数说明:  $C_{\text{质量}}$ —气体质量浓度,单位为毫克每千克 (mg/kg);

$C_{\text{体积}}$ —气体体积浓度,单位为毫升每立方米 (mL/m<sup>3</sup>);

$M_{\text{待测}}$ —待测组分摩尔质量,单位为克每摩尔 (g/mol);

$M_{\text{样品}}$ —气体样品摩尔质量,单位为克每摩尔 (g/mol);

## 6 结论

本标准建立了气相色谱-质谱联用法测定聚合用乙烯、丙烯中微量水的方法。在优化后的操作条件下确定了水的保留时间,并采用气相色谱-质谱联用仪建立了微量水的定量分析方法,同时确定了本方法的重复性、准确度和最低检出限。在随后的比对试验中,各家单位均在推荐的色谱试验条件下,采用相同型号色谱柱和不同仪器,分别对本标准方法进行了验证。

试验数据表明,本方法回收率在 89.8%~102.0%之间,可以满足聚合用乙烯、丙烯中微量水的测定。依据水对聚合催化剂的影响相关数据,和对比试验中各个单位采用不同仪器获得的最低检出限数据,确定本标准的水的定量范围为不低于 0.10mL/m<sup>3</sup>。

综上所述，本方法操作简单、分析时间短，适用于水含量不低于  $0.10\text{mL/m}^3$  的聚合用乙烯、丙烯的测定，并适宜作为标准方法进行推广。