

ICS 71.080.10

CCS G 16

C I E S C

团 体 标 准

T/CIESC XX—202X

聚合用乙烯、丙烯中微量水的测定
气相色谱-质谱法

Determination of trace water in ethylene and propylene for
polymerization gas chromatography-mass spectrometry method

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中国化工学会 发布

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国化工学会提出并归口。

本文件起草单位： 。

本文件主要起草人：

聚合用乙烯、丙烯中微量水的测定

气相色谱-质谱法

警示——本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规的规定。

1 范围

本文件规定了用气相色谱-质谱联用法测定聚合用乙烯、丙烯中微量水的含量。
本文件适用于水含量不低于 0.10 mL/m^3 的聚合用乙烯、丙烯的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

在本文件规定的条件下，将适量均匀汽化后的乙烯或丙烯试样注入色谱仪，试样中各组分通过色谱柱完全分离后进入质谱检测器，采用选择离子检测（SIM）模式进行检测，外标法计算试样中水含量。

5 试剂或材料

5.1 载气

氦气，纯度不低于 99.9995%（体积分数）。

5.2 水标准样品

采用市售有证的水气体标准样品，底气为乙烯或丙烯。标准样品中水的含量应与待测试样相近。

5.3 稀释气

氦气，纯度不低于 99.9995%（体积分数），水含量低于 0.10 mL/m^3 。

6 仪器设备

6.1 气相色谱仪

配有六通进样阀（定量环体积 1.0mL），具有分流/不分流进样口，柱温箱具有程序升温功能，配有电子压力控制系统。典型的气相色谱仪配置参见附录 A。

6.2 检测器

质谱检测器：配有电子电离源（EI），每秒或少于 1 秒可以完成 17 amu~200 amu 扫描，可以进行选择离子检测（SIM）。

6.3 色谱柱

固定相为 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的熔融石英毛细管柱，柱长 30m，柱内径 250 μm，液膜厚度 0.2 μm。其他等效色谱柱也可使用。

6.4 汽化装置

具有进样前将液态试样均匀闪蒸汽化的功能，可保证液态试样完全汽化。

6.5 数据处理系统

可进行数据采集和处理。

6.6 载气净化装置

用于除去载气中的水、烃类等杂质。

6.7 气路系统

使用的气体减压阀、管线等和试样接触部分的材质都应不与试样中各组分发生物理和化学反应，例如使用经过钝化处理的不锈钢、特氟龙材料等。

6.8 气体稀释仪

根据试样中水的含量，选择具有合适稀释范围的气体稀释仪，可将标准样品（5.2）按一定比例进行稀释。

7 采样

采样中的安全要求应符合 GB/T 13289 和 GB/T 13290 中的规定。采样前，采样设备应保持清洁和干燥，设备的采样阀、管线、容器等与试样接触部分的材质应不与试样发生物理和化学反应。

8 试验步骤

8.1 仪器准备

8.1.1 按照制造商要求，安装气相色谱与质谱检测器。

8.1.2 连接载气和辅助气管线，将载气净化装置安装在气源和载气入口之间的管线上。

注：若不使用净化装置，会显著降低色谱柱寿命。按照仪器制造商要求定期更换载气净化装置，也可在管线上安装指示型捕集阱，根据指示更换载气净化装置。

8.1.3 打开气源，接通电源，开启真空泵、质谱检测器和气相色谱开关。联机正常后，按要求调节仪器参数、抽真空并预热仪器。推荐的典型操作条件参见表 1。典型的提取离子色谱图和水的保留时间参见附录 B。

表 1 推荐的典型操作条件

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
	初始温度/°C	60	采集方式
	恒定时间/min	15	水的质荷比 (m/z)
定量环体积/mL	1.0	—	—

8.1.4 仪器性能检查

仪器稳定后, 采用制造商推荐的调谐用标准物质或试剂对质谱检测器进行调谐, 得到的调谐质谱图应符合制造商要求。仪器调谐正常后, 待基线稳定, 则可以进行样品测定。

8.2 进样系统准备

8.2.1 气态样品进样

将气态样品钢瓶与仪器连接, 打开钢瓶阀门, 用待测样品充分冲洗进样系统, 关闭阀门, 待压力平衡后进样, 开始测定。

8.2.2 液态样品进样

在通风良好的环境下, 将液态样品钢瓶垂直放置 (如果钢瓶有内插管, 需将此内插管置于顶部)。轻开钢瓶底端阀门, 检查样品中是否有水或沉积物, 如果有则需要重新取得干净的试样再进行测定。

将钢瓶底部阀门连接至汽化装置的液体进样口, 打开阀门让液体样品充满管线。液体样品经过汽化装置均匀汽化, 确保汽化后样品充分冲洗进样系统后, 关闭汽化装置进样阀门, 待压力平衡后进样, 开始测定。

8.3 标准样品的测定

根据水标准样品 (5.2) 状态, 按照表 1 所示操作条件, 采用 8.2.1 或 8.2.2 的进样方式, 将水标准样品注入气相色谱-质谱联用仪进行测定, 确定水的保留时间。重复测定至少两次, 记录标准样品中水的峰面积, 两次重复测定的峰面积之差应不大于其平均值的 10%, 取其平均值用于计算。

注: 如需要, 可采用稀释气 (5.3) 和气体稀释仪 (6.8) 将水标准样品 (5.2) 按一定比例进行稀释, 必要时需扣除稀释气空白。

8.4 试样的测定

根据试样状态, 按照与标准样品测定时相同的操作条件, 采用 8.2.1 或 8.2.2 的进样方式, 将试样注入气相色谱-质谱联用仪进行测定, 重复测定两次, 两次重复测定的峰面积之差应不大于其平均值的 10%, 记录试样中水的峰面积。

9 试验数据处理

9.1 计算

试样中水的含量 φ_i ，以毫升每立方米(mL/m^3)计，按式(1)计算：

$$\varphi_i = \frac{\varphi_s \times A_i}{A_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A_i ——试样中水的峰面积；

A_s ——水标准样品中水的峰面积；

φ_s ——标准样品中水的含量，单位为毫升每立方米(mL/m^3)。

9.2 结果的表示

以两次平行测定结果的算术平均值作为分析结果，按 GB/T 8170 规定进行数值修约，精确至 0.01 mL/m^3 。

10 重复性

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其算术平均值的 15%，以大于 15% 的情况不超过 5% 为前提。

11 质量保证和控制

11.1 实验室需定期进行质量控制样品测定，以保证结果的准确性。

11.2 质量控制样品应当是稳定的，可以是市售有证的标准样品，也可以是自行稀释的标准样品，或是经过多次重复分析和数理统计而确定其平均值的实际样品。

12 试验报告

试验报告应包括下列内容：

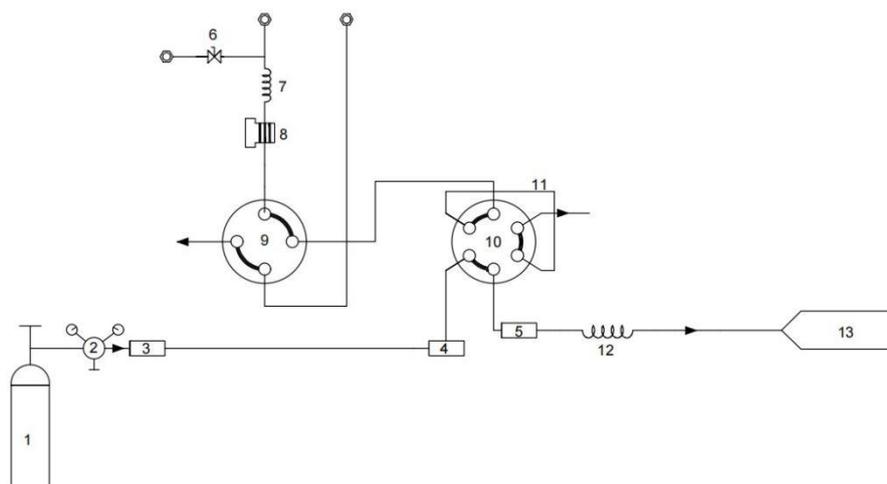
- a) 有关试样的全部资料，例如名称、批号、采样地点、采样时间等；
- b) 本文件编号；
- c) 测定结果；
- d) 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明；
- e) 分析人员的姓名及分析日期等；
- f) 未包括在本文件中的任何操作及自由选择的操作条件的说明。

附录 A
(资料性)

典型的气相色谱仪配置图

A.1 典型的气相色谱仪配置图

典型的气相色谱仪配置图见图 A.1。



标引序号说明：

- 1——载气钢瓶；
- 2——减压阀；
- 3——氮气净化器；
- 4——电子流量控制；
- 5——分流进样口；
- 6——放空阀；
- 7——阻尼；
- 8——闪蒸进样器；
- 9——闪蒸进样器四通阀；
- 10——六通进样阀；
- 11——定量环；
- 12——色谱柱；
- 13——质谱检测器。

图 A.1 典型的气相色谱仪配置图

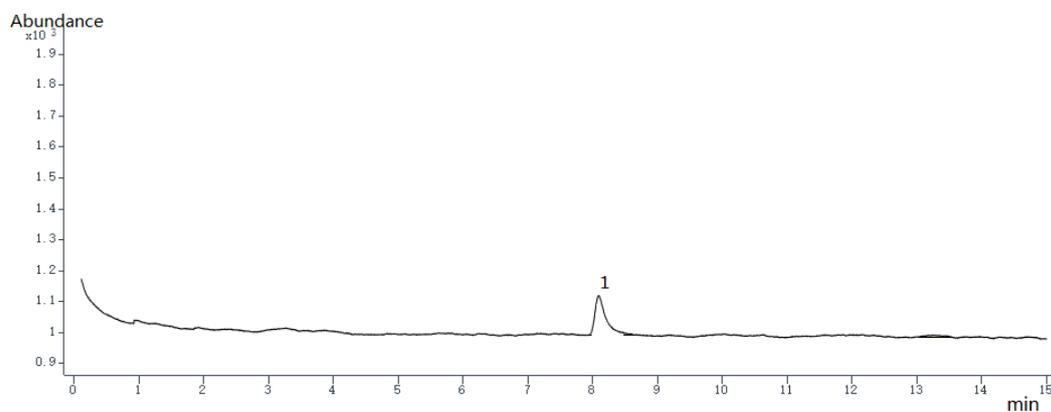
附录 B

(资料性)

典型的提取离子色谱图和水的保留时间

B.1 典型的提取离子色谱图

典型的提取离子色谱图见图 B.1。



标引序号说明:

1——水。

图 B.1 典型的提取离子色谱图

B.2 水的保留时间

水的保留时间见表 B.1。

表 B.1 水的保留时间

序号	组分名称	保留时间/min
1	水	8.1

本标准版权归中国化工学会所有。除了用于国家法律或事先得到中国化工学会文字上的许可外，不许以任何形式复制该标准。

中国化工学会地址：北京市朝阳区安定路 33 号化信大厦 B 座 7 层
 邮政编码：100029 电话：010-64455951 传真：010-64411194
 网址：www.ciesc.cn