

ICS 71.080.10

CCS G 16

C I E S C

中国化工学会团体标准

T/CIESC XX—202X

聚合级乙烯、丙烯中微量一氧化二氮
的测定 气相色谱-质谱法

Standard Test Method for Nitrous oxide in Polymer Grade Ethylene and
Propylene by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

(征求意见稿)

2024-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：

聚合级乙烯、丙烯中微量一氧化二氮的测定

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级乙烯、丙烯中一氧化二氮的含量。
本文件适用于一氧化二氮含量不低于 0.1 mL/m^3 的聚合级乙烯、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 方法原理

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气相色谱，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，并用标准曲线法计算试样中一氧化二氮含量。

5 试剂与材料

5.1 载气

氮气，纯度不低于 99.999%（体积分数），总烃类物质含量低于 0.5 mL/m^3 （以甲烷计）。

5.2 一氧化二氮标准样品

采用市售有证的一氧化二氮气体标准样品，底气为乙烯或丙烯。

5.3 稀释气

乙烯、丙烯，纯度均大于 99.7%，且不含待测物。

6 仪器与设备

6.1 气相色谱仪

配有满足要求的适当体积定量环的气体进样阀，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的任何气相色谱仪。典型的气相色谱配置参见附录 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 35 amu~500 amu 扫描，可以进行选择离子检测（SIM）。

6.3 色谱柱

色谱柱：长约 50 m、内径约 0.32 mm，内壁键合约 10 μm 聚苯乙烯—二乙烯基苯的毛细管柱，或其他等效色谱柱。

6.4 汽化装置

具有进样前将液态试样均匀汽化的功能。

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

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 测定步骤

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。典型质量色谱图和一氧化二氮保留时间参见附录 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		200	接口温度/°C	200
柱箱温度	初始温度/°C	40	电离电压/eV	70
	恒定时间/min	8	采集方式	选择离子检测 (SIM)
	升温速度/(°C/min)	30	一氧化二氮质荷比	m/z=44
	终温/°C	180	—	—
	恒定时间/min	5	—	—
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

将气态样品钢瓶与仪器连接, 打开钢瓶阀门用待测样品冲洗进样系统 20s 后, 关闭阀门, 待压力平衡后进样, 开始测定。

8.2.2 液态样品

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和沉积物, 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, 确保汽化后样品冲洗色谱进样系统 2 min 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 校准曲线的绘制

8.3.1 采用稀释气 (5.3) 和气体稀释仪 (6.8) 将一氧化二氮标准样品 (5.2) 按一定比例进行稀释, 用以配制一系列校准标准样品, 必要时需扣除稀释气空白。针对不同浓度范围的样品, 采用不同的校准曲线。

注: 也可采用市售的不同浓度的一氧化二氮标准样品, 按照表 1 所示操作条件, 进行校准曲线的绘制。

8.3.2 根据标准样品状态, 按照表 1 所示操作条件, 采用 8.2.1 或 8.2.2 的进样方式, 将不同浓度的标准样品注入气相色谱-质谱联用仪进行测定, 确定一氧化二氮的保留时间, 并记录一氧化二氮的峰面积, 每个标准样品应重复测定三次, 三次测定结果的相对标准偏差不超过 5%。用每个校准标准样品中一氧化二氮的浓度 (以毫升每立方米计) 与其三次测定的平均峰面积建立曲线, 此曲线应是线性的, 线性相关系数应大于 0.99。试样测定前, 需用标准样品检查系统性能至少一次。

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，记录试样中一氧化二氮的峰面积。

9 结果计算

9.1 计算

试样中一氧化二氮的含量 φ_i ，以毫升每立方米 (mL/m^3) 计，按式 (1) 计算：

$$\varphi_i = \frac{A_i - b}{a} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A_i —— 试样中一氧化二氮的峰面积；

a —— 一氧化二氮标准曲线的斜率；

b —— 一氧化二氮标准曲线的截距。

9.2 结果的表示

以两次平行测定的算术平均值作为其分析结果，按 GB/T 8170 规定进行数值修约，精确至 $0.01 \text{ mL}/\text{m}^3$ 。

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 质量控制与保证

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 报告

报告应包括下列内容：

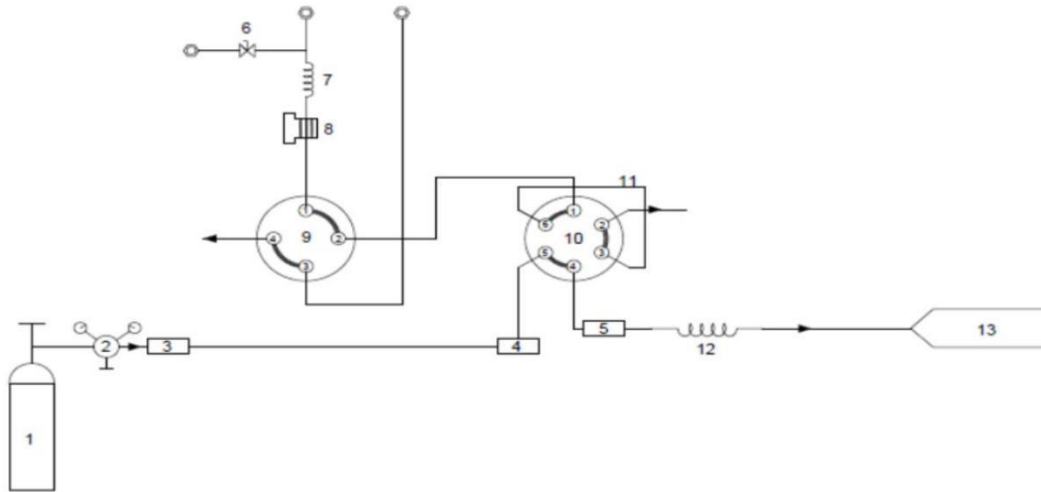
- a) 有关试样的全部资料，例如名称、批号、采样地点、采样时间等；
- b) 本文件编号；
- c) 测定结果；
- d) 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明；
- e) 分析人员的姓名及分析日期等；
- f) 未包括在本文件中的任何操作及自由选择的操作条件的说明。

附录 A
(资料性)

典型的气相色谱配置图

A.1 典型的气相色谱配置图

典型的气相色谱配置图见图 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 典型的气相色谱配置图

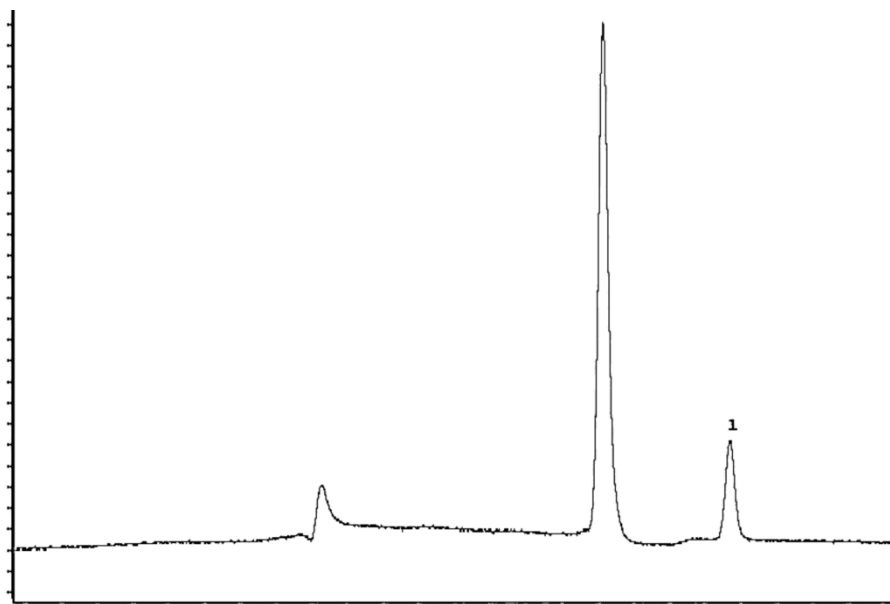
附录 B

(资料性)

典型的提取离子色谱图和一氧化二氮保留时间

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—— 一氧化二氮。

图 B.1 典型的提取离子色谱图

B.2 一氧化二氮保留时间

一氧化二氮保留时间见表 B.1。

表 B.1 一氧化二氮保留时间

序号	组分名称	保留时间/min
1	一氧化二氮	6.533

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