

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5579~5583—2019

对苯二甲酸加氢精制催化剂活性试验方法、
聚氧化乙烯催化剂化学成分分析方法和
活性试验方法、液化气中正构烯烃
制异丁烯催化剂活性试验方法
以及乙烯气相聚合催化剂
化学成分分析方法
(2019)

2019-12-24 发布

2020-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 录

HG/T 5579—2019	对苯二甲酸加氢精制催化剂活性试验方法	(1)
HG/T 5580—2019	聚氧化乙烯催化剂化学成分分析方法	(9)
HG/T 5581—2019	聚氧化乙烯催化剂活性试验方法	(19)
HG/T 5582—2019	液化气中正构烯烃制异丁烯催化剂活性试验方法	(27)
HG/T 5583—2019	乙烯气相聚合催化剂化学成分分析方法	(37)

ICS 71. 100. 99
G 74

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5583—2019

乙烯气相聚合催化剂化学成分分析方法

Analytical method of chemical composition
for gas phase ethylene polymerization catalyst

2019-12-24 发布

2020-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会化工催化剂分技术委员会 (SAC/TC63/SC10) 归口。

本标准起草单位：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中石化南京化工研究院有限公司。

本标准主要起草人：王登飞、何书艳、赵铁凯、杨晓彦、高宇新、张明强、闫义彬、任合刚、赵增辉、韦德帅。

乙烯气相聚合催化剂化学成分分析方法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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规定的条件。

1 范围

本标准规定了乙烯气相聚合催化剂化学成分分析方法。

本标准适用于乙烯气相聚合催化剂中钛 (Ti)、镁 (Mg)、铝 (Al)、四氢呋喃 (THF) 质量分数的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.6 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第6部分：准确度值的实际应用

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 一般规定

本标准所用试剂和水，在没有注明要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。试验中所用的杂质测定用标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 602 和 GB/T 603 的规定制备。

4 钛 (Ti)、镁 (Mg)、铝 (Al) 质量分数的测定

4.1 原理

试样用硝酸和氢氟酸加热溶解后，经雾化形成气溶胶，由载气带入等离子体内，在高温和惰性氩气气氛中挥发、原子化、激发和电离。被测元素的原子或离子被激发时发射出待测元素的特征光谱线，经半导体固态检测器转变为电信号强度，根据谱线强度与浓度的线性关系用标准工作曲线法计算样品中的钛、镁、铝含量。

4.2 试剂

4.2.1 氢氟酸。

4.2.2 硝酸。

4.2.3 钛标准溶液：1 000 mg/L。

4.2.4 镁标准溶液：1 000 mg/L。

4.2.5 铝标准溶液：1 000 mg/L。

4.3 仪器设备

4.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

4.3.2 聚四氟乙烯烧杯：100 mL。

4.4 试验步骤

4.4.1 试料溶液的制备

在氮气保护下，用 100 mL 聚四氟乙烯烧杯称取约 0.1 g 样品（精确至 0.000 1 g），加入 10 mL 水、2 mL 硝酸、5 mL 氢氟酸，在电热板上缓慢加热至液体完全蒸发。冷却后，加入 2 mL 硝酸、20 mL 水，在电热板上加热至沸腾。待样品完全溶解后冷却至室温，将试液定量转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。测试乙烯气相聚合浆液态催化剂时，需将催化剂中的白油在氮气氛围、室温下用易挥发的轻组分有机物如己烷置换清洗 10 次以上，干燥至恒量后，再取样测试。

4.4.2 工作曲线的绘制

4.4.2.1 取 5 只 100 mL 容量瓶，分别加入钛（或镁、铝）标准溶液 0 mL、0.1 mL、1 mL、2 mL、5 mL。在每只容量瓶中各加入 5 mL 硝酸，用水稀释至刻度，摇匀。相应钛（或镁、铝）的浓度分别为 0 mg/L、1 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L。

4.4.2.2 按仪器工作条件，用高纯氩气等离子体火炬，以不加入钛（或镁、铝）标准溶液的空白溶液调零，于波长 334.940 nm（或 285.213 nm、396.200 nm）处测定溶液的分析线信号强度。

4.4.2.3 以上述溶液中钛（或镁、铝）的浓度（单位为毫克每升）为横坐标、钛（或镁、铝）的分析线信号强度值为纵坐标绘制工作曲线，或计算出线性回归方程，线性相关系数 r 大于等于 0.999 0。

4.4.3 样品测定

量取一定量的试料溶液，置于烧杯中，按 4.4.2.2 中的规定测定试料溶液中钛（或镁、铝）的分析线信号强度，从工作曲线上查出或用线性回归方程计算出试料溶液中钛（或镁、铝）的浓度。

4.5 试验数据处理

钛（或镁、铝）质量分数 w ，按公式（1）计算：

$$w = \frac{cV \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c ——试料溶液中钛（或镁、铝）的浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试料溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——样品的质量的数值，单位为克（g）。

5 四氢呋喃（THF）质量分数的测定

5.1 原理

用丙酮萃取催化剂试样中的四氢呋喃，加入已知量的内标物醋酸异丙酯，采用氢火焰离子化检测器，在合适的色谱条件下色谱峰中四氢呋喃和内标物醋酸异丙酯分离，得出不同的峰面积，依据内标物的加入量和所测得的峰面积比值计算出样品中四氢呋喃的含量。

5.2 试剂

5.2.1 丙酮。

5.2.2 醋酸异丙酯（IPA）：色谱标准物。

5.2.3 四氢呋喃（THF）：色谱标准物。

5.2.4 氮气：纯度大于等于 99.999%（体积分数）。

5.2.5 氢气：纯度大于等于 99.999%（体积分数）。

5.2.6 空气：高纯。

5.3 仪器设备

气相色谱仪：氢火焰离子化检测器；色谱柱为长 2 m、内径 3 mm 的不锈钢管，填充 0.178 mm～0.282 mm 的 Porapak Q（乙基苯乙烯、二乙烯基苯共聚而成）色谱填料，满足该条件的类似色谱柱均可。气相色谱操作条件见表 1。

表 1 气相色谱操作条件

项 目	指 标
柱温/℃	170
进样温度/℃	230
检测器温度/℃	230
氮气（载气）流量/(mL/min)	16
氢气流量/(mL/min)	60
空气流量/(mL/min)	400
进样量/μL	1

5.4 试验步骤

5.4.1 相对校正因子的测定

准确称取 0.1 g 醋酸异丙酯，精确至 0.000 1 g。按照醋酸异丙酯和四氢呋喃质量比分别为 1：1、1：2、1：3、1：4、1：5（也可根据实际需要调整质量比）称取四氢呋喃，置于 25 mL 容量瓶中，用丙酮稀释至刻度，混合均匀。按照上述推荐的气相色谱操作条件设定好操作参数，待基线稳定后，用微量注射器吸取 1 μL 混合标液，注入色谱柱进行分析。醋酸异丙酯的保留时间为 7.40 min，四氢呋喃的保留时间为 12.77 min。每 3 个月应进行一次校正因子的测定。

四氢呋喃相对校正因子 $F_{i/s}$ ，按公式 (2) 计算：

$$F_{i/s} = \frac{A_s m_i}{A_i m_s} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

A_s ——标样中醋酸异丙酯的峰面积的数值，单位为皮安秒 (pA · s)；

m_i ——标样中四氢呋喃的质量的数值，单位为克 (g)；

A_i ——标样中四氢呋喃的峰面积的数值，单位为皮安秒 (pA · s)；

m_s ——标样中醋酸异丙酯的质量的数值，单位为克 (g)。

5.4.2 样品测定

在氮气保护下取样，准确称取 0.3 g 催化剂样品，精确至 0.000 1 g。将样品置于样品瓶中，加入 25 mL 丙酮，再准确加入 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 醋酸异丙酯，摇匀，振荡 10 min，静置 20 min。用微量注射器吸取 1 μL 静置好的上层清液，注入色谱仪，按照表 1 的气相色谱操作条件进行分析，出峰时间不少于 20 min。四氢呋喃典型色谱图见图 1。

注：不同的色谱柱的溶剂出峰时间会略有不同。图 1 为参考色谱图。可提前采用气相色谱进纯样四氢呋喃、醋酸异丙酯确定出峰时间。

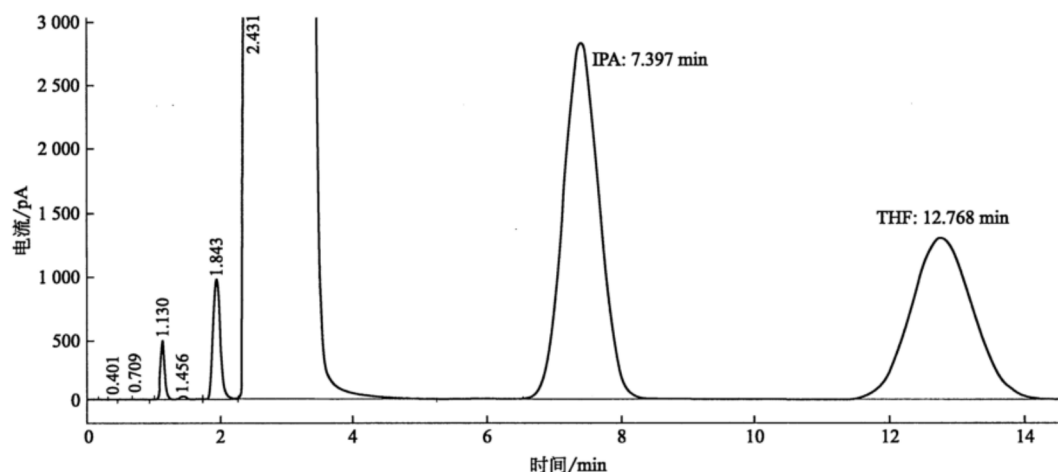


图 1 四氢呋喃典型色谱图

5.5 试验数据处理

四氢呋喃质量分数 w_1 ，按公式 (3) 计算：

$$w_1 = \frac{m_s A}{m A_s} \times F_{i/s} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_s ——醋酸异丙酯的质量的数值，单位为克 (g)；

A ——样品中四氢呋喃的峰面积的数值，单位为皮安秒 (pA · s)；

m ——样品的质量的数值，单位为克 (g)；

A_s ——醋酸异丙酯的峰面积的数值，单位为皮安秒 (pA · s)；

$F_{i/s}$ ——四氢呋喃相对校正因子。

6 精密度

6.1 概述

本标准的精密度是采用 5 个水平的催化剂样品在 5 个实验室进行协同实验得到的（每个水平样品在每个实验室各进行 2 次~3 次平行实验），然后按照 GB/T 6379.2 进行数据统计后确定方法的重复性标准差和再现性标准差，按照 GB/T 6379.6 确定重复性限 r 和再现性限 R 。按下述规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。

6.2 重复性限 r

在同一实验室，由同一操作者使用相同的设备，按相同的测试方法，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大于表 2 中的重复性限（ r ）。

6.3 再现性限 R

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的仪器，按相同的测试方法，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大于表 2 中的再现性限（ R ）。

表 2 重复性限（ r ）与再现性限（ R ）

项 目	重复性限（ r ）， $w/\%$	再现性限（ R ）， $w/\%$
钛	0.06	0.06
镁	0.05	0.06
铝	0.05	0.06
四氢呋喃	0.30	0.33

7 结果报告

取两次重复测定结果的算术平均值为测定结果，保留小数点后 2 位小数报出结果。