

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5589~5593—2019

丙烯聚合催化剂和甲基丙烯醛氧化
制甲基丙烯酸催化剂化学成分分析方法、
甲醇制低碳烯烃催化剂热磨损指数
试验方法和酸性位的测定方法
以及铝基脱硫剂硫容试验方法
(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 5589—2019	丙烯聚合催化剂化学成分分析方法	(1)
HG/T 5590—2019	甲醇制低碳烯烃催化剂热磨损指数试验方法	(13)
HG/T 5591—2019	甲醇制低碳烯烃催化剂酸性位的测定方法	(21)
HG/T 5592—2019	甲基丙烯醛氧化制甲基丙烯酸催化剂化学成分分析方法	(29)
HG/T 5593—2019	铝基脱硫剂硫容试验方法	(43)

ICS 71. 100. 99
G 74

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5589—2019

丙烯聚合催化剂化学成分分析方法

Analytical method of chemical composition for propylene 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：中国石化催化剂有限公司、中国石油化工股份有限公司北京化工研究院、中石化南京化工研究院有限公司。

本标准主要起草人：张欣、孙晓薇、常震宇、殷喜平、李叶、邱爱玲。

丙烯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

本标准规定了丙烯聚合催化剂中钛、镁、氯、酯、己烷质量分数和浆液催化剂固含量的测定方法。

本标准适用于镁钛系丙烯聚合催化剂化学成分分析。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

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

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

HG/T 5404 烯烃聚合催化剂中邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱法

JJG 178 紫外、可见、近红外分光光度计

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。试验中所用的标准滴定溶液、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 601、GB/T 602 和 GB/T 603 的规定制备。

4 钛质量分数的测定

4.1 原理

样品中的钛在硫酸介质中溶解，以 4 价钛离子的形式存在于水相中。在酸性条件下，钛离子与过氧化氢络合形成黄褐色络合物，使水相呈黄色。采用分光光度法，在波长 410 nm 下进行比色测定。根据朗伯-比尔定律计算样品中的钛含量。

4.2 试剂

4.2.1 正庚烷。

4.2.2 硫酸溶液：1+9。

4.2.3 过氧化氢溶液：30%（质量分数）。

4.2.4 钛标准溶液：0.1 mg/mL。

4.3 仪器设备

4.3.1 紫外-可见分光光度计：配备 1 cm 比色皿，技术性能满足 JJG 178 的要求。

4.3.2 分析天平：精确至 0.000 1 g。

4.3.3 容量瓶：25 mL，GB/T 12806 A 类。

4.3.4 吸量管：10 mL、100 mL，GB/T 12808 A 类。

4.4 试验步骤

4.4.1 钛标准曲线的绘制

量取钛标准溶液 0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、9.0 mL 于 8 个 25 mL 容量瓶中，分别加入 1 mL 过氧化氢溶液，用硫酸溶液定容。采用 1 cm 比色皿，于波长 410 nm 处测量吸光度。以钛的浓度为横坐标、吸光度值为纵坐标绘制曲线，得到曲线斜率 K 。

4.4.2 前处理

在氮气保护下，以减量法称取 0.08 g~0.12 g（精确至 0.000 1 g）催化剂干粉样品于 100 mL 烧杯内，加入 50 mL 硫酸溶液、1 mL 过氧化氢溶液，搅拌 5 min。转移至 100 mL 容量瓶内，用硫酸溶液洗涤，定容。加入 2 mL 正庚烷进行萃取，充分摇匀，静置至充分分层，去除上层有机相，共萃取 3 次。过滤后，滤液待测。

浆液催化剂按照 9.4，将浆液处理为干粉，再依据上述步骤操作。

4.4.3 测定

采用 1 cm 比色皿，于波长 410 nm 处用紫外-可见分光光度计测量滤液的吸光度。

4.5 试验数据处理

钛质量分数 w_1 ，按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{AV}{mK \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A ——吸光度值；

V ——滤液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——称取催化剂干粉的质量的数值，单位为克（g）；

K ——钛标液曲线的斜率的数值，单位为毫升每毫克（mL/mg）。

5 镁质量分数的测定

5.1 原理

样品中的镁在硫酸介质中溶解，以镁离子的形式存在于水相中。溶液中加入三乙醇胺、过氧化氢掩蔽剂消除钛、铝、铁等干扰，在 $\text{pH} \approx 10$ 的条件下以铬黑 T 作指示剂，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定，根据所消耗的乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的体积计算镁质量分数。

5.2 试剂

5.2.1 硫酸溶液：1+9。

5.2.2 过氧化氢溶液：30%（质量分数）。

5.2.3 氢氧化钠溶液：2+8。

5.2.4 氨-氯化铵缓冲溶液甲： $\text{pH} \approx 10$ 。

5.2.5 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液： $c(\text{EDTA}) = 0.02 \text{ mol/L}$ 。

5.2.6 三乙醇胺：1+2。

5.2.7 铬黑 T 指示液：5 g/L。

5.3 试验步骤

在氮气保护下，称取 0.04 g~0.06 g 催化剂干粉样品（精确至 0.000 1 g）于 250 mL 锥形瓶中。加入 20 mL 硫酸溶液，使样品充分溶解。加入 20 mL 三乙醇胺溶液，摇匀。用氢氧化钠溶液将 pH 值调至 10。加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲，摇匀。再滴加 10 滴过氧化氢溶液，摇匀。加入 5 滴铬黑 T 指示液，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定，当溶液变为蓝色即为终点。

浆液催化剂按照 9.4，将浆液处理为干粉，再依据上述步骤操作。

5.4 试验数据处理

镁质量分数 w_2 ，按公式（2）计算：

$$w_2 = \frac{VcM}{m \times 1000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V ——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c ——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

M ——镁的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M = 24.31$ ）；

m ——称取催化剂干粉的质量的数值，单位为克（g）。

6 氯质量分数的测定

6.1 原理

采用佛尔哈德法间接对氯离子进行测定。催化剂干粉于硫酸溶液中水解后，加入过量已知浓度的

硝酸银标准滴定溶液使催化剂中的氯离子全部以氯化银形式沉淀，剩余的硝酸银以铁铵矾作指示剂，用硫氰酸铵标准滴定溶液进行返滴定，根据所消耗的硫氰酸铵标准滴定溶液的体积计算催化剂中氯质量分数。

6.2 试剂

6.2.1 硫酸溶液：1+9。

6.2.2 硝酸溶液：1+1。

6.2.3 硝酸银标准滴定溶液：0.1 mol/L。

6.2.4 硫氰酸铵标准滴定溶液：0.1 mol/L。

6.2.5 铁铵矾指示液：400 g/L。

溶剂为 1 mol/L 硝酸。

6.3 试验步骤

6.3.1 硝酸银与硫氰酸铵的体积比的测定

准确量取 20 mL 硝酸银标准滴定溶液于 250 mL 锥形瓶中。加入 20 mL 水，摇匀。加入 3 mL 硝酸溶液，摇匀。加入 2 mL 铁铵矾指示液，用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定，直至呈现砖红色在 2 s 内不消失为终点。记录消耗硫氰酸铵标准滴定溶液的体积。计算硝酸银标准滴定溶液对硫氰酸铵标准滴定溶液的体积比 α 的数值，以 mL/mL 表示。

6.3.2 样品前处理

在氮气保护下，称取 0.04 g~0.06 g 催化剂干粉样品（精确至 0.000 1 g）于 250 mL 锥形瓶中，用胶帽密封，用注射器注入 20 mL 硫酸溶液，密封注入口，静置 30 min 后，用水冲洗锥形瓶内壁。

浆液催化剂按照 9.4，将浆液处理为干粉，再依据上述步骤操作。

6.3.3 测定

准确加入 20 mL 硝酸银标准滴定溶液，再加入 3 mL 硝酸溶液、2 mL 铁铵矾指示液。用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定至溶液显砖红色，2 s 不消失为终点。记录所消耗的硫氰酸铵标准滴定溶液的体积。

6.4 试验数据处理

氯质量分数 w_3 ，按公式（3）计算：

$$w_3 = \frac{(20 - V_\alpha)cM}{m \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

V ——消耗硫氰酸铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

α ——硝酸银标准滴定溶液对硫氰酸铵标准滴定溶液的体积比；

c ——硝酸银标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

M ——氯的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=35.45$ ）；

m ——称取试样的质量的数值，单位为克（g）。

7 酯质量分数的测定

按 HG/T 5404 的规定。

8 总己烷质量分数的测定

8.1 原理

催化剂样品水解后，以庚烷为溶剂萃取有机成分，经气相色谱分离检测得到各有机组分的峰，采用内标法，以正辛烷为内标物，测定催化剂中总己烷质量分数。

8.2 试剂

8.2.1 正辛烷。

8.2.2 正庚烷。

8.2.3 己烷。

8.3 仪器设备

8.3.1 气相色谱仪：氢火焰离子化检测器。色谱操作条件见表 1。

表 1 色谱操作条件

项 目	条 件
柱温	初始温度 50 ℃，保持 6 min，然后以 50 ℃/min 的速率升温至 180 ℃，保持 5 min
进样口温度/℃	160
检测器温度/℃	200
氮气（载气）流量/(mL/min)	30
氢气流量/(mL/min)	30
空气流量/(mL/min)	300
分流比	30 : 1
进样量/ μ L	0.6

8.3.2 电子天平：精确至 0.000 1 g。

8.3.3 色谱柱：HP-5 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m)。

8.3.4 微量注射器：10 μ L。

8.3.5 西林瓶：10 mL。

8.3.6 注射器：5 mL。

8.4 试验步骤

8.4.1 相对校正因子的测定与计算

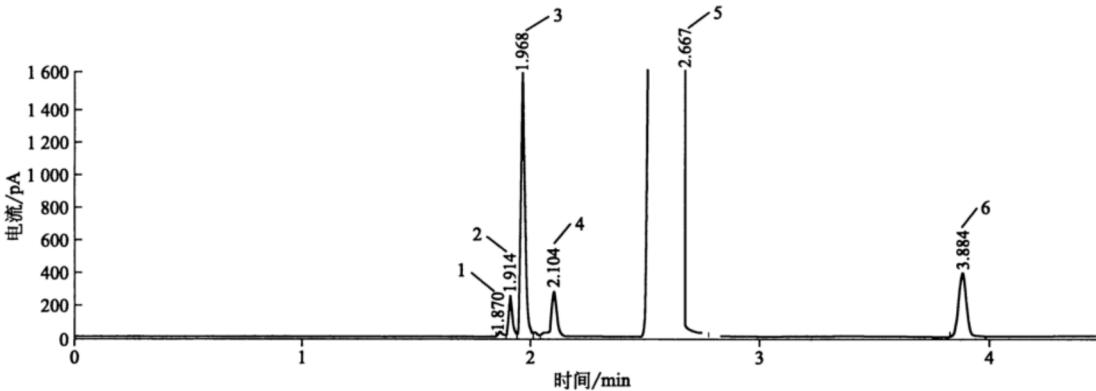
准确称取 6 份正辛烷，每份 0.05 g，分别置于 6 个 10 mL 容量瓶内，再分别按照己烷与正辛烷质

量比为 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 加入己烷，用正庚烷定容，得到 6 个不同质量比的标准样品溶液。按照 8.3.1 规定的条件进气相色谱，样品溶液中己烷的保留时间分别为 1.87 min、1.91 min、1.97 min、2.10 min，正辛烷的保留时间为 3.88 min，其典型色谱图见图 1。以己烷与正辛烷质量比为纵坐标、己烷峰面积之和与正辛烷峰面积比为横坐标做图，曲线斜率即为相对校正因子 $F_{i/s}$ 。

8.4.2 测定

准确称取 0.15 g~0.30 g 催化剂干粉样品、0.01 g 正辛烷（精确至 0.000 1 g），置于西林瓶中。加入 3 mL 正庚烷、2 mL 水，压紧瓶盖，振荡 2 min~3 min，静置 15 min。取上层有机相，按照 8.3.1 规定的条件进气相色谱。各组分保留时间：己烷（4 个峰）1.87 min、1.91 min、1.97 min、2.10 min，正辛烷 3.88 min。

浆液催化剂按照 9.4，将浆液处理为干粉，再依据上述步骤操作。



- 说明：
- 1——2-甲基戊烷；
 - 2——3-甲基戊烷；
 - 3——正己烷；
 - 4——环己烷；
 - 5——正庚烷；
 - 6——正辛烷。

图 1 己烷的典型色谱图

8.5 试验数据处理

总己烷质量分数 w_4 ，按公式（4）计算：

$$w_4 = \frac{m_s A}{m A_s} \times F_{i/s} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- m_s ——正辛烷的质量的数值，单位为克（g）；
- A ——样品中己烷的峰面积的数值，单位为皮安秒（pA·s）；
- m ——样品的质量的数值，单位为克（g）；
- A_s ——正辛烷的峰面积的数值，单位为皮安秒（pA·s）；
- $F_{i/s}$ ——己烷对内标物（正辛烷）的相对校正因子的数值。

9 浆液催化剂固含量的测定

9.1 原理

浆液催化剂样品称重，用己烷洗涤，再用氮气吹干，称量剩余催化剂的质量，以最终得到干粉与浆液样品的质量比，计算浆液溶液中的催化剂固含量。

9.2 试剂

9.2.1 己烷：工业级，精制后水含量小于等于 5 μg/g。

9.2.2 氮气：纯度大于等于 99.999%（质量分数），水含量小于等于 5 μg/g。

9.3 仪器

9.3.1 分析天平：精确至 0.000 1 g。

9.3.2 砂芯漏瓶：玻璃砂烧结，上端可接氮气管。

9.3.3 烧杯：500 mL。

9.3.4 量筒：20 mL，50 mL。

9.4 试验步骤

称量并记录空砂芯漏瓶的质量。在氮气保护下，将 20 mL 摇匀的浆液催化剂样品倒入砂芯漏瓶，称量并记录装有样品的砂芯漏瓶的质量。每次用 100 mL 己烷洗涤样品，共洗涤 5 次。用中间穿孔过氮气的胶塞塞住砂芯漏斗上端，调节氮气流，气流以能透过催化剂层、砂芯漏斗下端出口有氮气通过为准，吹滤 60 min，称量并记录装有样品的砂芯漏瓶的质量。每隔 10 min 再次称量，直至前后两次质量相差不超过 0.010 g。

9.5 试验数据处理

浆液催化剂固含量 w_5 ，按公式（5）计算：

$$w_5 = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

m_2 ——吹干后样品与砂芯漏瓶的质量之和的数值，单位为克（g）；

m_0 ——空砂芯漏瓶的质量的数值，单位为克（g）；

m_1 ——装有浆液样品的砂芯漏瓶的质量的数值，单位为克（g）。

10 精密度

10.1 概述

本标准内各分析项目的精密度均是采用 4 个水平的催化剂样品在 6 个实验室进行协同实验得到的（每个水平在每个实验室各进行 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）。

10.2 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，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大于表 2 中的重复性限 (r)。各分析项目的重复性限见表 2。

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), $w/\%$
钛质量分数	0.04	0.12
镁质量分数	0.11	0.62
氯质量分数	0.24	0.47
总己烷质量分数	0.23	0.46
浆液催化剂固含量	0.54	0.74

10.3 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)。各分析项目的再现性限见表 2。

11 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。

12 质量保证和控制

应用质控样品，至少每 6 个月校核一次本方法标准的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误后，重新进行校核。