

ICS 71. 100. 99
G 74
备案号:34572—2012

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4198—2011

甲醇合成催化剂化学成分分析方法

Analytical method of chemical composition in methanol synthesis catalyst

2011-12-20 发布

2012-07-01 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。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会化肥催化剂分技术委员会(SAC/TC105/SC1)归口。

本标准起草单位:南化集团研究院。

本标准主要起草人:张汝爱、李辉、邱爱玲、冯俊婷。

甲醇合成催化剂化学成分分析方法

警告——本标准中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,部分操作具有危险性。本标准并未揭示所有可能的安全问题,使用者操作时应小心谨慎并有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

本标准规定了甲醇合成催化剂化学成分的分析方法。

本标准适用于甲醇合成催化剂中的水分、氧化锌、氧化铜、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钠、烧失量质量分数的测定。

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,仅所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 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6003.1 金属丝编织网试验筛

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 4107 甲醇合成催化剂

3 一般规定

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。试验中所用制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601 和 GB/T 603 的规定制备。

4 采样

4.1 实验室样品

按 HG/T 4107 中的采样规定取得。

4.2 试样

将实验室样品混合均匀,用四分法分取约 40 g,在瓷研钵中全部破碎研细,再用四分法分取约 20 g,继续研细至试样全部通过 150 μm 试验筛(符合 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列),置于称量瓶中,备用。

4.3 试料溶液的制备

4.3.1 试剂

4.3.1.1 盐酸溶液:1+1。

4.3.1.2 盐酸溶液:1+100。

4.3.2 操作步骤

称取约 0.5 g 试样(4.2),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 烧杯中,用水润湿,加 20 mL 盐酸溶液(4.3.1.1),盖上表面皿,缓慢加热使试料完全溶解。冷却后用水冲洗表面皿及烧杯内壁,用水稀释至约 80 mL,加热至 60 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$,用中速滤纸过滤,以热的盐酸溶液(4.3.1.2)洗涤滤纸 6 次~8 次,滤液及洗液移入 250 mL 容量瓶中,冷却至室温后,用水稀释至刻度,摇匀。

5 水分质量分数的测定

5.1 原理

将试料置于鼓风干燥箱内,在 105℃~110℃干燥,干燥前后试料质量之差,即为催化剂中的水分质量。

5.2 仪器

5.2.1 鼓风干燥箱:能控制温度 105℃~110℃。

5.2.2 称量瓶:40 mm×25 mm。

5.3 分析步骤

称取 2 g~3 g 试样(4.2),精确至 0.000 1 g,置于预先在 105℃~110℃恒重的称量瓶中,将称量瓶盖斜置于称量瓶上,放入鼓风干燥箱内,在 105℃~110℃干燥 2.5 h,取出称量瓶,放入干燥器中,盖好瓶盖,冷却 30 min,称量。

5.4 结果计算

水分的质量分数 w_1 ,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——干燥前称量瓶和试料的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——干燥后称量瓶和试料的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应不大于 0.20 %。

6 氧化锌(ZnO)质量分数的测定

6.1 原理

在 pH 值为 5.7 的条件下,用硫代硫酸钠掩蔽铜,氟化钠掩蔽铝,以二甲酚橙为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定试料溶液中的锌。

6.2 试剂

6.2.1 氟化钠。

6.2.2 氨水溶液:1+1。

6.2.3 硫代硫酸钠溶液:100 g/L。

称取 78.5 g 五水硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)或 50.0 g 无水硫代硫酸钠,溶于水,用水稀释至 500 mL。

6.2.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈6):称取 100 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于水,加 5.7 mL 冰乙酸,用水稀释至 500 mL。

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

6.2.6 二甲酚橙指示液:2 g/L。

6.3 分析步骤

量取 25.00 mL 试料溶液(4.3.2),置于 250 mL 锥形瓶中,加约 1 g 氟化钠(6.2.1),用氨水溶液(6.2.2)中和至有浑浊出现,加入 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(6.2.4)、10 mL 硫代硫酸钠溶液(6.2.3)、2 滴~3 滴二甲酚橙指示液(6.2.6),用水稀释至约 100 mL,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(6.2.5)滴定至溶液由紫红色变为黄色为终点。

6.4 结果计算

氧化锌(ZnO)的质量分数 w_2 ,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{(V/1\,000)cM}{m} \times 100 = \frac{VcM}{10m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V ——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(6.2.5)的体积的数值,单位为毫升(mL);

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

M ——氧化锌摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=81.38$);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

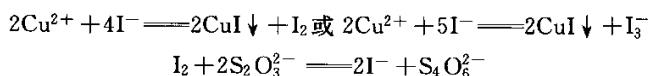
取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应不大于0.3%。

7 氧化铜(CuO)质量分数的测定

7.1 碘量滴定法(仲裁法)

7.1.1 原理

在弱酸性介质中, Cu^{2+} 与过量的碘化钾反应,生成碘化铜沉淀,同时析出定量的碘。析出的碘以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。反应方程式为:



7.1.2 试剂

7.1.2.1 碘化钾。

7.1.2.2 氨水溶液:1+1。

7.1.2.3 冰乙酸溶液:1+1。

7.1.2.4 氟氢化铵溶液:200 g/L。

7.1.2.5 硫氰酸铵溶液:200 g/L。

7.1.2.6 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.5 \text{ mol/L}$ 。

7.1.2.7 淀粉指示液:10 g/L。

7.1.3 分析步骤

量取50.00 mL 试料溶液(4.3.2),置于250 mL 碘量瓶中,滴加氨水溶液(7.1.2.2)至溶液中刚有沉淀生成,依次加入8 mL 冰乙酸溶液(7.1.2.3)、10 mL 氟氢化铵溶液(7.1.2.4)、2 g 碘化钾(7.1.2.1)(每次加完溶液后均需摇匀),水封,于暗处放置5 min。用少量的蒸馏水冲洗瓶塞和瓶颈处的碘,用硫代硫酸钠标准滴定溶液(7.1.2.6)滴定至淡黄色,加2 mL 淀粉指示液(7.1.2.7),滴定至浅蓝色,加10 mL 硫氰酸铵溶液(7.1.2.5),滴定至蓝色消失为终点。

7.1.4 结果计算

氧化铜(CuO)的质量分数 w_3 ,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{(V/1\,000)cM}{m} \times 100 = \frac{VcM}{10m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V ——硫代硫酸钠标准滴定溶液(7.1.2.6)的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——氧化铜摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=79.55$);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应不大于0.3%。

7.2 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定法

7.2.1 原理

在pH值为9.2的条件下,用氟化钠掩蔽铝,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液络合滴定试料溶液中的铜、锌总量,减去锌量,即为铜量。

7.2.2 试剂

7.2.2.1 无水乙醇。

7.2.2.2 氟化钠。**7.2.2.3 氨水溶液:1+1。**

7.2.2.4 氨-氯化铵缓冲溶液($\text{pH} \approx 10$):称取 26.7 g 氯化铵,溶于水,加 36 mL 氨水,用水稀释至 500 mL。

7.2.2.5 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液:同 6.2.5。

7.2.2.6 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)指示液(2 g/L):称取 0.2 g 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚,溶于无水乙醇(7.2.2.1),用无水乙醇(7.2.2.1)稀释至 100 mL。

7.2.3 分析步骤

量取 25.00 mL 试料溶液(4.3.2),置于 250 mL 锥形瓶中,加约 1 g 氟化钠(7.2.2.2),用氨水溶液(7.2.2.3)中和至溶液出现浑浊后,继续滴加氨水溶液(7.2.2.3)至溶液呈蓝色,依次加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(7.2.2.4)、5 滴 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)指示液(7.2.2.6)、15 mL 无水乙醇(7.2.2.1),用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(7.2.2.5)滴定至溶液由紫色变为黄绿色为终点。

7.2.4 结果计算

氧化铜(CuO)的质量分数 w_4 ,数值以%表示,按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{[(V_2 - V_1)/1\,000]cM}{m} \times 100 = \frac{(V_2 - V_1)cM}{10m} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V_2 ——滴定铜锌总量耗用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(7.2.2.5)的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定锌量耗用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液(6.2.5)的体积的数值(见 6.4),单位为毫升(mL);

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

M ——氧化铜摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=79.55$);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应不大于 0.3 %。

8 三氧化二铝(Al_2O_3)质量分数的测定**8.1 原理**

在 pH 值为 5.7 条件下,加乙二胺四乙酸二钠(EDTA)络合试料溶液中的铝和其他金属离子,过量的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)用锌标准滴定溶液返滴定。加氟化钠置换出与铝络合的乙二胺四乙酸二钠(EDTA),释放出的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)用锌标准滴定溶液滴定。

8.2 试剂**8.2.1 氟化钠。****8.2.2 氨水溶液:1+1。****8.2.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液**($\text{pH} \approx 6$):同 6.2.4。

8.2.4 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(约为 0.02 mol/L):称取 8.0 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA),用 1 000 mL 水加热溶解,冷却,摇匀。

8.2.5 氯化锌标准滴定溶液: $c(\text{ZnCl}_2)=0.02 \text{ mol/L}$ 。

8.2.6 二甲酚橙指示液:2 g/L。

8.3 分析步骤

量取 25.00 mL 试料溶液(4.3.2),置于 250 mL 锥形瓶中,加 35 mL 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(8.2.4)、10 滴二甲酚橙指示液(8.2.6),用氨水溶液(8.2.2)中和至溶液变为蓝紫色,再加 10 mL 乙

酸-乙酸钠缓冲溶液(8.2.3),加热煮沸 3 min,冷却后用氯化锌标准滴定溶液(8.2.5)滴定至溶液由黄绿色变为浅棕色为终点。加约 1 g 氟化钠(8.2.1),加热煮沸 3 min,冷却后用氯化锌标准滴定溶液(8.2.5)滴定,滴定终点颜色与第一次滴定终点相同,记取第二次滴定时耗用氯化锌标准滴定溶液的体积。

8.4 结果计算

三氧化二铝(Al_2O_3)的质量分数 w_5 ,数值以%表示,按式(5)计算:

$$w_5 = \frac{(V/1\,000)cM}{m} \times 100 = \frac{VcM}{10m} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

V ——第二次滴定时耗用的氯化锌标准滴定溶液(8.2.5)的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氯化锌标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——三氧化二铝摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=50.98$);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应不大于 0.2 %。

9 三氧化二铁(Fe_2O_3)质量分数的测定

9.1 原理

用原子吸收分光光度计,使用空气-乙炔火焰,于波长 248.3 nm 处,测定试料溶液中的铁,用工作曲线法定量。共存元素对测定无干扰。

9.2 试剂

9.2.1 盐酸溶液:1+1。

9.2.2 三氧化二铁(Fe_2O_3)标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):称取 0.100 g 于 900 °C 灼烧至恒重的三氧化二铁,置于 250 mL 烧杯中,加 20 mL 盐酸溶液(9.2.1),加热使之完全溶解,稍冷后移入 1 000 mL 容量瓶中,冷却至室温,用水稀释至刻度,摇匀。

9.3 仪器

原子吸收分光光度计;附有铁空心阴极灯。

9.4 分析步骤

9.4.1 工作曲线的绘制

取七个 100 mL 容量瓶,分别加入三氧化二铁标准溶液(9.2.2)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL。在每个容量瓶中,各加 4 mL 盐酸溶液(9.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。

按仪器工作条件,用空气-乙炔火焰,以不加入三氧化二铁标准溶液的空白溶液调零,于波长 248.3 nm 处测定溶液的吸光度。

以上述溶液中三氧化二铁的浓度(单位为微克每毫升)为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线;或根据所得吸光度值计算出线性回归方程。

9.4.2 测定

量取约 20 mL 试料溶液(4.3.2),置于 50 mL 烧杯中,按 9.4.1 中第二段的规定测定溶液的吸光度,从工作曲线上查出或用线性回归方程计算出被测溶液中三氧化二铁的浓度。

9.5 结果计算

三氧化二铁(Fe_2O_3)的质量分数 w_6 ,数值以%表示,按式(6)计算:

$$w_6 = \frac{c \times 250 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

式中:

c ——从工作曲线上查得的或用线性回归方程计算出的被测溶液中三氧化二铁的浓度的数值,单位

为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应不大于0.005%。

10 氧化钠(Na_2O)质量分数的测定

10.1 原子吸收分光光度法(仲裁法)

10.1.1 原理

用原子吸收分光光度计,使用空气-乙炔火焰,于波长589.0 nm处,测定试料溶液中的钠,用工作曲线法定量。共存元素对测定无干扰。

10.1.2 试剂

10.1.2.1 盐酸溶液:1+1。

10.1.2.2 氧化钠(Na_2O)标准贮备溶液(1 mg/mL):称取1.886 g于500℃~600℃灼烧至恒重的氧化钠,溶于水,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中。

10.1.2.3 氧化钠(Na_2O)标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):量取10.00 mL氧化钠标准贮备溶液(10.1.2.2),置于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

10.1.3 仪器

原子吸收分光光度计:附有钠空心阴极灯。

10.1.4 分析步骤

10.1.4.1 工作曲线的绘制

取七个100 mL容量瓶,分别加入氧化钠标准溶液(10.1.2.3)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL。在每个容量瓶中,各加4 mL盐酸溶液(10.1.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。

按仪器工作条件,用空气-乙炔火焰,以不加入氧化钠标准溶液的空白溶液调零,于波长589.0 nm处测定溶液的吸光度。

以上述溶液中氧化钠的浓度(单位为微克每毫升)为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线;或根据所得吸光度值计算出线性回归方程。

10.1.4.2 测定

量取约20 mL试料溶液(4.3.2),置于50 mL烧杯中,按10.1.4.1中第二段的规定测定溶液的吸光度,从工作曲线上查出或用线性回归方程计算出被测溶液中氧化钠的浓度。

10.1.5 结果计算

氧化钠(Na_2O)的质量分数 w_7 ,数值以%表示,按式(7)计算:

$$w_7 = \frac{c \times 250 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

c ——从工作曲线上查得的或用线性回归方程计算出的被测溶液中氧化钠的浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应符合表1的规定。

表 1

| 氧化钠的质量分数/% | 平行测定结果的绝对差值/% |
|---------------------------|---------------|
| $\geq 0.01 \sim \leq 0.1$ | ≤ 0.015 |
| $> 0.1 \sim \leq 1$ | ≤ 0.03 |

10.2 火焰光度法

10.2.1 原理

用火焰光度法直接测定试料溶液中的钠,用工作曲线法定量。标准系列溶液与试料溶液的酸度应保持一致。共存元素对测定无干扰。

10.2.2 试剂

同 10.1.2。

10.2.3 仪器

火焰光度计:附有钠干涉滤光片。

10.2.4 分析步骤

10.2.4.1 工作曲线的绘制

取七个 100 mL 容量瓶,分别加入氧化钠标准溶液(10.1.2.3)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL。在每个容量瓶中,各加 4 mL 盐酸溶液(10.1.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。

按仪器工作条件,以不加入氧化钠标准溶液的空白溶液调零,测定标准系列溶液钠谱线的发射强度。

以上述溶液中氧化钠的浓度(单位为微克每毫升)为横坐标,对应的发射强度值为纵坐标,绘制工作曲线;或根据所得发射强度值计算出线性回归方程。

10.2.4.2 测定

量取约 20 mL 试料溶液(4.3.2),置于 50 mL 烧杯中,按 10.2.4.1 中第二段的规定测定钠谱线发射强度,从工作曲线上查出或用线性回归方程计算出被测溶液中氧化钠的浓度。

10.2.5 结果计算

氧化钠(Na_2O)的质量分数 w_8 ,数值以%表示,按式(8)计算:

$$w_8 = \frac{c \times 250 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

式中:

c ——从工作曲线上查得的或用线性回归方程计算出的被测溶液中氧化钠的浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应符合表 1 的规定。

11 烧失量质量分数的测定

11.1 原理

将盛有试料的瓷坩埚置于高温炉内,在一定的温度下,保持一定的时间,测定试料所失去的质量。

11.2 分析步骤

称取 1 g~2 g 试样(4.2),精确至 0.000 1 g,置于预先在 500 ℃灼烧至恒重的瓷坩埚中,并将盖斜置于坩埚上,放在高温炉内逐渐升温至 500 ℃,并保持 1 h,取出坩埚,稍冷后放入干燥器内,冷却至室温后称量。

11.3 结果计算

烧失量的质量分数 w_9 ，数值以 % 表示，按式(9)计算：

$$w_9 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中：

m_1 ——灼烧前坩埚和试料的质量的数值，单位为克(g)；

m_2 ——灼烧后坩埚和试料的质量的数值，单位为克(g)；

m ——试料的质量的数值，单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值应符合表 2 的规定。

表 2

| 烧失量的质量分数/% | 平行测定结果的绝对差值/% |
|------------|---------------|
| ≤10.0 | ≤0.25 |
| >10.0 | ≤0.30 |

中华人民共和国
化工行业标准
甲醇合成催化剂化学成分分析方法

HG/T 4198—2011

出版发行:化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

化学工业出版社印刷厂

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{1}{2}$ 字数18千字

2012年6月北京第1版第1次印刷

书号:155025·1206

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定价:12.00元

版权所有 违者必究