



中华人民共和国国家标准

GB/T 34234—2017

煤制气脱氧硫氰化物催化剂 化学成分分析方法

Analytical method of chemical composition for deoxy-sulphur and
cyanide catalyst from coal gas

2017-09-07 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 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/TC 63/SC 10)归口。

本标准起草单位:南化集团研究院、山东省产品质量检验研究院。

本标准主要起草人:孙雪玲、邹惠玲、邱爱玲、焦毅、夏攀登、陈延浩。

煤制气脱氧硫氰化物催化剂 化学成分分析方法

警示——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

本标准规定了煤制气脱氧硫氰化物催化剂化学成分分析方法。

本标准适用于煤制气脱氧硫氰化物催化剂中三氧化钼(MoO_3)、氧化钠(Na_2O)、氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、镍(Ni)、三氧化二铁(Fe_2O_3)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 6003.1 试验筛 技术要求和检验 第1部分:金属丝编织网试验筛

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

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 样品

4.1 实验室样品

按 GB/T 6679 的规定取得。

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(按照 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列),置于瓷坩埚中,于 500 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h,取出放入干燥器内,冷却至室温,备用。

5 试料溶液的制备

5.1 试剂

硫酸溶液:1+1。

5.2 试验步骤

称取 0.10 g~0.25 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 烧杯中,用少量水润湿,在通风橱内,加入 10 mL 硫酸溶液,盖上表面皿,缓慢加热(保持微沸)至试料完全溶解。冷却后,用水冲洗表面皿和烧杯内壁。将溶液移入 100 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

6 三氧化钼(MoO_3)质量分数的测定

6.1 原理

在硫酸介质中,用硫脲将六价钼还原为五价钼,五价钼与硫氰酸盐生成橙红色的络合物,用分光光度计于 460 nm 波长处测定其吸光度,根据工作曲线或回归方程式计算出试液中三氧化钼的质量。

6.2 试剂

6.2.1 硫酸溶液:1+1。

6.2.2 柠檬酸溶液:250 g/L。

6.2.3 硫脲溶液:80 g/L。

6.2.4 硫氰酸钾溶液:250 g/L。

6.2.5 三氧化钼标准溶液:500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。按下列方法配制:称取 0.500 g 预先于 500 $^{\circ}\text{C}$ ~550 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧至恒量的三氧化钼,置于 200 mL 烧杯中,加 100 mL 硫酸溶液,在通风橱内加热溶解后,取下烧杯,冷却。加入少量水溶解盐类,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。

6.2.6 三氧化钼标准溶液:50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。量取 10.00 mL 三氧化钼标准溶液(见 6.2.5),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.3 仪器设备

分光光度计:具有 460 nm 波长。

6.4 试验步骤

6.4.1 工作曲线的绘制

量取三氧化钼标准溶液(见 6.2.6)0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL,分别置于 6 只 100 mL 容量瓶中,依次加入 10 mL 柠檬酸溶液、20 mL 硫酸溶液、10 mL 硫脲溶液,每加一种试剂均需摇匀,放置 5 min。再加入 10 mL 硫氰酸钾溶液,摇匀,放置 15 min,用水稀释至刻度,摇匀。放置 30 min。

以不加三氧化钼标准溶液的空白溶液为参比,用 1 cm 比色皿,于 460 nm 波长处用分光光度计测定标准溶液系列的吸光度。

以上述溶液中三氧化钼的质量为横坐标,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式。

6.4.2 测定

量取一定量的试料溶液,使其相应的三氧化钼质量为 50 μg ~250 μg ,置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 柠檬酸溶液、20 mL 硫酸溶液、10 mL 硫脲溶液,每加一种试剂均需摇匀,放置 5 min。再加入 10 mL 硫氰酸钾溶液,摇匀,放置 15 min,用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min。

以不加三氧化钼标准溶液的空白溶液为参比,用 1 cm 吸收池,于 460 nm 波长处用分光光度计测

定溶液的吸光度。

从工作曲线上查出或通过回归方程式计算出被测溶液中三氧化钼的质量。

6.5 试验数据处理

三氧化钼(MoO_3)质量分数 w_1 ,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得或通过回归方程式计算出的三氧化钼质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料质量的数值,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,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.2%。

7 氧化钠(Na_2O)质量分数的测定

7.1 原理

用电感耦合等离子发射光谱仪,高纯氩气为工作气,于波长 589.59 nm 处,测定试料溶液中氧化钠分析线的信号强度,用工作曲线法定量。

7.2 试剂

7.2.1 硫酸溶液:1+1。

7.2.2 氧化钠标准溶液:1 mg/mL。称取 1.886 g 于 500 °C ~ 600 °C 灼烧至恒量的氯化钠,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。

7.2.3 氧化钠标准溶液:100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。量取 10.00 mL 氧化钠标准溶液(见 7.2.2),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

7.4 试验步骤

7.4.1 工作曲线的绘制

取 6 只 100 mL 容量瓶,分别加入氧化钠标准溶液(见 7.2.3)0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL。在每个容量瓶中,各加 4 mL 硫酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀。对应标准溶液中氧化钠的浓度分别为 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

按仪器工作条件,于波长 589.59 nm 处测定氧化钠标准溶液的分析线信号强度。

以上述溶液中氧化钠的浓度(单位为微克每毫升)为横坐标,氧化钠的分析线信号强度值为纵坐标,绘制工作曲线。

7.4.2 测定

量取一定量的试料溶液,置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。按 7.4.1 中第二段的规定测定试料溶液中氧化钠的分析线信号强度,从工作曲线上查出被测溶液中氧化钠的浓度。

7.5 试验数据处理

氧化钠(Na_2O)质量分数 w_2 ,按式(2)计算:

$$\omega_2 = \frac{cV \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

c ——试料溶液中氧化钠浓度的数值，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V ——试料溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

m ——分取试料质量的数值，单位为克(g)。

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

8 氧化钙(CaO)质量分数的测定

8.1 原理

用电感耦合等离子发射光谱仪，高纯氩气为工作气，于波长 393.37 nm 处，测定试料溶液中的氧化钙分析线信号强度，用工作曲线法定量。

8.2 试剂

8.2.1 硫酸溶液：1+1。

8.2.2 氧化钙标准溶液：1 mg/mL。称取 1.785 g 于 105 °C ~ 110 °C 烘干至恒量的碳酸钙，置于烧杯中，用水润湿，加 20 mL 盐酸溶液(1+1)，溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。贮存于聚乙烯塑料瓶中。

8.2.3 氧化钙标准溶液：100 $\mu\text{g/mL}$ 。量取 10.00 mL 氧化钙标准溶液(见 8.2.2)，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

8.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

8.4 试验步骤

8.4.1 工作曲线的绘制

取 5 只 100 mL 容量瓶，分别加入氧化钙标准溶液(见 8.2.3)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL。在每个容量瓶中，各加 4 mL 硫酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。对应标准溶液中氧化钙浓度分别为 0 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.5 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

按仪器工作条件，于波长 393.37 nm 处测定氧化钙标准溶液的分析线信号强度。

以上述溶液中氧化钙的浓度(单位为微克每毫升)为横坐标，氧化钙的分析线信号强度值为纵坐标，绘制工作曲线。

8.4.2 测定

按 8.4.1 中第二段的规定测定试料溶液中氧化钙的分析线信号强度，从工作曲线上查出被测溶液中氧化钙的浓度。

8.5 试验数据处理

氧化钙(CaO)质量分数 ω_3 ，按式(3)计算：

$$\omega_3 = \frac{cV \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

c —— 试料溶液中氧化钙浓度的数值，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V —— 试料溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

m —— 试料质量的数值，单位为克(g)。

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

9 氧化镁(MgO)质量分数的测定

9.1 原理

用电感耦合等离子发射光谱仪，高纯氩气为工作气，于波长 279.55 nm 处，测定试料溶液中的氧化镁的分析线信号强度，用工作曲线法定量。

9.2 试剂

9.2.1 硫酸溶液：1+1。

9.2.2 氧化镁标准溶液：1 mg/mL。称取 1.000 g 于 800 °C 灼烧至恒量的氧化镁，置于烧杯中，用水润湿，加 20 mL 盐酸溶液(1+1)，溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中看，用水稀释至刻度，摇匀。贮存于聚乙烯塑料瓶中。

9.2.3 氧化镁标准溶液：100 $\mu\text{g/mL}$ 。量取 10.00 mL 氧化镁标准溶液(见 9.2.2)，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

9.2.4 氧化镁标准溶液：10 $\mu\text{g/mL}$ 。量取 10.00 mL 氧化镁标准溶液(见 9.2.3)，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

9.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

9.4 试验步骤

9.4.1 工作曲线的绘制

取 5 只 100 mL 容量瓶，分别加入氧化镁标准溶液(见 9.2.4)0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL。在每个容量瓶中，各加 4 mL 硫酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。对应标准溶液中氧化镁浓度分别为 0 $\mu\text{g/mL}$ 、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、0.4 $\mu\text{g/mL}$ 、0.6 $\mu\text{g/mL}$ 、0.8 $\mu\text{g/mL}$ 。

按仪器工作条件，于波长 279.55 nm 处测定氧化镁标准溶液的分析线信号强度。

以上述溶液中氧化镁的浓度(单位为微克每毫升)为横坐标，氧化镁的分析线信号强度值为纵坐标，绘制工作曲线。

9.4.2 测定

按 9.4.1 中第二段的规定测定试料溶液中氧化镁的分析线信号强度，从工作曲线上查出被测溶液中氧化镁的浓度。

9.5 试验数据处理

氧化镁(MgO)质量分数 w_4 ，按式(4)计算：

$$w_4 = \frac{cV \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中:

c ——试料溶液中氧化镁浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试料溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.000 4%。

10 镍(Ni)质量分数的测定

10.1 原理

用电感耦合等离子发射光谱仪,高纯氩气为工作气,于波长 221.65 nm 处,测定试料溶液中的镍的分析线信号强度,用工作曲线法定量。

10.2 试剂

10.2.1 硫酸溶液:1+1。

10.2.2 镍标准溶液:100 $\mu\text{g/mL}$ 。

10.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

10.4 试验步骤

10.4.1 工作曲线的绘制

取 5 只 100 mL 容量瓶,分别加入镍标准溶液 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL。在每个容量瓶中,各加 4 mL 硫酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀。对应标准溶液中镍浓度分别为 0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、4.0 $\mu\text{g/mL}$ 、6.0 $\mu\text{g/mL}$ 、8.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

按仪器工作条件,于波长 221.65 nm 处测定镍标准溶液的分析线信号强度。

以上述溶液中镍的浓度(单位为微克每毫升)为横坐标,镍的分析线信号强度值为纵坐标,绘制工作曲线。

10.4.2 测定

按 10.4.1 中第二段的规定测定试料溶液中镍的分析线信号强度,从工作曲线上查出被测溶液中镍的浓度。

10.5 试验数据处理

镍(Ni)质量分数 w_5 ,按式(5)计算:

$$w_5 = \frac{cV \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c ——试料溶液中镍浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试料溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.02%。

11 三氧化二铁(Fe₂O₃)质量分数的测定

11.1 原理

用电感耦合等离子发射光谱仪,高纯氩气为工作气,于波长 259.94 nm 处,测定试料溶液中的三氧化二铁的分析线信号强度,用工作曲线法定量。

11.2 试剂

11.2.1 硫酸溶液:1+1。

11.2.2 三氧化二铁标准溶液:100 μg/mL。称取 0.100 g 于 900 °C 灼烧至恒量的三氧化二铁,置于烧杯中,用水润湿,加 20 mL 盐酸溶液(1+1),溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮存于聚乙烯塑料瓶中。

11.2.3 三氧化二铁标准溶液:10 μg/mL。量取 10.00 mL 氧化镁标准溶液(见 11.2.2),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

11.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

11.4 试验步骤

11.4.1 工作曲线的绘制

取 5 只 100 mL 容量瓶,分别加入三氧化二铁标准溶液(见 11.2.3)0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL。在每个容量瓶中,各加 4 mL 硫酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀。对应标准溶液中三氧化二铁浓度分别为 0 μg/mL、0.2 μg/mL、0.4 μg/mL、0.6 μg/mL、0.8 μg/mL。

按仪器工作条件,于波长 259.94 nm 处测定三氧化二铁标准溶液的分析线信号强度。

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,三氧化二铁的分析线信号强度值为纵坐标,绘制工作曲线。

11.4.2 测定

按 11.4.1 中第二段的规定测定试料溶液中三氧化二铁的分析线信号强度,从工作曲线上查出被测溶液中三氧化二铁的浓度。

11.5 试验数据处理

三氧化二铁(Fe₂O₃)质量分数 w_6 ,按式(6)计算:

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

式中:

c ——试料溶液中三氧化二铁浓度的数值,单位为微克每毫升(μg/mL);

V ——试料溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.004%。