

碱溶-电位滴定法测定重整催化剂中氯含量新标准的建立及应用

张婧元, 何沛*, 梁迎春, 杨晓彦, 霍明辰
(中国石油石油化工研究院, 北京 102206)

摘要:建立了碱溶-电位滴定法测定重整催化剂中氯含量的方法,对催化剂样品消解条件、方法干扰、方法准确性进行了考察。通过实验,得到方法检测范围为0.60%~1.80%。称取样品的质量为0.15 g左右,采用30 mL质量浓度为30 g/L碱液进行消解,消解温度约为250℃,时间在10 min左右,调节抽提液pH小于7。制定了石化行业测定重整催化剂中氯含量的新标准,并在炼化企业得到应用。

关键词:氯;催化剂;重整催化剂;碱溶;电位滴定

中图分类号: O657.15; TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)12-0225-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.041

Establishment and application of a new standard for determination of chlorine content in reforming catalyst by alkaline solution digestion-potentiometric titration

ZHANG Jing-yuan, HE Pei*, LIANG Ying-chun, YANG Xiao-yan, HUO Ming-chen
(PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China)

Abstract: A method is established for the determination of chlorine content in reforming catalyst by alkaline solution digestion-potentiometric titration. The digestion conditions for the catalyst samples, as well as the interference and accuracy of the method are investigated. It is obtained by experiments that the method has a detection range of 0.60%~1.80%. The catalyst sample with a weight of about 0.15 g is digested by 30 mL of alkali lye with a mass concentration of 30 g·L⁻¹. The digestion has been carried out at a temperature of about 250℃ for about 10 min. The pH of the extract liquid should not be greater than 7. According to this method, a new standard is established for the detection of chlorine content in the reforming catalyst in the petrochemical industry, and is applied in refineries.

Key words: chlorine; catalyst; reforming catalyst; alkaline solution; potentiometric titration

重整催化剂是双功能催化剂,由金属组分与酸性组分组成,为发挥催化剂的活性,保持良好的选择性和稳定性,关键技术是调节水氯平衡^[1-2],因此,准确、快速地测定催化剂中氯含量对重整工艺具有非常重要的意义。

目前国内用于测定重整催化剂中氯含量的方法分为直接测定法和间接测定法。直接测定法包括X射线荧光光谱法(XRF法)、库仑法和燃烧离子色谱法,此3种方法不需要对样品进行前处理。文献[3-5]采用XRF方法测定了重整催化剂中铂、铼和氯含量;据了解,有分析人员在研究采用库仑法和燃烧离子色谱法进行测定,但并未见文献报道。间接测定法按检测方式分为氯离子选择性电极法(SH/T 0343)^[6]、电位滴定法(UOP 291)^[7]、离子色谱法^[8-9]、库仑法^[10]、硫氰酸汞分光光度法^[11]等;按照样品前处理方式又可分为酸抽提法、碱抽提法及微

波消解法。

本方法采用碱溶方式将重整催化剂中氯化物抽提到水溶液中,调节pH后,再采用电位滴定法进行测定。本文中就该方法测定条件的确立、检测干扰、方法准确性及实际生产中的应用进行了阐述。

1 实验

1.1 试剂

硝酸银、氢氧化钠、硫酸钠、盐酸、浓硝酸、浓硫酸均为分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司生产;氯化钠为国家一级标准物质GBW 06103,氯、氟、溴和碘离子标准溶液,中国计量科学研究院生产。

1.2 仪器

采用瑞士万通仪器公司916型Ti-Touch全自动电位滴定仪。万通公司930型离子色谱仪。德国

收稿日期:2023-01-11;修回日期:2023-10-09

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFF0602604)

作者简介:张婧元(1977-),女,本科,高级工程师,主要从事石油化工领域油品和催化剂分析及研究工作;何沛(1975-),女,本科,高级工程师,主要从事石油化工领域油品和催化剂分析及研究工作,通讯联系人,hepei@petrochina.com.cn。

IKA 艾卡 C-MAG HS7 电加热板。Milli-Q 公司 A10 纯水仪。梅特勒公司 AB304-S/FAC7 天平(感量 0.1 mg)。

1.3 样品测定步骤及原理

重整催化剂样品经研磨、干燥及冷却后,称取约 0.15 g 试样于烧杯中,再加入 30 mL 质量浓度为 30 g/L 的氢氧化钠溶液(以下简称碱液),将烧杯放置在电加热板上加热至微沸后,再加热约 10 min。取下烧杯,冷却至室温后用体积比为 1:1 硝酸溶液调节溶液 pH 至 2~3,再加入适量水,使用电位滴定仪测定溶液中的氯离子含量,最后折算为催化剂中氯含量。

2 结果与讨论

2.1 操作条件考察

2.1.1 样品研磨粒度的选择

重整催化剂为小球状固体,用玛瑙研钵将重整催化剂的再生剂和待生剂分别进行研磨,然后使用不同目数的筛子进行分离,最后在相同条件下进行测定。测定结果见表 1。

表 1 样品粒度对氯质量分数测定结果的影响 %

筛子规格	再生剂	待生剂
未研磨	1.10	1.00
20 目	1.16	1.04
40 目	1.10	1.00
100 目	1.14	1.02
最大差值	0.06	0.04

方法的再现性要求为 2 个试验结果之差不应超过质量分数 0.15%。从表 1 的数据可看出,测定结果均满足方法再现性要求,所以,催化剂目数对氯质量分数测定结果影响较小。考虑到球状样品不易称量,以及催化剂的均匀性、催化剂表面与碱液接触面积等因素,故方法给出的研磨目数为小于 100,对应催化剂的粒径是小于 150 μm 。

2.1.2 称取样品的质量和碱液浓度选择

由于取样量与碱液浓度有关,故同时比较了不同取样量与相同碱液浓度及相同取样量与不同碱液浓度关系。试验过程中碱液体积均为 30 mL,测定结果见表 2。

通过表 2 可知,碱液浓度和体积均相同的条件下,催化剂样品质量在 0.08~0.20 g 之间时,氯含量测定结果最大差值为质量分数 0.08%,能满足标准方法再现性要求;在碱液浓度为 30 g/L 时,不同质

表 2 样品质量、碱溶液浓度与氯质量分数测定结果的关系 %

取样量/g	碱液浓度/(g·L ⁻¹)			
	20	30	40	60
0.08	1.09	1.09	1.12	1.11
0.10	1.04	1.08	1.07	1.12
0.13	1.03	1.06	1.08	1.09
0.15	1.03	1.07	1.06	1.09
0.17	1.01	1.05	1.06	1.07
0.20	1.01	1.06	1.04	1.05
平均值	1.04	1.07	1.07	1.09
最大差值	0.08	0.03	0.08	0.07

量样品的最大差值最小。从表中数据还可以看出,多数情况下称重量为 0.08 g 样品时,氯质量分数测定结果最高,称量所使用的天平感量为 0.000 1 g,可能是称重量少或溶剂空白导致的测量误差;取样量大于 0.13 g 后,数据最大差值基本在 0.03% 以内,可满足方法重复性小于质量分数 0.03% 要求。另外,表中取样量相同,碱液浓度为 20 g/L 时,测定结果最低;碱液浓度为 30 g/L 和 40 g/L 测定结果接近,为了不增加溶剂使用量,减少溶剂空白,所以碱液浓度选择为 30 g/L。结合催化剂的代表性、溶剂使用的量,所以建议称取样品的质量为 0.15 g 左右,碱液浓度为 30 g/L,碱液体积为 30 mL。

2.1.3 抽提温度

本实验主要是为了考察抽提温度对测定结果影响。称取样品 0.15±0.002 g,加入碱液质量浓度 30 g/L,体积 30 mL,将加有碱液的试样放置在电加热板上,设定不同温度加热 30 min,测定结果及加热过程中的现象见表 3。

表 3 抽提温度的影响

电加热板的 设定温度/°C	w(Cl)/ %	反应现象
200	1.15	液面基本不动,样品也基本不动
250	1.16	液面轻微晃动,样品颗粒仅偶尔的跳动
300	1.13	液面有些晃动,样品颗粒有少量跳动
350	1.12	液面晃动剧烈,样品颗粒有爆沸出烧杯的危险

根据表 3 实验数据及所描述的反应现象,建议加热温度选择在 250°C 左右,即加热过程中液面轻微晃动即可,抽提过程中不能有液体溅出烧杯,可盖上表面皿以防止溶液溅出。电加热板测温的探针放

置位置以及样品放置在加热板上的位置均会影响溶液加热的温度,所以,抽提实验过程的加热温度建议以液面轻微晃动为最佳条件。

2.1.4 抽提时间

将电加热板温度设定为 250℃,考察抽提时间对测定结果的影响,结果见表 4。从表 4 数据可以看出,无论是再生剂还是待生剂,抽提时间在 5~30 min 内氯含量测定结果均满足方法重复性 0.03% 要求。考虑到碱液煮沸的时间长有利于氯离子的溶出,同时考虑到分析时间,所以溶液煮沸时间设定为 10 min。

表 4 抽提时间的考察

抽提时间/min	$w(\text{Cl})/\%$	
	待生剂	再生剂
5	1.05	1.14
10	1.04	1.15
15	1.06	1.16
20	1.05	1.16
25	1.05	1.15
30	1.04	1.13
最大差值	0.02	0.03

2.1.5 抽提液 pH 的选择

本方法采用硝酸银标准溶液滴定氯离子,经过碱抽提的催化剂样品溶液呈强碱性,在此滴定环境下银离子与氢氧根离子可发生反应,增加了银离子的消耗,从而导致结果偏高。因此,考察了溶液 pH 对测定结果的影响。向烧杯中加入质量浓度为 30 g/L 的氢氧化钠溶液 30 mL 及 5 mL 浓度为 10.0 mmol/L 的氯标准溶液,然后分别加入不同体积的硝酸溶液(硝酸与水的体积比为 1:1),用 pH 试纸测定 pH,测定结果见表 5。表 6 给出了实际样品测定时 pH 对测定结果的影响。

表 5 pH 对标准溶液测定结果的影响

$V(\text{硝酸溶液})/\text{mL}$	pH	$\rho(\text{Cl})$ 测定值/ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	与理论值之差/ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
0	11	0	-10.0
1.00	11	0	-10.0
2.00	11	0	-10.0
2.50	10	0	-10.0
2.75	7	10.5	0.5
2.90	5	10.4	0.4
2.95	4	10.3	0.3

3.00	3	10.4	0.4
3.50	2	10.0	0
5.00	2	10.3	0.3
6.00	1	10.0	0
7.00	1	10.3	0.3

表 6 pH 对重整催化剂样品中氯质量分数测定结果的影响

pH	再生剂	待生剂
11	<0.10	<0.10
3	1.10	1.00
2	1.10	1.02

通过表 5 数据说明,当 pH 不大于 7 时,氯标准溶液测定值与理论值差值均在 0.5 mmol/L 以内,故说明银离子与氯离子的反应应在中性或酸性条件下进行。滴定过程中也发现,溶液呈碱性时,随着银离子的加入溶液变为褐色,滴定难得到滴定终点。表 6 数据同样表明,经过碱抽提的样品,抽提液在碱性条件下无法进行滴定,而在酸性条件下可得到滴定结果。

2.1.6 检测下限的确定

电位滴定时采用浓度为 0.01 mol/L 硝酸银标准溶液作为滴定剂,仪器公司推荐最佳进样体积为定量管体积的 10%~90%,本次采用 20 mL 的定量管,所以最小硝酸银消耗体积为 2 mL,根据计算氯绝对质量为 0.710 mg,按照取催化剂的质量为 0.15 g 计算,则催化剂中的氯质量分数为 0.47%。根据近些年送检样品测定的结果发现,重整催化剂中氯含量一般在质量分数 0.80%~1.60%,在设计精密度实验时,分别配制了 1 个低于 0.80% 的样品和 1 个高于 1.60% 的样品,最终,得到最低质量分数为 0.60%,约消耗浓度 0.01 mol/L 硝酸银 2.5 mL;最高质量分数为 1.80%,约消耗 7.6 mL 硝酸银。通过方法检测下限的考察和精密度实验,将方法范围限制为 0.60%~1.80%,该范围能涵盖炼化企业的检测需求。

2.2 干扰

本方法采用电位滴定仪测定抽提液中的氯离子,滴定剂采用 0.01 mol/L 硝酸银溶液,因此,能与 Ag^+ 或 Cl^- 发生反应的离子均可能对测定结果有干扰。重整催化剂为硅或硅铝型催化剂,再负载锡、钨、铼等金属离子,而这些金属离子与氯离子无干扰

反应;催化剂上还存在碳、硫及卤素,而碳酸根(CO₃²⁻)、硫酸根(SO₄²⁻)及卤素可与 Ag⁺ 发生反应,从而导致结果偏差。因此,考察了催化剂上存在的碳、硫及卤素对测定的干扰情况。

2.2.1 碳元素

碳元素如果在抽提过程中转化为 CO₃²⁻,则 CO₃²⁻ 与 Ag⁺ 也可以生成沉淀,从而增加 Ag⁺ 的消耗。所以在滴定反应前向碱抽提液中加入硝酸溶液,不但能改善滴定环境,同时可使 CO₃²⁻ 转化为二氧化碳,从而使 CO₃²⁻ 不影响氯含量测定结果。

2.2.2 硫元素

使用过的重整催化剂还存在硫元素。重整待生催化剂硫含量比再生催化剂高,因此将重整待生催化剂按操作步骤进行抽提,抽提后的溶液采用离子色谱仪进行测定。测定结果如图 1。

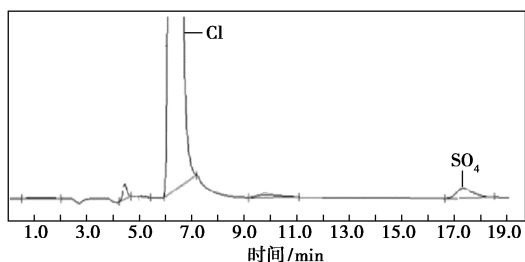


图 1 碱抽提后溶液中的阴离子

从图 1 可以看出,最后一个谱图峰为硫酸根(SO₄²⁻),可能是催化剂中硫元素抽提后以 SO₄²⁻ 的形式存在于抽提液中,也可能来自抽提过程中所用的试剂。理论上 Ag⁺ 与 SO₄²⁻ 可发生沉淀反应,为了考察催化剂中硫元素对氯含量测定的干扰,将硫酸钠配制为 1 000 mg/L(以硫计)的标准溶液,按表 7 移取不同体积硫标准溶液,及质量浓度为 0.5 mg/mL 氯标准溶液,然后采用电位滴定法进行测定。

表 7 中给出的硫、氯质量分数理论值是通过模

拟计算得到的,试样取样量按 0.15 g 计算,硫元素对氯含量测定影响结果见表 7。

表 7 硫元素对氯含量测定的影响

V(S)/ mL	w(S)理论 值/%	V(Cl)/ mL	w(Cl)/%		
			理论值	测定值	差值
0.2	0.133	0	0	0	0
0.5	0.333	0	0	0	0
1.0	0.667	0	0	0	0
2.0	1.333	0	0	0	0
3.0	2.000	0	0	0	0
0.2	0.133	3	1.000	1.011	0.011
0.5	0.333	3	1.000	0.992	-0.008
1.0	0.667	3	1.000	1.008	0.008
2.0	1.333	3	1.000	1.016	0.016
3.0	2.000	3	1.000	1.022	0.022

表 7 数据结果表明,低含量的 SO₄²⁻ 与 Ag⁺ 沉淀反应不明显;催化剂中硫元素质量分数小于 2% 时,对氯元素的测定无显著干扰。重整催化剂氯含量在质量分数 1% 左右,而硫元素质量分数低于 0.1%^[12],因此重整催化剂中硫元素对氯含量测定无显著影响。

2.2.3 其他卤族元素对测定结果的影响

卤族元素包括氟、氯、溴和碘元素,在水溶液中以氟离子(F⁻)、氯离子(Cl⁻)、溴离子(Br⁻)、碘离子(I⁻)形式存在,与银离子(Ag⁺)反应,生成卤化银。AgF 可溶解于水,而 Cl⁻、Br⁻ 和 I⁻ 与 Ag⁺ 生成 AgCl、AgBr 和 AgI 沉淀。采用与 2.2.2 相同的方式,分别考察了 F⁻、Br⁻、I⁻ 存在时对 Cl⁻ 测定的影响,结果见表 8。3 种卤离子标准溶液的浓度均为 1 000 mg/L。溴和碘理论值是按照消耗银离子的体积计算得到的。

表 8 卤离子对氯含量测定的影响

F		Br				I					
w(F)/%		w(Cl)/%		w(Br)/%		w(Cl)/%		w(I)/%		w(Cl)/%	
理论值	测定值	理论值	测定值	理论值	测定值	理论值	测定值	理论值	测定值	理论值	测定值
0.133	—	1.000	0.996	0.133	0.164	0	0.073	0.133	0.161	0	0.045
0.333	—	1.000	0.990	0.333	0.343	0	0.152	0.333	0.330	0	0.092
0.667	—	1.000	0.996	0.667	0.662	0	0.294	0.667	0.679	0	0.190
1.333	—	1.000	0.992	1.333	1.337	0	0.593	1.333	1.305	0	0.364
2.000	—	1.000	0.993	2.000	1.993	0	0.884	2.000	1.991	0	0.556

表 8 数据说明,Ag⁺ 与 F⁻ 之间离子共存,即不发生沉淀等反应,所以,催化剂中存在的氟元素对氯含

量的测定不产生显著影响;而如果催化剂上存在溴元素或碘元素则会对氯含量测定结果有明显的影

响。早期重整催化剂有采用氟元素作为酸性中心,但是由于腐蚀性等原因现使用的较少;目前也尚未在文献报道或实测样品中发现用溴或碘元素作为酸性中心的重整催化剂。

2.3 准确性

2.3.1 加标回收实验

称取 0.15 g 已知氯含量的催化剂样品,用“ $w(\text{Cl})$ 加标前”表示,再加入浓度为 0.01 mol/L 的氯标准溶液。根据加入的氯标准溶液体积和氯的摩尔质量 35.5 g/mol 计算得到加入至催化剂中氯的绝对质量。按照本方法进行测定,具体测定结果见表 9。通过表 9 可以看出,采用加标回收实验,样品测定结果回收率在 96%~101%。

表 9 加标回收率测定结果

样品名称	$w(\text{Cl})$ 加标前/%	氯加入的绝对质量/mg	取样量/g	$w(\text{Cl})/\%$		回收率/%
				测定值	理论值	
新鲜剂	1.08	0.355	0.1511	1.295	1.315	98.46
		0.710	0.1520	1.488	1.547	96.15
再生剂	1.17	0.355	0.1527	1.415	1.402	100.90
		0.710	0.1521	1.643	1.637	100.38

2.3.2 标准样品测定结果

将已知浓度的氯化钠或盐酸标准溶液加入至一定质量的不含氯的重整催化剂载体中,再缓慢地加热使水分逐渐蒸发,从而配制为一系列不同质量分数的氯含量测定用催化剂标准样品,采用本方法进行测定,测定结果见表 10。

表 10 标准样品的测定结果

标准样品编号	$w(\text{Cl})/\%$			回收率/%
	理论值	测定值	绝对差值	
1	0.801	0.796	0.005	99.4
2	0.999	0.975	0.024	97.6
3	1.095	1.085	0.010	99.1
4	1.199	1.176	0.023	98.1
5	1.298	1.265	0.033	97.5
6	1.500	1.451	0.049	96.7

表 10 数据表明,标准样品理论值与本方法测定结果差值均小于方法再现性要求,甚至大多数小于方法重复性不大于 0.03% 的要求,回收率均在 97%~100%。

2.3.3 方法间比对实验

目前炼化企业常用于测定重整催化剂中氯含量

的方法包括离子选择性电极法(SH/T 0343)、酸溶-电位滴定法(UOP 291)以及 X 射线荧光光谱法(以下简称 XRF)。抽取配制的标准样品(见 2.3.2)、重整催化剂再生剂和待生剂分别进行了测定,测定结果见表 11。从表 11 数据可以看出,4 个方法中 2 个数据相差最大的结果均小于方法再现性要求。

表 11 方法间比较结果

样品名称	$w(\text{Cl})/\%$				最大差值/%
	本方法	SH/T 0343	XRF	UOP 291	
待生剂 1	1.00	0.96	1.01	0.96	0.05
再生剂 1	1.29	1.26	1.28	1.16	0.13
再生剂 2	1.17	1.17	1.18	1.11	0.07
待生剂 2	1.11	1.06	1.10	0.97	0.14
标准样品 1	0.80	0.80	0.86	0.78	0.08
标准样品 6	1.45	1.44	1.47	1.41	0.06

2.4 方法应用

收集了 5 个重整催化剂样品,包括新鲜剂、再生剂和待生剂。采用本方法分别在 2 家炼油企业实验室进行了检测,结果见表 12。

表 12 方法应用

样品序号	$w(\text{Cl})/\%$			
	实验室 1		实验室 2	
	1	2	1	2
1	1.48	1.48	1.46	1.45
2	1.43	1.42	1.42	1.41
3	1.20	1.23	1.18	1.19
4	1.09	1.10	1.08	1.09
5	0.99	0.99	1.00	1.01

根据研究结果,对本方法进行了标准化工作,建立了石化行业标准 NB/SH/T 6060—2022《重整催化剂中氯含量的测定 电位滴定法》,该标准于 2022 年 5 月 13 日由国家能源局发布,并于 2022 年 11 月 13 日实施。

3 结论

建立了碱溶-电位滴定法测定重整催化剂中氯含量的方法,通过实验,给出了方法的测定条件,取样量为 0.15 g 左右,抽提用碱溶液为 30 g/L 氢氧化钠溶液,体积为 30 mL,用体积比为 1:1 硝酸溶液将碱性抽提液调节至 pH 小于 7,最后采用电位滴定仪

(下转第 236 页)

- lular peroxynitrite using a selfimmolative oxidative decarbonylation reaction[J]. Chem Sci, 2018, 9(9): 2552–2558.
- [10] Quinton D, Griveau S, Bedioui F. Electrochemical approach to detect the presence of peroxynitrite in aerobic neutral solution[J]. Electrochem Commun, 2010, 12(10): 1446–1449.
- [11] Wang J, Liu Y, Dong C, et al. Ratiometric imaging of peroxynitrite in live cells, *Locusta* Malpighian tubes and zebrafish by a benzothiazole-based mitochondria-targetable fluorescent probe[J]. J Lumin, 2023, 254: 119504.
- [12] Zeng X, Chen X, Chen J, et al. A simple highly selective ratiometric fluorescent probe for detection of peroxynitrite and its bioimaging applications[J]. Dyes Pigments, 2022, 210: 110993.
- [13] Zheng Y L, Li X C, Tang W, et al. A coumarin-based fluorescent probe: Small but multi-signal [J]. Sens Actuators B, 2022, 368: 132169.
- [14] Wu J, Lin Y, Yu Y, et al. A highly selective and sensitive fluorescence probe based on Rhodol for imaging of endogenous peroxynitrite in living cells[J]. Dyes Pigments, 2022, 206: 110597.
- [15] Ma L, Yang Q, Zan Q, et al. A benzothiazole-based fluorescence probe for imaging of peroxynitrite during ferroptosis and diagnosis of tumor tissues[J]. Anal Bioanal Chem, 2022, 414(27): 7753–7762.
- [16] Yan Z, Tang Z, Wang X, et al. A novel Golgi-targetable fluorescent probe for imaging peroxynitrite in Golgi stress and sepsis-induced acute lung injury[J]. Sens Actuators B, 2022, 369: 132352.
- [17] Wen L, Ma X, Yang J, et al. A new ratiometric design strategy based on modulation of II-conjugation unit for developing fluorescent probe and imaging of cellular peroxynitrite[J]. Anal Chem, 2022, 94(11): 4763–4769.
- [18] Wu Y, Shi A, Li Y, et al. A near-infrared xanthene fluorescence probe for monitoring peroxynitrite in living cells and mouse inflammation model[J]. Analyst, 2018, 143(22): 5512–5519.
- [19] Huang Y, Yu L, Fu L, et al. Molecular fluorescent probes for imaging and evaluation of peroxynitrite fluctuations in living cells and in vivo under hypoxic stress [J]. Sens Actuators B, 2022, 370: 132410.
- [20] Feng S, Zheng Z, Gong S, et al. A unique probe enables labeling cell membrane and Golgi apparatus and tracking peroxynitrite in Golgi oxidative stress and drug-induced liver injury [J]. Sens Actuators B, 2022, 361: 131751.
- [21] Peng C, Yang J, Li W, et al. Development of probes with high signal-to-noise ratios based on the facile modification of xanthene dyes for imaging peroxynitrite during the liver ischemia/reperfusion process [J]. Anal Chem, 2022, 94(30): 10773–10780.
- [22] Su H, Wang N, Zhang J, et al. An activatable fluorescent probe for monitoring the up-regulation of peroxynitrite in drug-induced hepatotoxicity model[J]. Dyes Pigments, 2022, 203: 110341.
- [23] Pan D, Don Y, Lu Y, et al. AIE fluorescent probe based on tetraphenylethylene and morpholine-thiourea structures for detection of HClO [J]. Anal Chim Acta, 2022, 1235: 340559.
- [24] Guo B, Shu W, Liu W, et al. Mitochondria-specific ultrasensitive ratiometric AIE probe for imaging endogenous peroxynitrite [J]. Sens Actuators B, 2021, 344: 130206.
- [25] Zhang J, Liang M, Wang X, et al. Visualizing peroxynitrite fluxes in myocardial cells using a new fluorescent probe reveals the protective effect of estrogen [J]. Chem Commun, 2019, 55(47): 6719–6722. ■

(上接第 229 页)

进行测定, 滴定剂为 0.01 mol/L 硝酸银标准溶液。测定范围为质量分数 0.60%~1.80%, 方法重复性为 0.03%, 再现性为 0.15%。

通过干扰考察发现, 重整催化剂上存在的碳和硫元素对测定没有明显干扰, 如果存在其他卤素, 则 F⁻ 对测定没有明显干扰, 但 Br⁻ 和 I⁻ 对测定有明显干扰。采用加标回收实验、标准样品检测实验及方法间比对实验证明该方法准确、可靠, 与现行炼油企业常用标准检测结果无显著性差异。

采用碱溶-电位滴定法测定重整催化剂中的氯含量, 价格低、稳定性好、检测下限低, 可在炼厂推广应用。建立了标准 NB/SH/T 6060—2022《重整催化剂中氯含量的测定 电位滴定法》, 该方法已实施, 建议相关单位可根据该标准及本文中建立相应分析方法, 完善重整催化剂中氯含量的测定。

参考文献

- [1] 林世雄. 石油炼制工程[M]. 北京: 石油工业出版社, 2007: 488–493.
- [2] 徐承恩. 催化重整工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006: 507–510.
- [3] Conrad A L, Evans J K. Determination of platinum, sulfur, and chlorine in platinum reforming catalysts [J]. Analytical Chemistry, 1960, 32(1): 46–49.
- [4] Peddy R, Kalpana G, Koshy V J, et al. Determination of the platinum, rhenium and chlorine contents of alumina-based catalysts by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Analyst, 1991, 116(8): 847.
- [5] 赵碧良, 郭振, 王世聪. X 射线荧光光谱法测定重整铂催化剂中氯 [J]. 化学分析计量, 2020, 29(2): 75–78.
- [6] SH/T 0343—1992(2004). 催化剂中氯含量测定法(离子选择电极法)[S].
- [7] Total chloride in alumina and silica-Alumina catalysts by microwave digestion and potentiometric titration: UOP291-2015[S].
- [8] 吕娟, 姜素玉. 离子色谱法同时测定重整催化剂中 Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ [J]. 石油炼制与化工, 1996, (11): 65–67.
- [9] 赵雅郡, 谢莉, 周勇, 等. 淋洗液自动发生-离子色谱法测定重整催化剂中氯的含量 [J]. 分析化学, 2011, 39(3): 429–431.
- [10] 迟莹, 单红飞, 赵素云, 等. 自动电位滴定仪和盐含量测定仪测定催化剂中氯含量的比较 [J]. 当代化工, 2018, 47(7): 1537–1540.
- [11] 王安川. 硫氰酸汞分光光度法测定重整催化剂中的氯含量 [J]. 石油炼制与化工, 1991, (10): 64.
- [12] 赵雅郡, 潘锦程, 周勇, 等. 重整催化剂中氯含量的测定方法与选择 [J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(1): 101–104. ■