

ICS 71. 100. 99  
G 74  
备案号: 56389—2016

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5028—2016

---

### 丁醛气相加氢制丁醇催化剂 化学成分分析方法

Analytical method of chemical composition  
for butyraldehyde vapor phase hydrogenation of butanol catalyst

2016-10-22 发布

2017-04-01 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：南化集团研究院、山东省产品质量检验研究院、江苏省产品质量监督检验研究院。

本标准主要起草人：高宏、邱爱玲、邹惠玲、孙长恩、贺艳。

# 丁醛气相加氢制丁醇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

本标准规定了丁醛气相加氢制丁醇催化剂化学成分分析方法。

本标准适用于丁醛气相加氢制丁醇催化剂中氧化锌（ZnO）、氧化铜（CuO）、三氧化二铝（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、三氧化二铁（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）、氧化钠（ $\text{Na}_2\text{O}$ ）、水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）、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 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 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 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  $\mu\text{m}$  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。

## HG/T 5028—2016

## 4.3.2 操作步骤

称取约 0.5 g 试样，精确至 0.000 1 g。置于 250 mL 烧杯中，用水润湿，在通风橱内加入 20 mL 盐酸溶液（见 4.3.1.1），盖上表面皿，缓慢加热使试样溶解。冷却，用水冲洗表面皿及烧杯内壁，再用水稀释至约 80 mL。加热至 60℃～80℃，用中速滤纸过滤，以热的盐酸溶液（见 4.3.1.2）洗涤滤纸 6 次～8 次，将滤液及洗液移入 250 mL 容量瓶中。冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。

## 5 氧化锌（ZnO）质量分数的测定

## 5.1 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。

## 5.2 试剂

5.2.1 氟化钠。

5.2.2 氨水溶液：1+1。

5.2.3 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。

5.2.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：pH≈6。

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 二甲酚橙指示液：2 g/L。

## 5.3 分析步骤

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

## 5.4 结果计算

氧化锌（ZnO）质量分数  $w_1$ ，按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{(V/1\,000)cM}{m} \times 100\% = \frac{VcM}{1\,000m} \times 100\% \quad \dots\dots (1)$$

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——分取试样的质量的数值，单位为克（g）；

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

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 0.3%。

## 6 氧化铜 (CuO) 质量分数的测定

### 6.1 碘量滴定法 (仲裁法)

#### 6.1.1 原理

$\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{I}^-$  在中性或弱酸性溶液中反应生成难溶的碘化亚铜及游离碘, 加入硫氰酸钾生成更难溶的硫氰酸铜。游离碘以淀粉为指示剂, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定, 还原生成碘化钠和次硫酸钠。

#### 6.1.2 试剂

6.1.2.1 碘化钾溶液: 100 g/L。

6.1.2.2 硫氰酸钾溶液: 100 g/L。

6.1.2.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液:  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

6.1.2.4 淀粉指示液: 10 g/L。

#### 6.1.3 分析步骤

量取 25.00 mL 试料溶液, 置于 250 mL 碘量瓶中, 加入 10 mL 碘化钾溶液, 立即盖好瓶盖, 摇匀, 水封, 放在暗处静置 5 min。然后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滴定析出碘至淡黄色。加入 10 mL 硫氰酸钾溶液、2 mL~3 mL 淀粉溶液, 继续用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至蓝色消失为终点。

#### 6.1.4 结果计算

氧化铜 (CuO) 质量分数  $w_2$ , 按公式 (2) 计算:

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

式中:

$V$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

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

$m$ ——分取试样的质量的数值, 单位为克 (g);

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

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 0.3 %。

### 6.2 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 滴定法

#### 6.2.1 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。

#### 6.2.2 试剂

6.2.2.1 无水乙醇。

6.2.2.2 氟化钠。

## HG/T 5028—2016

6.2.2.3 氨水溶液：1+1。

6.2.2.4 氨-氯化铵缓冲溶液：pH≈10。

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

6.2.2.6 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，用无水乙醇稀释至 100 mL。

### 6.2.3 分析步骤

量取 25.00 mL 试料溶液，置于 250 mL 锥形瓶中，加入约 1 g 氟化钠，用氨水溶液中和至溶液出现浑浊后，继续滴加氨水溶液至溶液呈蓝色。依次加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液、3 滴~4 滴 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚（PAN）指示液、15 mL 无水乙醇，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为黄绿色为终点。

### 6.2.4 结果计算

氧化铜（CuO）质量分数  $w_3$ ，按公式（3）计算：

$$w_3 = \frac{[(V_2 - V_1)/1\,000]cM}{m} \times 100\% = \frac{(V_2 - V_1)cM}{1\,000m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

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）标准滴定溶液的体积的数值（见 5.4），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）；

$m$ ——分取试样的质量的数值，单位为克（g）；

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

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 0.3 %。

## 7 三氧化二铝（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）质量分数的测定

### 7.1 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等量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。

### 7.2 试剂

7.2.1 氟化钠。

7.2.2 氨水溶液：1+1。

7.2.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：pH≈6。

7.2.4 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）溶液：约 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。

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

7.2.6 二甲酚橙指示液：2 g/L。

### 7.3 分析步骤

量取 25.00 mL 试料溶液，置于 250 mL 锥形瓶中，加入 35 mL 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）溶液、3 滴~6 滴二甲酚橙指示液，用氨水溶液中和至溶液变为蓝紫色。再加入 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，加热煮沸 3 min。冷却，用氯化锌标准滴定溶液滴定至溶液由黄绿色变为浅棕红色为终点。加入约 1 g 氟化钠，加热煮沸 3 min。冷却，用氯化锌标准滴定溶液滴定，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。

### 7.4 结果计算

三氧化二铝（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）质量分数  $w_4$ ，按公式（4）计算：

$$w_4 = \frac{(V/1\,000)cM}{m} \times 100\% = \frac{VcM}{1\,000m} \times 100\% \quad \dots\dots (4)$$

式中：

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

$c$ ——氯化锌标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

$m$ ——分取试样的质量的数值，单位为克（g）；

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

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 %。

## 8 三氧化二铁（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）质量分数的测定

### 8.1 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。

### 8.2 试剂

8.2.1 盐酸溶液：1+1。

8.2.2 三氧化二铁（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）标准溶液：100  $\mu\text{g/mL}$ 。

称取 0.100 g（精确至 0.000 1 g）于 900 °C 灼烧至恒量的三氧化二铁，置于 250 mL 烧杯中，加入 20 mL 盐酸溶液，加热使之完全溶解。稍冷，移入 1 000 mL 容量瓶中，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。

### 8.3 仪器

原子吸收分光光度计：附有铁空心阴极灯。

### 8.4 分析步骤

#### 8.4.1 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 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL。在每个容量瓶中各加入 4 mL 盐酸溶液，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。

## HG/T 5028—2016

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。

## 8.4.2 测定

量取一定量的试料溶液，按 8.4.1 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。

## 8.5 结果计算

三氧化二铁（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）质量分数  $w_5$ ，按公式（5）计算：

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

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（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V$ ——被测溶液的体积的数值，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）

$m$ ——分取试样的质量的数值，单位为克（ $\text{g}$ ）。

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 0.005 %。

9 氧化钠（ $\text{Na}_2\text{O}$ ）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 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。

## 9.2 试剂

9.2.1 盐酸溶液：1+1。

9.2.2 氧化钠（ $\text{Na}_2\text{O}$ ）标准溶液：1 mg/mL。

称取 1.886 g（精确至 0.000 1 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。

9.2.3 氧化钠（ $\text{Na}_2\text{O}$ ）标准溶液：100  $\mu\text{g/mL}$ 。

量取 10.00 mL 氧化钠（ $\text{Na}_2\text{O}$ ）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。

## 9.3 仪器

原子吸收分光光度计：附有钠空心阴极灯。

## 9.4 分析步骤

## 9.4.1 工作曲线的绘制

取 5 只 100 mL 容量瓶，分别加入氧化钠标准溶液（见 9.2.3）0 mL、0.30 mL、0.60 mL、0.90 mL、1.20 mL。在每个容量瓶中各加入 4 mL 盐酸溶液，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。

#### 9.4.2 测定

量取一定量的试料溶液，使其相应的氧化钠质量在  $30\ \mu\text{g}\sim 120\ \mu\text{g}$ 。置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。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氧化钠的浓度。

#### 9.5 结果计算

氧化钠 ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) 质量分数  $w_6$ ，按公式 (6) 计算：

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

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氧化钠的浓度的数值，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )；

$m$ ——分取试样的质量的数值，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 0.004 %。

### 10 水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 质量分数的测定

#### 10.1 原理

将试料置于鼓风干燥箱内，在一定温度下干燥，干燥前、后试料质量之差即为催化剂中的水分质量。

#### 10.2 仪器

10.2.1 鼓风干燥箱：能控制温度在  $105\ ^\circ\text{C}\sim 110\ ^\circ\text{C}$ 。

10.2.2 称量瓶：40 mm×25 mm。

#### 10.3 分析步骤

称取 2 g~3 g 试样，精确至 0.000 1 g。置于预先在  $105\ ^\circ\text{C}\sim 110\ ^\circ\text{C}$  恒量的称量瓶中，将称量瓶盖斜置于称量瓶上，放入鼓风干燥箱内，在  $105\ ^\circ\text{C}\sim 110\ ^\circ\text{C}$  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。

#### 10.4 结果计算

水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 质量分数  $w_7$ ，按公式 (7) 计算：

$$w_7 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$m_1$ ——干燥前称量瓶和试样的质量的数值，单位为克 (g)；

$m_2$ ——干燥后称量瓶和试样的质量的数值，单位为克 (g)；

HG/T 5028—2016

$m$ ——试样的质量的数值，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，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.2 %。

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，精确至 0.000 1 g。置于预先在 800 ℃灼烧至恒量的瓷坩埚中，放在高温炉内逐渐升温至 800 ℃±20 ℃，保持 1 h。取出坩埚，稍冷，放入干燥器内，冷却 30 min，称量。

11.3 结果计算

烧失量质量分数  $w_s$ ，按公式（8）计算：

$$w_s = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \% \qquad \dots\dots\dots (8)$$

式中：

$m_1$ ——灼烧前坩埚和试样的质量的数值，单位为克（g）；

$m_2$ ——灼烧后坩埚和试样的质量的数值，单位为克（g）；

$m$ ——试样的质量的数值，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，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.2 %。