

ICS 71.100.99

CCS G 74

备案号:

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

甲基异丁基甲醇脱氢制甲基异丁基甲酮
催化剂化学成分分析方法

Analytical method of chemical composition for methyl isobutyl methyl alcohol
dehydrogenation to methyl isobutyl ketone catalyst

(报批稿)

(本稿完成日期: 2022.3)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件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。

本文件起草单位：中石化南京化工研究院有限公司、常州大学、集萃新材料研发有限公司、东莞市合标科技有限公司。

本文件主要起草人：李敏、孙中华、陈延浩、陆建国、钱俊峰、尹斌、屈兴合、王桃霞。

甲基异丁基甲醇脱氢制甲基异丁基甲酮催化剂化学成分分析方法

警示——本文件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。本文件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

本文件规定了甲基异丁基甲醇脱氢制甲基异丁基甲酮催化剂化学成分分析方法。

本文件适用于以铜、锌、铝为主要活性组分，以共沉淀法制备的甲基异丁基甲醇脱氢制甲基异丁基甲酮催化剂中锌(Zn)、铜(Cu)、铝(Al)、铁(Fe)、钠(Na)、水(H₂O)质量分数的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 试验方法中所用试剂及制品的制备
- 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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 一般规定

本文件中所用的试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和按GB/T 6682规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、试剂及制品，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。

5 样品

5.1 实验室样品

按 GB/T 6679 的规定取得。

5.2 试样

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

5.3 试料溶液的制备

5.3.1 试剂

5.3.1.1 盐酸溶液：1+1。

5.3.1.2 盐酸溶液：1+100。

5.3.2 操作步骤

称取约0.5g试样，精确至0.0001g，置于250mL烧杯中，用水润湿，在通风橱内，加20mL盐酸溶液（见5.3.1.1），盖上表面皿，缓慢加热使试料溶解。冷却后用水冲洗表面皿及烧杯内壁，再用水稀释至约80mL，加热至60 $^{\circ}$ C~80 $^{\circ}$ C，用中速滤纸过滤，以热的盐酸溶液（见5.3.1.2）洗涤滤纸6~8次，洗液并入250mL容量瓶中，冷却至室温后，用水稀释至刻度，摇匀。

6 锌（Zn）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，以二甲酚橙为指示液，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 试剂或材料

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：100g/L。称取78.5g五水硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）或50.0g无水硫代硫酸钠，溶于水，用水稀释至500mL。

6.2.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：pH \approx 6。

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：2g/L。

6.3 试验步骤

量取25.00mL试料溶液，置于250mL锥形瓶中，加约1g氟化钠，用氨水溶液中和至有浑浊出现，加入10mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液、10mL硫代硫酸钠溶液、2~3滴二甲酚橙指示液，用水稀释至约100mL，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。

6.4 试验数据处理

锌（Zn）质量分数 ω_1 ，按式（1）计算：

$$\omega_1 = \frac{(V_1/1000)cM}{m} \times 100\% = \frac{V_1cM}{1000m} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

式中：

V_1 ——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液体积的数值，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 ——锌摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=65.38$ ）；

m ——分取试料的质量的数值，单位为克（g）。

结果保留至小数点后两位。

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0.30%。

7 铜（Cu）质量分数的测定

7.1 碘量滴定法（仲裁法）

7.1.1 原理

Cu^{2+} 与 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液，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。

7.1.2 试剂或材料

7.1.2.1 碘化钾溶液：100g/L。

7.1.2.2 硫氰酸钾溶液：100g/L。

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

7.1.2.4 淀粉指示液：10g/L。

7.1.3 试验步骤

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

7.1.4 试验数据处理

铜（Cu）质量分数 ω_2 ，按式（2）计算：

$$\omega_2 = \frac{(V/1000)cM}{m} \times 100\% = \frac{VcM}{1000m} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V ——硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值，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 ——铜摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M = 63.55$ ）；

m ——分取试料质量的数值，单位为克（g）。

结果保留至小数点后两位。

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0.20%。

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 试剂或材料

- 7.2.2.1 氟化钠。
- 7.2.2.2 无水乙醇。
- 7.2.2.3 氨水溶液：1+1。
- 7.2.2.4 氨-氯化铵缓冲溶液：pH≈10。
- 7.2.2.5 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液： $c(\text{EDTA})=0.02\text{mol/L}$ 。
- 7.2.2.6 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚（PAN）指示液：2g/L。称取 0.2g 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚，溶于无水乙醇，用无水乙醇稀释至 100mL。

7.2.3 试验步骤

量取 25.00mL 试料溶液，置于 250mL 锥形瓶中，加约 1g 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 10mL 氨-氯化铵缓冲溶液、3~4 滴 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚（PAN）指示液、15mL 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。

7.2.4 试验数据处理

铜（Cu）质量分数 ω_3 ，按式（3）计算：

$$\omega_3 = \frac{[(V_2 - V_1)/1000]cM}{m} \times 100\% = \frac{(V_2 - V_1)cM}{1000m} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

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 ——铜摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=63.55$ ）；

m ——分取试料的质量的数值，单位为克（g）。

结果保留至小数点后两位。

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 0.20%。

8 铝（Al）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）用氯化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）用氯化锌标准滴定溶液滴定。

8.2 试剂或材料

- 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：pH≈6。
- 8.2.4 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）溶液：约 0.02mol/L。称取 8.0g 乙二胺四乙酸二钠（EDTA），用 1000mL 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：2g/L。

8.3 试验步骤

量取25.00 mL试料溶液，置于250mL锥形瓶中，加35mL乙二胺四乙酸二钠（EDTA）溶液、3~6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10mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液，加热煮沸3min，冷却后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。加约1g氟化钠，加热煮沸3min，冷却后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。

8.4 试验数据处理

铝（Al）质量分数 ω_4 ，按式（4）计算：

$$\omega_4 = \frac{(V/1000)cM}{m} \times 100\% = \frac{VcM}{1000m} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：

V ——第二次滴定时耗用的氯化锌标准滴定溶液体积的数值，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 ——铝摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=26.98$ ）；

m ——分取试料的质量的数值，单位为克（g）。

结果保留至小数点后两位。

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0.20%。

9 钠（Na）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589.0nm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 试剂或材料

9.2.1 盐酸溶液：1+1。

9.2.2 钠（Na）标准溶液：0.1mg/mL。

9.3 仪器设备

原子吸收分光光度计：附有钠空心阴极灯。

9.4 试验步骤

9.4.1 工作曲线的绘制

9.4.1.1 取五只 100mL 容量瓶，分别加入钠（Na）标准溶液 0.00mL、0.30mL、0.60mL、0.90mL、1.20mL。在每个容量瓶中，各加 4mL 盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

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

9.4.1.3 以上述溶液中钠的浓度（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，使其相应的钠质量在 $30\mu\text{g}\sim 120\mu\text{g}$ ，置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，按9.4.1.2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钠的浓度。

9.5 试验数据处理

钠（Na）质量分数 ω_5 ，按式（5）计算：

$$\omega_5 = \frac{cV \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

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

V ——被测溶液体积的数值，单位为毫升（ mL ）

m ——分取试料质量的数值，单位为克（ g ）。

结果保留两位有效数字。

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，应不大于测定值的算术平均值的20%。

10 铁（Fe）质量分数的测定

10.1 原理

用原子吸收分光光度计，使用空气-乙炔火焰，于波长 248.3nm 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

10.2 试剂或材料

10.2.1 盐酸溶液：1+1。

10.2.2 铁（Fe）标准溶液： $0.1\text{mg}/\text{mL}$ 。

10.3 仪器设备

原子吸收分光光度计：附有铁空心阴极灯。

10.4 试验步骤

10.4.1 工作曲线的绘制

10.4.1.1 取五只 100mL 容量瓶，分别加入铁（Fe）标准溶液 0.00mL 、 0.50mL 、 1.00mL 、 1.50mL 、 2.00mL 。在每个容量瓶中，各加 4mL 盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

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

10.4.1.3 以上述溶液中铁的浓度（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。

10.4.2 测定

按10.4.1.2的规定测定试料溶液的吸光度，从工作曲线上查出或用线性回归方程计算出被测溶液中铁的浓度。

10.5 试验数据处理

铁 (Fe) 质量分数 ω_6 , 按式 (6) 计算:

$$\omega_6 = \frac{cV \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

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铁浓度的数值, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

V ——被测溶液体积的数值, 单位为毫升 (mL);

m ——分取试样质量的数值, 单位为克 (g)。

结果保留两位有效数字。

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, 应不大于测定值的算术平均值的20%。

11 水 (H₂O) 质量分数的测定

11.1 原理

将试样置于鼓风干燥箱内, 在一定温度下干燥, 干燥前后试样质量之差, 即为催化剂中的水分质量。

11.2 仪器设备

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

11.2.2 称量瓶: $40\text{mm} \times 25\text{mm}$ 。

11.2.3 电子天平秤: 精确至 0.0001g 。

11.3 试验步骤

称取 $1.5\text{g} \sim 2\text{g}$ 试样, 精确至 0.0001g , 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 2.5h , 取出称量瓶, 放入干燥器中, 盖好瓶盖, 冷却 30min , 称量。

11.4 试验数据处理

水 (H₂O) 质量分数 ω_7 , 按式 (7) 计算:

$$\omega_7 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m_1 ——干燥前称量瓶和试样质量的数值, 单位为克 (g);

m_2 ——干燥后称量瓶和试样质量的数值, 单位为克 (g);

m ——试样质量的数值, 单位为克 (g)。

结果保留至小数点后两位。

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 0.20% 。