

高等学校教学参考书

气体分析

——化学分析法

浙江大学化学系分析化学教研组编

人民教育出版社

54.67
421

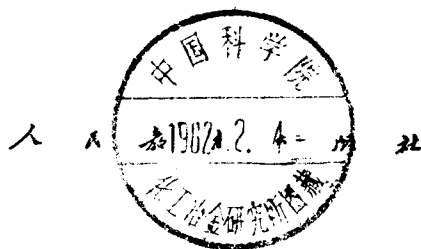
高等学校教学参考书

气 体 分 析

——化学分析法

浙江大学化学系分析化学教研组编

2K556/2



高等学校教学参考书

气 体 分 析

——化学分析法

浙江大学化学系分析化学教研组编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印刷

通县满庄装订厂装订

*

开本 850×1168 1/32 印张 1.5 字数 35,000

1981年2月第1版 1981年10月第1次印刷

印数 00,001—9,000

书号 13012·0584 定价 0.20 元

前 言

本书是根据 1977 年 11 月高等学校工科化学教材编写会议的意见,为化工类专业学生学习“分析化学”而编写的教学参考书。本书也可供工厂企业从事气体分析的工作人员参考。

本书主要参考石油化学工业出版社 1975 年出版的“工业分析”及有关参考书编写而成。编写过程中承成都科技大学、湖南大学等校的分析化学教研组提出宝贵意见。本书经天津大学分析化学教研组初审,高等学校工科化学教材编审委员会韩葆玄同志复审。均此感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在不少缺点和错误,欢迎读者批评指正。

编 者

1981 年 1 月

目 录

一、概述	1
二、气体分析的基本定律	2
三、方法原理	4
(一)吸收法	4
1. 基本原理	4
2. 吸收剂	6
3. 混合气体的吸收次序	11
4. 测容法应注意的问题	12
(二)燃烧法	13
1. 基本原理	13
2. 二元可燃气体混合物燃烧后的计算	15
3. 燃烧方法	18
(三)其他方法	19
四、气体试样的采取	21
(一)取样装置	22
(二)取样方法	23
1. 用吸气瓶取样	23
2. 用吸气管取样	24
3. 用球胆取样	24
4. 抽空容器取样	25
五、气体分析仪	25
(一)气体分析仪的基本部件	25
1. 量气管	25

2. 吸收器	27
3. 燃烧器	29
4. 梳形管及旋塞	30
(二) 常见的气体分析仪	30
六、煤气全分析	33
(一) 吸收剂的配制	33
(二) 仪器的准备	34
1. 仪器的洗涤与安装	34
2. 检查漏气	34
(三) 测定步骤	35
1. 取样	35
2. CO_2 、不饱和烃、 O_2 、 CO 的吸收	35
3. 用氧化铜燃烧法测 H_2	36
4. 用铂丝燃烧法测饱和烃	36
5. 结束工作	37
(四) 结果的计算	37
(五) 注意事项	38
七、气体分析中误差的来源	39
复习题及习题	40
参考书刊	42

一、概 述

随着工农业生产的发展, 气体分析已成为分析化学中重要的一部分, 它对许多工业部门和广大人民的生活都有着重要的意义。例如制造气体燃料时, 必须知道其中所含可燃物的组成, 由此才可以判断该气体燃料的发热量高低, 无论固体燃料, 液体燃料, 或气体燃料, 对其燃烧后所产生的烟道气进行分析, 可以知道该燃料燃烧的情况(不完全燃烧或引入空气过多, 都会造成浪费, 应予以调节)。在化工生产过程中, 通过原料气体的分析, 可以严格掌握原料的成分, 进行正确的配料; 对有气体参与反应的生产过程, 通过生产控制分析, 可以了解生产进行是否正常。空气中有害气体与蒸气的存在, 不仅危害人民健康, 而且往往会引起生产事故, 所以经常对空气中有害气体进行分析, 了解空气污染情况, 及时采取适当措施, 也是极为重要的。

气体分析的项目, 随测定对象的不同而不同。例如, 烟道气分析, 要测定 CO_2 , O_2 , CO 。对一般工业原料气, 往往只测定其主要成分, 如对硫酸厂黄铁矿焙烧炉所产生的气体, 只分析 SO_2 ; 对石灰焙烧窑所产生的气体只分析 CO_2 ; 在乙炔发生工段则只分析乙炔的纯度, 等等。但也有需要进行全分析的, 例如煤气全分析, 要求测定 CO_2 , C_nH_{2n} (烯烃), O_2 , CO , CH_4 , H_2 及 N_2 ; 对裂解气, 要求分析其中的 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_2H_2 , H_2 等。在生产过程中, 气体分析的项目, 随生产控制的要求而定。

气体分析除了分析气体试样外, 凡是固体或液体试样经反应后生成气体, 并由测量该气体产物的体积来计算试样中某组分含量的, 也属于气体分析的范围, 例如测定碳酸盐加酸后逸出的 CO_2 , 以求碳酸盐的含量。

气体分析与固体、液体试样的分析方法的不同之处在于，气体的比重轻，而流动性大，不易称量，所以气体分析中常用测量体积以代替称重，按体积计算被测组分的百分含量。

气体分析的方法可分为化学分析法和物理分析法两类，前者是根据气体的化学性质，来进行分析的，如被测定气体与某试剂产生化学反应而被吸收，由气体被吸收后体积的变化或其他效应来进行测定，后者是根据气体的物理性质，如比重、导热率、电阻率、气相色谱等来进行分析的。随着科学技术的发展，气相色谱法已经广泛地用于化工生产中。目前正在发展利用激光进行大气污染的测定。这些新方法，灵敏，快速，干扰少，但仪器复杂，价格贵，操作要求高，所以目前各中小型化工厂常用的气体分析方法，还是化学分析法——吸收法和燃烧法等。本书主要介绍气体的化学分析法。

二、气体分析的基本定律

在气体分析中，经常需要进行气体体积的测量，同时还要考虑温度和压力对气体体积变化的巨大影响。气体的体积与温度及压力三者的关系可用气体状态方程式表示：

$$pV = RT$$

或

$$pV = nRT$$

或

$$pV = \frac{W}{M}RT$$

式中 p 代表气体压力， V 代表气体体积， T 代表热力学温度 ($T = 273 + t^{\circ}\text{C}$)， n 代表气体的摩尔数， W 代表气体的质量 (克)， M 代表一摩尔气体的质量， R 代表摩尔气体常数， R 的数值为

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \times 22.4}{273} = 0.082 \text{ 大气压} \cdot \text{升/度} \cdot \text{摩尔}$$

符号下面记有“0”的,均表示在标准状况下。

气体状态方程式就是气体分析中所运用的基本定律。运用这个方程式,可把某一温度、压力下所测得的气体体积换算为标准状况下(或其他指定的温度、压力下)的体积,再进行对比。换算方程式为

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

或

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0 T}$$

应当注意,如在水面上量取气体,则在运算时应从总压力减去该温度下水蒸气压力,因为一定体积的气体混合物,其总压等于组成该混合物的各气体的分压的总和。所谓分压,就是单独来考虑的每一种气体,在同样温度下它独自占据气体混合物所占的总体积时所具有的压力,某气体的分压等于其摩尔分数乘以总压。

在气体混合物中各部分的温度和压力是均等的,因此混合气体各组分的百分含量不随温度及压力的变化而改变。一般进行气体混合物的分析时,如果只根据气体体积的测量来分析气体,那末只要在同一温度和压力下测量全部气体及其组成部分的体积就可以了。通常一切测量是在当时的大气温度和压力下进行的。

气体混合物的组成的表示方式有如下几种:

1. 体积百分数;
2. 重量百分数;
3. 每升或每立方米中的克数或摩尔数;
4. ppm 及 ppb: ppm 即百万分之一,亦即 10^{-6} 分之一,而 ppb 即 10^{-9} 分之一。

当组分的含量很小时,常用第3或4种表示方法。

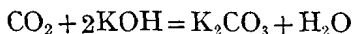
三、方法原理

(一) 吸收法

1. 基本原理: 利用气体混合物与某试剂接触时混合气体中待测气体组分被吸收,吸收固定后不再逸出,由气体体积的减缩或用其他测定方法求得此气体的含量。此种方法是气体分析中应用最广泛的一种方法。

测容法: 在吸收法中最常用的是测容法。用量气管量取一定体积的气体试样,让它通过装有吸收剂的吸收瓶,待被测气体被吸收剂吸收固定后,测量气体体积的减缩值,若使吸收前后温度、压力一致,则由此值即可计算出该被测气体的含量。如果取气样100毫升,则吸收后减少的体积,即为被吸收组分的百分含量。

例如测定烟道气(包括 CO_2 , O_2 , CO , N_2 等)中 CO_2 的含量时,取一定体积的烟道气,使之与 KOH 溶液接触, CO_2 即定量地被吸收,反应产物 K_2CO_3 仍留在 KOH 溶液中:



根据吸收前后气体体积之差,即可计算烟道气中 CO_2 的百分含量。

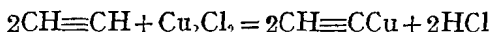
测容法仅适用于测定大量或常量的气体组分。如果待测组分的含量较低,用测容法测定不易准确,甚至无法进行。此时可用吸收剂将被测气体吸收后,用如下几种方法测定其含量。

重量法: 例如测定微量 CO_2 时,用固体碱石灰(一份 NaOH 和二份 CaO 的混合物,常加一点酚酞,故呈粉红色,亦称钠石灰)或碱石棉(50% NaOH 溶液中加入石棉,搅拌成糊状混合物,在 $150-160^\circ\text{C}$ 加热4小时,冷却,研成小块,保存于密闭瓶中)作吸收

剂,称量吸收剂吸收气体前后的重量,即可求得 CO_2 的含量。

滴定法:例如测定氨时,用过量已知浓度的 H_2SO_4 溶液吸收之,剩余的 H_2SO_4 用 NaOH 溶液进行滴定。又如测定煤气中 H_2S 时,在已知浓度的过量的 I_2 液中,通入大量煤气,然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定剩余的 I_2 ,由此即可求出 H_2S 的含量。

比色法:例如测定微量 C_2H_2 时,用亚铜盐-氨溶液作吸收剂,与乙炔作用生成乙炔亚铜的紫红色胶体溶液,其颜色深浅与 C_2H_2 含量成正比。将该溶液与标准溶液比色,即可求得 C_2H_2 的含量。



紫红色胶体

在比色法中还常用检气管法,其特点是仪器简单、操作容易、携带方便,微量气体能迅速检出,有一定的准确度,气体的选择性也相当高,但一般不适用于高浓度气体组分的定量测定。

检气管是一根内径 2—4 毫米的玻璃管,以

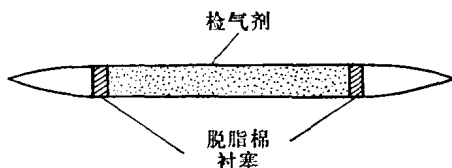


图 1 检气管

多孔性固体(硅胶,氧化铝,瓷粉,玻璃等)颗粒为载体吸附了化学试剂所制成的检气剂填充于该玻璃管中,管两端封口。使用时,在现场将检气管两端锯断,一端连接气体采样器,使气体以一定速度通过检气管,在管内检气剂即与欲测气体组分发生反应而形成一着色层,根据色层颜色的深浅,或变色层的长度与标准检气管相比来进行定量测定。

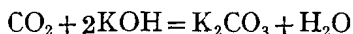
例如空气中 H_2S 的定量测定:用 40—60 目的硅胶作载体,吸附一定量的 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试剂制成检气剂填充于检气管中。当欲测空气通过检气管时,检气剂与空气中的 H_2S 反应形成黑色层,其变化层的长度与 H_2S 含量成正比,根据变色层的长度就可以测定空

气中 H_2S 含量。

又如空气中 CO 的定量测定：用 40—60 目的硅胶作载体，吸附酸性硫酸钼和钼酸铵的混合液，在真空中干燥，呈硅钼酸络盐的淡黄色。在此检气剂中通过一定量空气后，空气中 CO 将检气剂还原，生成钼蓝，呈蓝色。根据颜色的深浅就可确定 CO 的含量。

2. 吸收剂：吸收剂一般常用液体的，也可用固体的。常见气体所用的吸收剂有如下几种：

(1) CO_2 的吸收剂： CO_2 可用苛性碱溶液作为吸收剂：

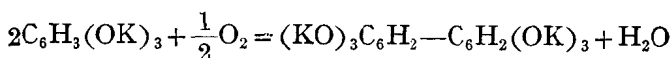
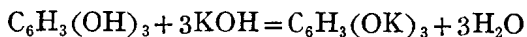


通常用 KOH 溶液而不用 NaOH 溶液，因 K_2CO_3 的溶解度大于 Na_2CO_3 ，不易堵塞管道；另一方面，气体通过浓 NaOH 溶液时易起泡沫，从而影响体积的测量。

一般用 33% KOH 溶液，1 毫升溶液能吸收 40 毫升 CO_2 。此方法适用于中等浓度及高浓度（即 2—3% 以上）的 CO_2 的测定， CO_2 浓度低于 1% 时，则用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液吸收，并用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 滴过量的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。微量 CO_2 则用碱石灰或碱石棉重量法测定之。

KOH 溶液除了可吸收 CO_2 外，还可吸收 H_2S 、 SO_2 等气体。

(2) O_2 的吸收剂： O_2 可用焦性没食子酸的碱溶液为吸收剂。焦性没食子酸的化学名为 1, 2, 3-三羟基苯，与 KOH 溶液混合成焦性没食子酸钾，它是一种强还原剂，当与 O_2 接触时，被氧化为六氧基联苯钾：



1 毫升 10% 焦性没食子酸碱溶液能吸收 8—12 毫升 O_2 ，在温度不低于 15°C ，含 O_2 量不超过 25% 时，吸收效率最好， O_2 含量低至 1—2% 时，仍可用此法。但含 O_2 量低于 10% 时最好使用具有

较精细刻度的量气管。

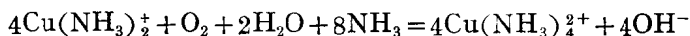
使用焦性没食子酸碱溶液的缺点为:

(i) 此溶液吸收速度随温度的降低而减小, 当温度低于 15°C 时, 其活性就大大减低, 在 0°C 时几乎不吸收, 所以在测定 O_2 时, 温度最好不低于 15°C 。

(ii) 在分析含 O_2 40% 以上的气体时, 用焦性没食子酸碱溶液吸收可生成一定量的 CO , 所以此吸收剂不能用于纯氧的测定, 如果要用此吸收剂, 则需预先用 N_2 将气体稀释, 然后进行吸收, 这样当然会给测定带来一定的误差。

(iii) 试剂价格较贵, 而且因为它是碱性溶液, 酸性气体对测定有干扰, 必须在测定前予以除去。

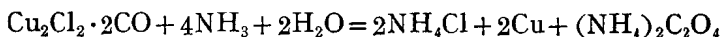
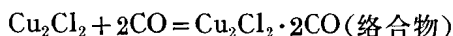
吸收 O_2 的另一吸收剂是氯化亚铜的氨溶液, 此溶液能迅速地吸收多量的 O_2 , 故适用于纯氧的测定。



此吸收剂的缺点是要放出氨气, 因此在量气管测量体积之前, 应先使气体试样通过一个含有 10% H_2SO_4 溶液的吸收瓶, 且需预先除去酸性气体和 CO , C_2H_2 , C_2H_4 。

此外, O_2 的吸收剂还有连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)等。

(3) CO 的吸收剂: CO 可用氯化亚铜的盐酸溶液或氯化亚铜的氨溶液为吸收剂, 后者应用较多, 吸收时的反应如下:



氯化亚铜的氨溶液的吸收效率较高, 1 毫升该溶液可以吸收 CO 16 毫升。这种吸收剂适用于 CO 浓度高于 2—3% 的测定。

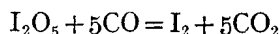
用氯化亚铜溶液作吸收剂的缺点, 在于它所形成的络合物 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO}$ 不够稳定, 与此溶液所平衡的气相中仍然含有 CO , 随着溶液中络合物浓度的增大, CO 的蒸气压力也相应增高, 结果使

气相中 CO 含量也相应增大, 因此这种吸收液使用时间过于长久, 有导致分析结果偏低的倾向。为避免此缺点, 溶液要经常更换。

用氯化亚铜的氨溶液吸收后, 气体中带出氨气, 因此必须将气体先通过一个装有 10% H_2SO_4 溶液的吸收瓶, 以除去氨, 然后才可测量其体积。

亚铜盐溶液也吸收氧、乙炔、乙烯和高级碳氢化合物, 氨性溶液能吸收酸性气体, 故在测定 CO 前应先将这些物质除去。

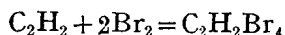
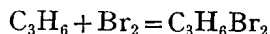
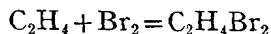
I_2O_5 是一种固体吸收剂, 适用于吸收浓度低于 1% 的 CO。 I_2O_5 在 100—115°C 时, 将 CO 氧化为 CO_2 :



然后用 KOH 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液吸收所生成的 CO_2 , 通过测定所生成的 CO_2 的量, 可以求得微量 CO 的含量。

(4) 不饱和烃的吸收剂: 不饱和烃通常指乙烯 (C_2H_4), 丙烯 (C_3H_6), 丁烯 (C_4H_8), 乙炔 (C_2H_2) 等。它们的特点是能起加成反应。

常用的吸收剂是饱和溴水。乙烯、丙烯、乙炔等可以被溴水定量吸收而相应地生成溴化乙烯 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$)、溴化丙烯 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$)、溴化乙炔 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$) 等可溶于水的产物或液体产物, 其反应如下:



在试验条件下, 苯 (C_6H_6) 不与 Br_2 反应, 但能缓慢地溶解于溴水, 所以苯可以一并测定出来。

用溴水测定的准确度, 主要决定于气体的组成, 当被分析气体中含有大量饱和碳氢化合物时, 影响结果, 因为饱和碳氢化合物溶解于溴水中及溶解在分析过程中所生成的溴化物中, 一般可用空气稀释试样的方法加以补救。

表 1 一些气体常用的吸收剂

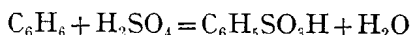
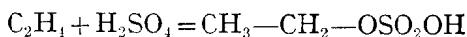
气 体	吸 收 剂	反 应 式	干扰气体
O ₂	焦性没食子酸碱溶液	$2C_6H_5(OK)_3 + \frac{1}{2}O_2 = (OK)_3C_6H_2 - C_6H_2(OK)_3 + H_2O$	CO ₂ , H ₂ S, SO ₂ 等
CO	氯化亚铜氨溶液	$Cu_2Cl_2 + 2CO = Cu_2Cl_2 \cdot 2CO$ $Cu_2Cl_2 \cdot 2CO + 4NH_3 + 2H_2O$ $= 2NH_4Cl + 2Cu + (NH_4)_2C_2O_4$	O ₂ , H ₂ S, SO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ 等
CO ₂	氢氧化钾	$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$	H ₂ S, SO ₂ 等
NH ₃	硫酸	$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$	
NO	硫酸和硝酸混合液 或硫酸亚铁和硫酸	$2NO + HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3 \begin{matrix} HO \\ ONO \end{matrix} \rangle SO_2 + 2H_2O$ $NO + FeSO_4 = Fe(NO)SO_4$	NH ₃
NO ₂	硫酸或高锰酸钾溶液	$2NO_2 + H_2SO_4 = \begin{matrix} HO \\ ONO \end{matrix} \rangle SO_2 + HNO_3$ $10NO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 2H_2O$ $= 10HNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4$	NH ₃ , SO ₂ , H ₂ S等

续上表

气 体	吸 收 剂	反 应 式	干 扰 气 体
H ₂ S	氢氧化钾或含碘的 碘化钾溶液	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = \text{S}\downarrow + 2\text{HI}$	CO ₂ , SO ₂ 等
Cl ₂	碘代硫酸钠溶液 或碘化钾溶液	$\text{Cl}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KCl} + \text{I}_2$	Br ₂ , I ₂ 蒸气, O ₂ , H ₂ S, SO ₂ , CO ₂ 等
HCl	氢氧化钾(钠)溶液	$\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	CO ₂ , H ₂ S, SO ₂ , NO ₂ 等
CH ₃ CH ₂	溴水或发烟硫酸	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3 = \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{SO}_3-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH} \end{array}$	CO ₂ , 其他烯烃, 炔烃等
C ₂ H ₂	碘化汞钾的碱性或 银氨溶液	$\text{K}_2(\text{HgI}_4) + \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{KOH} = \text{C}_2\text{Hg} + 4\text{KI} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} = \text{Ag}_2\text{C}_2\downarrow + 4\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	
C ₆ H ₆	活性炭		

经溴水吸收后,应用碱溶液吸收气体所带出的溴蒸气。

含 20—25% 游离 SO_3 的发烟 H_2SO_4 , 可吸收乙烯、丙烯、苯及乙炔, 并与它们生成化合物:



同样, 当用发烟硫酸吸收烃类后, 应将气体通过含碱液的吸收瓶以除去 SO_3 , 然后再进行体积测定。

此外, 准确分析烃类时, 常用硫酸汞的硫酸溶液作吸收剂, 其分析误差不超过 0.2%, 但其缺点是该吸收剂有剧毒, 使用时应特别注意。

一些气体常用的吸收剂见表 1。

3. 混合气体的吸收次序: 由于吸收剂的选择吸收, 可以通过几种吸收剂连续测定混合气体中各个气体组分的含量。但在混合气体中为某一吸收剂所能吸收的组分并不止一种, 所以吸收的次序必须安排妥当, 使干扰的气体先被吸收除去。现以煤气全分析为例来进行说明。各吸收剂对煤气中各种气体的作用情况, 如表 2

表 2 各吸收剂对煤气中各种气体的作用

被测物 吸收剂	CO_2	不饱和烃	O_2	CO	CH_4	H_2	N_2
KOH溶液	△	×	×	×	×	×	×
饱和溴水	△	△	×	×	×	×	×
焦性没食子酸 钾溶液	△	×	△	×	×	×	×
氯化亚铜氨溶液	△	△	△	△	×	×	×

“△”表示被测物被吸收剂吸收, 或有干扰。

“×”表示被测物不被吸收剂吸收。