

氮素工业生产的分析檢驗

第六册

蘇聯國立氮素工業研究設計院 編

15.12.7
2/6

化学工业出版社

氮素工业生产的分析檢驗

第六册

砷碱法脫硫車間生产的檢驗

苏联化学工业部国立氮素工业研究設計院 (ГИАИ) 編

管冬声 王立功 合譯

化学工业出版社

在“氮素工业生产的分析检验”汇编的第六册中，详细地叙述了合成
氨生产中工艺气体神碱法脱碳过程的各项分析检验方法。

本书可供合成氨厂、氮肥厂等的分析检验人员用，也可供化工学院
和中等专业学校固定氮专业的师生作参考书用。

ГИАП
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ
ПРОИЗВОДСТВА
В АЗОТНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВЫПУСК 6
ГОСХИМНАУКА (МОСКВА - 1957)

氮素工业生产的分析检验

第六册

管冬声 王立功 合编

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092公厘1/32 1959年9月第1版

印张：3 1/2

1959年9月第1版第1次印刷

字数：78千字

印数：1—2000

定价：(10)0 40元

书号：15063·0553

目 录

序言	4
----------	---

气 体 分 析

工艺气体的分析	5
硫化氢的测定	5
二氧化硫的测定	9
氟化氢的测定	11
氨的测定	14
二氧化碳的测定	16
气体含尘量的测定	17
再生塔出口空气的分析	34
二氧化碳及氧的测定	34
吹洗设备后的空气和气体的分析	39
可燃性杂质含量的测定	39
用带緩慢燃燒瓶的仪器测定	39
用 ППФ-11—54 型分析器测定	42

溶 液 分 析

磷磷工作液的分析	52
比重的测定	52
氢离子浓度 (pH) 的测定	53
电位滴定法	53
比色法	54
溶液碱度的测定	58
碱量滴定法	58
电位滴定法	59
亚磷酸酐的测定	61
五价磷化合物的测定	63

硫代硫酸鈉的測定	65
硫酸鈉的測定	66
硫氰化鈉的測定	68
工作液和硫懸浮液(硫泡沫)中懸浮硫的測定	69
硫化物總含量的測定	70
重量法	70
離子交換法	72
活性的測定	71
連多硫酸鈉的測定	78
溶解槽中溶液的分析	80
碳酸鈉的測定	80
亞砷酸酐的測定	81
中和槽中溶液的分析	82
碱度的測定	82
亞砷酸酐的測定	82
溶液酸鹼性的測定	82
硫酸的測定	83
廢水和冷凝液的分析	84
砷的測定	84
微量滴定法	84
比色法	85
硫代硫酸鈉的測定	88
硫膏和硫的分析	
水分的測定	90
灰渣含量的測定	90
雜質砷的測定	91
硫膏中硫代硫酸鈉的測定	92
硫的測定	93
輔助材料和商品副產的分析	
硫代硫酸鈉的分析	94

水分总含量的测定	94
杂质铁含量的测定	95
杂质硫化钠的定性测定	97
不溶物的测定	97
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量的测定	98
由气体中回收的硫的分析	99
水分含量的测定	99
灰渣含量的测定	99
酸度的测定	100
杂质砷含量的测定	101
杂质硒含量的测定	102
硫含量的计算	105
胶体硫的分析	105
水分含量的测定	105
灰渣含量的测定	106
杂质砷化物的测定	106
杂质硫氰化物的测定	108
杂质硫代硫酸钠的测定	109
元素硫含量的计算	110
悬浮液的分散度和稳定性的测定	110
亚砷酸酐的分析	112
亚砷酸酐含量的测定	112
不挥发残渣的测定	113
纯碱的分析	114
总碱度的测定	114
附录	115
将气体体积换算至标准状况下的换算图	115

序 言

本汇编是由国立氮素工业研究设计院 (ГИАП) 分析室的工作人员和氮素工业各厂中央试验室的工作人员共同编写的。由各工厂试验室, 工业与卫生净气科学研究所 (НИИОГАЗ) 化学净化气体试验室和 ГИАП 分析室所拟订并鉴定过的氮素工业生产检验的各种统一方法, 均载于其中。

第六册所载为工艺气体碱法脱硫车间中的分析检验方法。

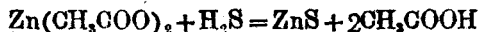
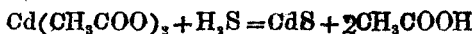
气体分析

工艺气体的分析

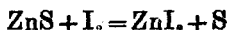
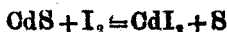
硫化氢的测定

方法原理

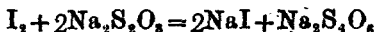
用醋酸镉或醋酸锌溶液吸收硫化氢：



生成的硫化物沉淀用碘溶液滴定：



碘是使硫化物氧化的，过量的碘用硫代硫酸钠溶液滴定：



当气体中硫化氢的含量在20~30毫克/米³到15~20克/米³时，采用此法进行测定。

试剂

醋酸镉或醋酸锌，2%溶液，加醋酸酸化（1升溶液中加入10毫升冰醋酸）。

碘，0.1N或0.01N溶液。

硫代硫酸钠，0.1N或0.01N溶液。

淀粉——指示剂。

仪器

测定硫化氢的装置如图1所示，由两只容积均为200毫升的吸收瓶1及吸气瓶（瓶2及3）组成。吸气瓶的作用是造成吸力，使气体通过吸收瓶，并测量通过的气体体积。吸气瓶上装

有溫度計 5 和 U 形水柱壓力計 4。吸氣瓶容積隨測定時通過的氣量而定，一般為 5~20 升。

當硫化氫的含量不高時，通過儀器的气体必須很多，此時用氣表測量气体的體積。當硫化氫的含量較高時，通過的气体體積按從吸氣瓶流至量筒的水量計算。

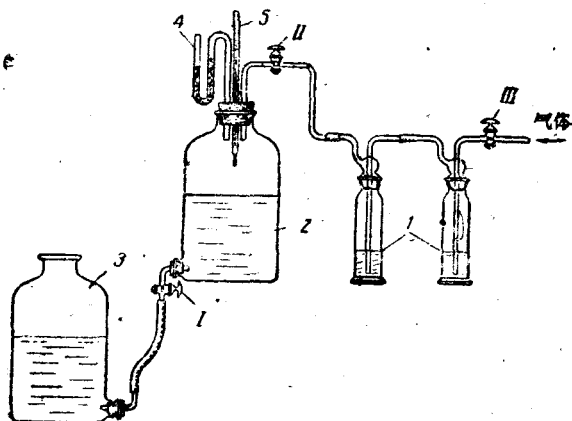


圖 1 測量气体中硫化氫含量的儀器

1—吸收瓶；2、3—吸氣瓶；4—壓力計；5—溫度計；
I、II、III—旋塞

測定過程

往吸收瓶 1 內注入 2% 醋酸錳（或醋酸鋅）溶液，每只吸收瓶內注入 50 毫升。用橡皮管把兩只吸收瓶連接起來。往吸氣瓶內注滿水，令水面達到瓶塞，然後將吸氣瓶與气体通過的第二只吸收瓶連接。檢查已裝好儀器的气密度。關閉旋塞 III 和壓力計管，打開旋塞 I 及 II 以進行檢查。如果儀器的气密度良好，則經過一段時間後上面吸氣瓶內的水便停止流出。

將气体通過的第一只吸收瓶與被分析气体取樣管相連。在連接前取樣管應先用被分析的气体吹洗。

令被分析的气体先后通过两只吸收瓶，调节旋塞Ⅰ以控制气体流速，使其通过的流速为 5~10 升/小时，同时必须注意使压力计 U 形管两边的液面等高。

通过仪器的气体体积根据气体中硫化氢含量的多寡而定，要使下一步氧化产生的硫化物时用的碘溶液（浓度为 0.1N 或 0.01N）约为 10 毫升。

分析脱硫前的气体时，通过吸收瓶的气体体积一般约为 2 升；分析脱硫后的气体时，通过吸收瓶的气体体积一般约为 30 升。

把通过的气体体积记录下来，根据温度计 5 记录气体温度，接气压计记录大气压力。

在不断搅拌下往吸收瓶 1 内带有沉淀的溶液中，注入过量碘溶液；如果分析的是脱硫前的气体，则注入 0.1N 碘溶液；如果分析的是脱硫后的气体，则注入 0.01N 碘溶液。然后把吸收瓶盖好，静置几分钟（但不时进行搅拌），直到沉淀的硫化物完全溶解。

为了减少碘的损失，最好把吸收瓶浸在冷水中，在夏季进行分析时这一点尤为重要。

过量的碘溶液通常为 20~25 毫升。这些过量的碘溶液分别用 0.1N 或 0.01N 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，滴定时以淀粉为指示剂。当滴定接近终点时，即溶液开始变为淡黄色时，加入淀粉，然后继续滴定，直到溶液的颜色完全消失。

计算

脱硫前气体中硫化氢的含量可以用体积百分数或 x (克/米³) 表示，分别按下列公式进行计算，

$$\% \text{H}_2\text{S} = \frac{(a \times K - b \times K_1) \times 1.11 \times 100}{1000 \times V \times f}$$

$$= \frac{0.111(a \times K - b \times K_1)}{V \times f}$$

$$x = \frac{(a \times K - b \times K_1) \times 0.0017 \times 1000}{V \times f}$$

$$= \frac{1.7(a \times K - b \times K_1)}{V \times f}$$

式中 a ——分析过程中用去的 $0.1N$ 碘溶液体积，毫升；
 b ——滴定过量碘溶液用去的 $0.1N$ 硫代硫酸钠溶液的体积，毫升；

K 及 K_1 ——分别将碘溶液及硫代硫酸钠溶液的浓度换算为准确 $0.1N$ 的修正系数；

V ——通过的气体体积，升；

f ——把气体的体积换算成标准状态下体积的系数（用解图求出，见附录）；

1.11——与 1 毫升 $0.1N$ 碘溶液相当的硫化氢体积，毫升；

0.0017——与 1 毫升 $0.1N$ 碘溶液相当的硫化氢重量，克。

脱硫后气体中硫化氢的含量可以用毫克/米³ (y) 或毫升/米³ (z) (百万分之几) 表示，分别按下式计算，

$$y = \frac{(c \times K_2 - d \times K_3) \times 0.17 \times 1000}{V \times f}$$

$$= \frac{170(c \times K_2 - d \times K_3)}{V \times f}$$

$$z = \frac{(c \times K_2 - d \times K_3) \times 0.111 \times 1000}{V \times f}$$

$$= \frac{111(c \times K_2 - d \times K_3)}{V \times f}$$

- 式中 c ——分析中用去的 $0.01N$ 碘溶液体积, 毫升;
 d ——滴定过量碘用去的 $0.01N$ 硫代硫酸钠溶液的体积, 毫升;
 K_1 及 K_2 ——分别将碘溶液及硫代硫酸钠溶液的浓度换算为准确 $0.01N$ 的修正系数;
 V ——通过的气体体积, 毫升;
 f ——将气体体积换算为标准状态下体积的系数(用綫解法求出, 见附录);
 0.17 ——相当于1毫升 $0.01N$ 碘溶液的硫化氢重量, 毫克;
 0.111 ——相当于1毫升 $0.01N$ 碘溶液的硫化氢体积, 毫升;

注: 当气体中硫化氢的浓度非常小时, 最好对吸收硫化氢的醋酸铅或醋酸铋溶液进行空白滴定。如果滴定时用去一些碘溶液, 则进行计算时应加以修正。

二氧化硫的测定

方法原理

用氯酸钾使二氧化硫氧化, 生成硫酸, 硫酸以硫酸钡的形式用混浊度测定法进行测定。



试剂

氯酸钾 KClO_3 , 5% 溶液。取5.0克再结晶氯酸钾溶解于100毫升水中^①, 然后进行过滤。

氯化钡, 10% 溶液。

盐酸, $0.1N$ 溶液。

①所有试剂均用蒸馏两次的蒸馏水制备。溶液和水中不得含有 SO_4^{2-} 离子。

硫酸鉀 K_2SO_4 ，标准溶液。所用硫酸鉀为再結晶制品，須在 $100^\circ C$ 的溫度下进行干燥并須研成細粉。精确地称取 0.2720 克这样的硫酸鉀装入容积为 1 升的量瓶中，使之溶解于水。添水使液面达到标綫，然后仔細混合。1 毫升制备好的溶液相当于 0.1 毫克 SO_2 。

測定过程

往图 2 所示的两个串联的吸收器中各注入 5% 的氯酸鉀溶液 10 毫升，令被分析的气体以 25~30 升/小时的速度通过这两个吸收器。

通过仪器的气体体积依气体中 SO_2 的含量而定，要使下一步进行混浊度測定时被测液体的混浊度介于級差溶液組的混浊度范围内。记录通过的气体体积、气体温度和大气压力。

每个吸收器中的溶液单独进行分析。分析时自每个吸收器中各取 5 毫升溶液，分别注入两只比色分析用試管①中。

用 10 只比色分析用試管制級差溶液組。9 只試管中注入标准溶液，使其中的溶液量依次相当于含 SO_2 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09 毫克。剩下的一只試管内

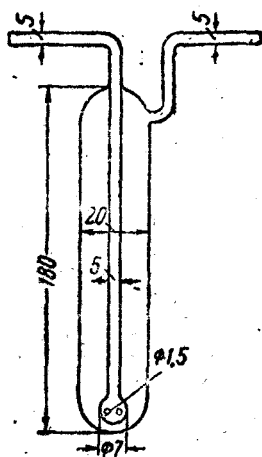


图 2 吸收器

不注入标准溶液，以备空白試样之用。

所有盛有級差溶液的試管和空白試样用試管中均注入氯酸鉀溶液至 5 毫升标綫。然后向級差試管及盛有被测溶液的試管

①比色分析用試管系由无色玻璃制成，具有平底，內径为 15 毫米，高为 120 毫米。試管应有两个标綫，5 毫升及 10 毫升。

內各注入0.5毫升0.1N盐酸溶液和0.5毫升10%的氯化鋇溶液。混和各試管中的溶液，經5~10分鐘后将試管放在黑色的底子上，把盛被測溶液的試管依次放在兩相鄰級差試管之間，從上方觀察，進行混濁度比較。

空白試樣应当完全透明。

計算

氣體中SO₂的含量x(毫克/米³)按下式計算：

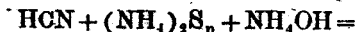
$$x = \frac{(G + G_1) \times 10 \times 1000}{5 \times V \times f} = \frac{2000(G + G_1)}{V \times f}$$

式中 G——級差溶液組中混濁度與第一個吸收器的溶液試樣相近的標準溶液所代表的SO₂含量，毫克；
G₁——級差溶液組中混濁度與第二個吸收器的溶液試樣相近的標準溶液所代表的SO₂含量，毫克；
V——通過的氣體體積，升；
f——將氣體體積換算為標準狀態下體積的係數（用編解圖求出，見附錄）。

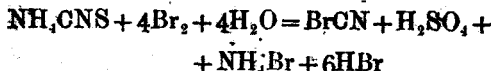
氰化氫的測定

方法原理

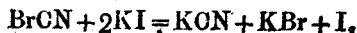
氰化氫與多硫化銨在氫水中作用生成硫氰化銨：



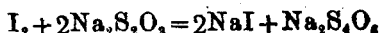
在酸性介質中溴與硫氰化銨反應生成溴化氰。



過量的溴用苯酚處理，將其除去。然後加入碘化鉀，碘化鉀與溴化氰反應，析出當量的碘：



析出的碘用硫代硫酸鈉溶液滴定，



試劑

硫酸，10%溶液。

苛性鈉，20%溶液。

溴水。

酚，5%溶液。

碘化鉀，結晶。

硫代硫酸鈉，0.1N溶液。

淀粉——指示劑。

多硫化銨溶液。3%的氨溶液以純淨的硫化氫飽和到生成硫化銨 $(NH_4)_2S$ 。氨的硫化氫飽和度可以用滴定法或根據溶液的增重測定。

制成的溶液中加入同體積的3%的氨溶液並加入硫華用力振搖。被溶解的硫量為每1克分子硫化銨 $(NH_4)_2S$ 含2~3克分子S。

儀器

吸收氣體的部份是兩只串聯的吸收瓶1(見圖3)，吸收瓶中盛多硫化銨溶液。氣體出瓶後的管上裝有氣表4，用以測量氣體體積。為了不使氣體中所含的氨及硫化氫腐蝕氣表，在氣表前裝有安全瓶2及3，瓶2內盛有10%的硫酸溶液，瓶3內盛有20%的苛性鈉溶液。

測定過程

在吸收瓶1內各注入50~60毫升多硫化銨溶液，令氣體以40升/小時的速度通過吸收瓶，通過的氣體體積約為100升。

將兩只吸收瓶內的溶液完全傾入一燒杯中，謹慎地煮沸30分鐘，以除掉硫化氫、氨和硫的凝結物。煮沸後，用多折濾紙將溶液濾入容積為250毫升的量瓶中。濾渣用熱水洗滌數次，將

洗滌水加入濾液中，并添水使濾液达到燒瓶的標綫。

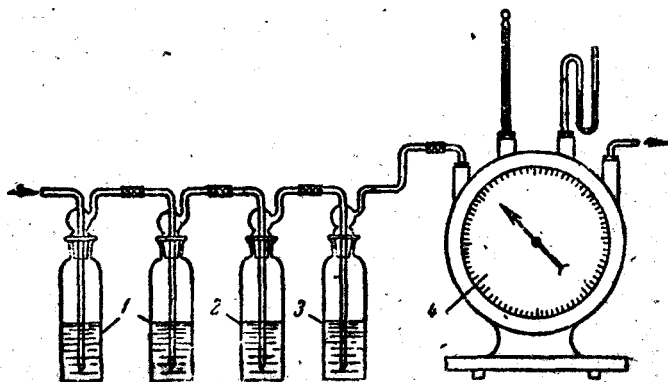


图3 測定气体中氰化氢的仪器

1—吸收瓶；2、3—安全瓶；4—气表

用吸移管取25毫升制得了的并混合好的溶液注入容积为250毫升的带磨口塞的錐形燒瓶內，在攪拌下添水25毫升、10%的硫酸溶液5毫升，并加入溴水，直到溶液的颜色变为黄-橙色时为止（約80~100毫升）。靜置2~5分钟，然后添2毫升5%的苯酚溶液。溶液的颜色渐渐消失，并析出溴化三溴苯酚 $C_6H_2Br_3OBr$ 沉淀而变成混浊液。

將溶液妥为攪拌并靜置15分钟。然后，加入1克碘化鉀，进行攪拌，在黑暗处靜置30分钟，此后用0.1N的硫代硫酸鈉溶液滴定析出的碘。

滴定的第一步到溶液变为淡黄色时停止，添加1~2毫升淀粉溶液后繼續滴定，直到蓝色消失时为止。

計算

气体中HCN的含量 x (克/米³)按下式計算：

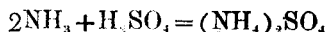
$$x = \frac{a \times K \times 0.00135 \times 250 \times 1000}{25 \times V \times f} = \frac{13.5 \times a \times K}{V \times f}$$

- 式中 a ——滴定做去的 $0.1N$ 硫代硫酸钠溶液的体积，毫升；
 K ——将硫代硫酸钠溶液的浓度换算为准确 $0.1N$ 的修正系数；
 V ——通过的气体体积，升；
 f ——将气体体积换算成标准状态下体积的系数（用綫解图求出，见附录）；
 0.00135——与 1 毫升 $0.1N$ 硫代硫酸钠溶液相当的氰化氢含量，克。

氨的测定

方法原理

用硫酸标准溶液吸收氨：



过量的硫酸用碱溶液滴定，根据化合的硫酸量计算气体中的氨含量。

试剂

硫酸， $0.1N$ 溶液。

苛性钠， $0.1N$ 溶液。

甲基橙，指示剂。

仪器

测定气体中氨含量的仪器（图 4）由容积为 250 毫升的吸收瓶 1、吸气瓶 6 和三个旋塞 2、3、7 组成。吸收瓶上装有温度计 4 及水柱压力计 5。

测定过程

向容积为 250 毫升的吸收瓶内注入 $0.1N$ 的 H_2SO_4 溶液 25 毫升，添加 3~4 滴甲基橙指示剂溶液，然后添加蒸馏水，使体积达到 100 毫升。

用塞子塞住吸收瓶的瓶口。用橡皮管将取样管上的旋塞 2