



高等学校化工类专业教材

NENGYUAN HUAXUE GONGCHENG SHIYAN CESHU JISHU

# 能源化学工程

## 实验测试技术

■ 张 宁 张燕红 关国强 主编



华南理工大学出版社  
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS



高等学校化工类专业教材

# 能源化学工程 实验测试技术

■ 张宁 张燕红 关国强 主编



华南理工大学出版社  
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

· 广州 ·

## 图书在版编目(CIP)数据

能源化学工程实验测试技术/张宁,张燕红,关国强主编. —广州:华南理工大学出版社,2016. 8

ISBN 978 - 7 - 5623 - 5024 - 8

I. ①能… II. ①张… ②张… ③关… III. ①能源 - 化学工程 - 化学实验  
IV. ①TK01 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 160721 号

## 能源化学工程实验测试技术

张 宁 张燕红 关国强 主编

---

出 版 人: 卢家明

出版发行: 华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

<http://www.scutpress.com.cn> E-mail: scute13@scut.edu.cn

营销部电话: 020 - 87113487 87111048 (传真)

策划编辑: 袁 泽

责任编辑: 王荷英 张 颖

印 刷 者: 广州市怡升印刷有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16 印张: 10.5 字数: 256 千

版 次: 2016 年 8 月第 1 版 2016 年 8 月第 1 次印刷

定 价: 28.00 元

---

## 前 言

能源的开发利用与人们的生产生活密不可分。能源化学工程是能源领域的一门重要分支学科，该学科利用化学与化工的理论与技术来解决能量转换、能量储存及能量传输的问题，通过掌握天然气和石油等常规能源的综合利用、普及新能源和可再生能源知识，实现能源科学利用的可持续发展。燃气和石油产品各类物性指标和相关设备性能的实验方法和测试技术是能源化学工程专业的重要组成部分。能源工程专业实验作为技术实践课程，既可以巩固和加深学生对能源化学理论的理解和掌握，又能培养学生的动手能力与创新精神，从而全面提升学生未来从事能源专业工作与科学研究的能力。但是，能源化学工程作为新开设的专业，目前还没有一本适用本专业的实验教材，因此非常有必要根据目前能源化工专业的特点编写相关的实验教材。

本教材内容共分为能源化学工程实验测试基本知识、能源化学工程专业实验和附录三部分，其中能源化学工程专业实验部分涵盖了能源化工领域内燃气工程与石油化工方向相关的 24 个实验。燃气工程类实验主要包括燃气成分分析实验、燃气密度测试实验、燃气热值测试实验、燃气法向火焰传播速度测试实验、家用液化石油气调压器调压特性测试实验、燃气管网水力工况分析实验、大气式燃烧器稳定性测试实验、小型燃气锅炉热工性能测试实验、燃气灶具热工性能测试实验、燃料电池发电效率分析实验；石油化工类的实验主要包括苯胺点测试实验，石油产品残炭测试实验，石油产品开口闪点、燃点测试实验，石油产品闭口闪点测试实验，石油产品硫含量测试实验，石油产品凝点测试实验，石油产品酸度测试实验，石油产品密度测试实验，石油产品运动黏度测试实验，石油产品蒸气压测试实验，石油产品馏程测试实验，沥青针入度测试实验，沥青软化点测试实验，原油常减压蒸馏测试实验。这些专业实验的设置与能源化工专业课紧密关联，通过开展专业实验，进一步帮助学生加深对专业知识理解，掌握能源化工基本实验方法和技能。附录部分包括实验报告模板、各种常用数据表和相关参考资料，供教师和学生在使用中查阅。

在本书的编写过程中解东来和王卫星两位老师给予了大力协助，并提出了很多宝贵意见，在此一并表示感谢。由于编者水平有限，书中难免存在疏漏和不足之处，我们诚挚地欢迎读者批评指正，以便重印时进一步修订、完善。

编 者  
2016 年 4 月

# 目 录

第一章 能源化学工程实验测试基础知识	1
第二章 燃气工程类实验	9
实验一 燃气成分分析实验	9
实验二 燃气密度测试实验	26
实验三 燃气热值测试实验	30
实验四 燃气法向火焰传播速度测试实验	35
实验五 家用液化石油气调压器调压特性测试实验	39
实验六 燃气管网水力工况分析实验	45
实验七 大气式燃烧器稳定性测试实验	50
实验八 小型燃气锅炉热工性能测试实验	56
实验九 燃气灶具热工性能测试实验	66
实验十 燃料电池发电效率分析实验	70
第三章 石油化工类实验	74
实验一 苯胺点测试实验	74
实验二 石油产品残炭测试实验	77
实验三 石油产品开口闪点、燃点测试实验	80
实验四 石油产品闭口闪点测试实验	83
实验五 石油产品硫含量测试实验	86
实验六 石油产品凝点测试实验	90
实验七 石油产品酸度测试实验	94
实验八 石油产品密度测试实验	98
实验九 石油产品运动黏度测试实验	102
实验十 石油产品蒸气压测试实验	107
实验十一 石油产品馏程测试实验	110
实验十二 沥青针入度测试实验	113
实验十三 沥青软化点测试实验	116
实验十四 原油常减压蒸馏测试实验	119
附 录	124
附录一 实验报告范例	124
附录二 空气相对湿度表	127
附录三 石油产品标准密度表	128
参考文献	159

# 第一章 能源化学工程实验测试基础知识

## 一、实验须知

### 1. 开设能源化学工程实验课的必要性及目的

各种化学变化都伴随着能量的变化，对能源利用过程中各种基本性质或性能的认识显得尤其重要。能源化学工程的实验技术与测试方法是本学科的重要研究手段，对研究如何提高能源的利用效率、减少尾气排放中有害物质对环境的影响、开发清洁高效的新能源等起着重要作用。因此，能源化学工程实验是能源相关学科学生必须掌握的一门核心专业课程。

作为一门技术实践课，通过能源化学工程实验课的开设，实现以下目标：

- (1) 加深学生对能源化学工程理论知识的认识和理解。
- (2) 使学生掌握能源工程基本的测试方法及实验操作技能。
- (3) 培养学生运用专业知识分析问题、解决问题的能力。
- (4) 增强学生的动手能力和创新精神，提高学生未来从事专业工作与科学研究的基本能力。

### 2. 能源化学工程实验室守则

(1) 实验课前需要预习，其内容包括：

- ① 实验意义及目的；
- ② 实验原理；
- ③ 实验装置；
- ④ 基本实验步骤与注意事项。

(2) 实验过程中，应当注意：

- ① 如果是分组实验，组长对组员进行分工。
- ② 对各种实验设备进行检查、通电测试，观察能否正常工作。
- ③ 认真听从老师的现场指导，明确实验重点和注意事项。
- ④ 严格按照操作规程进行实验，注意与同组同学相互配合。
- ⑤ 自觉加强基本实验技术与测试方法的训练，不断提高自己的实验技能。
- ⑥ 如实记录实验结果，随时对实验数据进行简单的处理，对存在较大偏差的结果进行分析，如果由于个人操作失误造成的错误，改正后重新进行实验，严禁为达到好的实验效果而随意修改原始实验数据。

(3) 实验过程中，应当遵守以下纪律与安全事项：

- ① 严格遵守实验课纪律，不迟到，不早退，不在实验室内做与实验无关的事情，不

妨碍他人实验。

②赤脚、穿拖鞋者不得进入实验室，做燃气燃烧类实验时，留长发的女生需要将头发盘起，防止火苗受周围环境与操作条件影响引燃头发。

③实验过程中注意节约水、电、气、试剂等。严禁将影响环境的废液、废渣等排入下水道。

④爱护实验设备，遵守损坏仪器的登记、报告、赔偿制度。如仪器发生故障，首先应立即停止使用并报告指导老师，待检查出问题并解决后再继续进行。

⑤实验过程中有未燃烧的可燃气体排放时，为防止室内可燃气体聚集到一定浓度产生气体爆炸，需要开启排风系统强制通风。

⑥公用仪器、药品用后放回原处，以方便其他同学使用。严禁用个人的吸管量取公用药品。药品取多时，不得重新倒入原试剂瓶内。公用试剂瓶的瓶塞要随开随盖，不得混淆，避免相互污染。

⑦实验过程中要保持桌面整洁。随身携带的书包、水杯等物品统一放置在门口的物品整理箱中。实验课本可放在工作区附近，但不要放在工作区以内。洁净的器具和使用后的器具要分开放。

(4)实验结束后，需要完成以下工作后方可离开：

①交指导老师保存的样品、药品及实验产品都应加盖密封，并标注自己的姓名、班级、日期及内容物。

②将预习报告和实验原始数据交指导老师，由指导老师检查后签字。

③填写实验记录本，如果有实验设备损坏等现象，如实进行记录。

④关闭仪器，切断电源，各设备归位，将对环境有影响的废液等倒入废液收集桶中，清洗实验过程中用到的各种器材，进行室内卫生清洁。

⑤关闭通风系统、窗户，确保水、电、煤气关严后方可离开。

## 二、实验室安全注意事项

在能源化学工程实验中，需经常使用易燃、易爆的燃气与石油产品，因此安全操作是保障实验室安全的首要问题。

(1)熟悉实验室内燃气总阀、水阀门及电气开关所在处，离开实验室时，检查室内水、电、燃气开关是否关闭。

(2)了解实验室内的各种警告标志的含义。对于高温设备要保持一定的距离，防止烫伤；对于燃烧类设备实验，在进行设备点火时，严禁身体任何部位置于火焰上方，避免被火苗烧伤。

(3)废液，特别是强酸和强碱不能直接倒入水槽中，应先充分稀释后再倒入水槽中，然后用大量自来水冲洗水槽及下水道。

(4)实验操作安全第一，对于使用燃气作为气源进行的实验，实验前首先应检查装置的气密性。具体的操作如下：

①关闭所有阀门，打开气源开关，待燃气进入设备后，关闭气源开关。

②通过压力表观察设备内气体压力的变化，如果五分钟内压力不改变，说明气密性

良好；如果压力降低，应配制肥皂水并打出泡沫，用小棒蘸适量的泡沫涂在每个接口位置，仔细观察，若有气泡产生则表明此处有气体泄漏。

③如果因为管线自身老化造成泄漏时，应当更换新管线；如果由于管线接口松动造成泄露时，应当用工具把接口旋紧。

### 三、实验室紧急情况处理措施

在能源化学工程实验中，如果有意外情况发生，应当合理地采取如下急救措施：

(1)万一发生火灾，首先应迅速切断气源，严禁按动各类电器开关。小面积着火点可以用湿布扑打火焰；中型火势应当使用干粉灭火器按照下列使用方法进行灭火：

①右手提着灭火器压把，左手托着灭火器底部，轻轻地取下灭火器；

②除掉灭火器上的铅封后，拔掉保险销；

③在距火焰两米处，右手用力压下压把，左手紧握喷管对准火焰根部左右扫射，喷射干粉直至覆盖整个燃烧区。

如遇到燃气罐燃烧时，可能在几分钟内爆炸，应将人群迅速疏散到安全地点，并迅速转移燃气罐到安全地点，用水流冷却气瓶。当发生大型火灾时，现场人员已经无法控制火势，应迅速转移，同时拨打119火警进行报告。

(2)当发生一氧化碳中毒时，应将患者抬到室外呼吸新鲜空气，严重者应立即到医院救治。

(3)轻度烫伤时一般可涂用苦味酸软膏。如果伤处红痛(一级灼伤)，可擦医用橄榄油；若皮肤起泡(二级灼伤)，不要弄破水泡，防止感染；若烫伤皮肤呈棕色或黑色(三级灼伤)，应用干燥无菌的消毒纱布轻轻包扎好，急送医院治疗。

(4)如不慎被玻璃割伤或其他机械损伤，应先检查伤口内有无玻璃或金属等物的碎片，然后用硼酸洗净，再涂擦碘酒，必要时用纱布包扎。若伤口较大或过深，应迅速在伤口上部和下部扎紧血管止血，并及时送医院诊治。

(5)皮肤不慎被强酸、溴、氯气等物质灼伤时，应用大量自来水冲洗，然后再用5%的碳酸氢钠溶液洗涤。

(6)酸、碱等化学试剂溅入眼内，先用洗眼器冲洗眼部，如溅入酸类物质则可再用5%碳酸氢钠溶液仔细冲洗；如溅入碱类物质，可以用2%硼酸溶液冲洗，然后滴入1~2滴油性护眼液滋润保护。

(7)若水银温度计不慎破损，必须立即覆盖硫黄，防止汞蒸发。若不慎汞蒸气中毒，应立即送医院救治。

(8)能源化工实验室内电气设备较多，如有人不慎触电，首先应立即切断电源；在没有断电的情况下，严禁徒手拉触电者，应用木棍等绝缘物质使导电物和触电者分开，然后对触电者施行紧急抢救。

### 四、实验误差与数据处理

#### 1. 实验误差

在定量分析实验的测量过程中，由于受到分析方法、测量仪器、所用试剂和其他人



为因素的影响，测出的数据与客观存在的真实值不可能完全相同。真实值与测试值之间的差别称作误差。通常用准确度和精密度来评价测量误差的大小。

准确度是实验分析结果与真实值相接近的程度，通常以绝对误差  $\Delta N$  的大小来表示， $\Delta N$  值越小，准确度越高。误差还可以用相对误差来表示，相关表示式如下：

$$\text{绝对误差 } \Delta N = N - N' \quad (1-1)$$

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{\Delta N}{N} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中， $N$  为测定值； $N'$  为真实值。

从以上两式可以看出，用相对误差来表示分析结果的准确度是比较合理的，因为它反映了误差值在整个结果的真实值中所占的比例。

然而在实际工作中，真实值是不可能知道的，因此分析的准确度就无法求出，而只能用精确度来评价分析结果。精确度是指在相同条件下，进行多次测定后所得数据相近的程度。精确度一般用偏差来表示，偏差也分绝对偏差和相对偏差：

$$\text{绝对偏差} = \text{个别测定值} - \text{算术平均值} \quad (1-3)$$

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{绝对偏差}}{\text{算术平均数}} \times 100\% \quad (1-4)$$

一般来说，用相对偏差来表示实验的精确度比用绝对偏差更有意义。

在实验中，对某样品常进行多次平行测定，求得其算术平均值作为该样品的分析结果。而该样品的精确度则用平均绝对偏差和平均相对偏差来表示：

$$\text{平均绝对偏差} = \frac{\text{个别测定值的绝对偏差之和}}{\text{测定次数}} \quad (1-5)$$

$$\text{平均相对偏差} = \frac{\text{平均绝对偏差}}{\text{算术平均值}} \quad (1-6)$$

在分析实验中，有时只做两次平行测定，此时结果的精确度表示方法如下：

$$\text{相对偏差} = \frac{\text{两次分析结果的差值}}{\text{两次分析结果的平均值}} \times 100\% \quad (1-7)$$

应当指出的是，误差和偏差具有不同的含义，前者以真实值为标准，后者以平均值为标准。由于物理量的真实值往往不能知道，我们在实际工作中得到的结果只能是通过多次分析后得到的相对正确的平均值，而其精确度则只能以偏差来表示。分析结果表示为：算术平均值  $\pm$  平均绝对偏差。

还需指出的是，用精确度来评价分析的结果具有一定的局限性。分析结果的精确度很高（即平均相对偏差很小），并不一定说明实验的准确度也很高。如果分析过程中存在系统误差，可能并不影响每次测得数值之间的重合程度，即不影响精确度，但此分析结果必然偏离真实值，从而使得分析的准确度不高。

## 2. 产生误差的原因及其校正

产生误差的原因很多，一般根据误差的性质和来源，可将误差分为系统误差与偶然误差两类。

系统误差与分析结果的准确度有关，由分析过程中某些经常发生的原因所造成，对分析结果的影响比较稳定，在重复测定时常常重复出现。这种误差的大小与正负往往可

以估计出来，可以设法减少或校正。系统误差的来源主要有：

(1) 方法误差。由于分析方法本身所造成，如重量分析中沉淀物少量溶解或吸附杂质；滴定分析中，等摩尔反应终点与滴定终点不完全符合等。

(2) 仪器误差。因仪器本身不够精密所造成，如天平、量器、比色杯不符合要求。

(3) 试剂误差。来源于试剂或蒸馏水的不纯。

(4) 操作误差。由于每个人掌握的操作规程与控制条件常有出入而造成，如不同的操作者对滴定终点颜色变化的判断常会有差别等。

为了减少系统误差常采取下列措施：

(1) 空白实验。为了消除由试剂等原因引起的误差，可在不加样品的情况下，按与样品测定完全相同的操作步骤，在完全相同的条件下进行分析，所得的结果为空白值。将样品分析的结果扣除空白值，可以得到比较准确的结果。

(2) 回收率测定。取一已知含量的标准样品与待测的未知样品同时做平行测定，测得的标准物质量与所取之量之比的百分率即为回收率。可以用来表达某些分析过程的系统误差，回收率越低，则表明系统误差越大。通过下式可对样品测量值进行校正：

$$\text{被测样品的实际含量} = \frac{\text{样品的分析结果}}{\text{回收率}} \quad (1-8)$$

(3) 仪器校正。对测量仪器校正以减少误差。

偶然误差与分析结果的精确度有关，来源于难以预料的因素，或是由于取样不均匀，或是由于测定过程中某些不易控制的外界因素的影响。

为了减少偶然误差，一般采取的措施是：

(1) 平均取样。例如极不均匀的固体样品，则在取样以前先粉碎、混匀。

(2) 多次测定。根据偶然误差的规律，多次取样平行测定，然后取其算术平均值，这样可以减少偶然误差。

除以上两大类误差外，还有因操作事故引起的过失误差，如读错刻度、溶液溅出、加错试剂等。这时可能出现一个很大的误差值，在计算算术平均值时，此数值应予以弃取。

### 3. 有效数字

在实验室定量分析中，应在记录数据和进行计算时注意有效数字的取舍。

有效数字应是实际可能测量到的数字，应该取几位有效数字，取决于实验方法与所用仪器的精确度。所谓有效数字，即在一个数值中，除最后一位是可疑数外，其他各数都是确定的。

数字 1~9 都可作为有效数字，而 0 特殊，它在数值中间或后面是一般有效数字，但在数字前面时，它只是定位数字，用以表示小数点的位置。例如：1.26014——六位有效数字；12.001——五位有效数字；21.00——四位有效数字；0.0212——三位有效数字；0.0010——两位有效数字；200——有效数字不明确。

最后一个例子 200，后面的 0 可能是有效数字，也可能是定位数字。遇到这种情况，为了避免混乱，一般写成标准式。如  $65000 \pm 1000$  可写成  $(6.5 \pm 0.1) \times 10^4$  (两位有效数字) 或者  $(6.5 \pm 0.10) \times 10^4$  (三位有效数字) 及  $(6.5 \pm 0.100) \times 10^4$  (四位有效数字)。

在加减乘除运算中，要特别注意有效数字的取舍，否则会使计算结果不准确。运算规则大致可归结如下：

(1) 加减法。几个数值相加之和或相减之差，只保留一位可疑数。在弃去过多的可疑数时，按四舍五入的规则取舍。因此，几个数相加或相减时，有效数字的保留应以小数位数少的数字为准。

(2) 乘法。几个数值相乘除时，其积或商保留有效位数与各运算数字中有效位数最少的相同。还应指出，有效数字最后一位是可疑数，若一个数值没有可疑数，则可视为无限有效。例如将 7.12g 样品二等分，则有  $\frac{7.12}{2} = 3.56\text{g}$ 。这里的除数不是测量所得，故可视为无限多位有效数字。切不可把它当作一位有效数字，得出 3g 的结果。另外，一些常数如  $\pi$ ， $e$ ， $\sqrt{2}$  等都是无限多位有效数字。

#### 4. 数据处理

对实验中所取得的一系列数值，采取适当的处理方法进行整理、分析，才能准确地反映出被研究对象的数量关系。在生化实验中通常采用列表法或者作图法表示实验结果，可使结果表达得清晰、明了，而且还可以减少和弥补某些测定的误差。根据对标准样品的一系列测定，可以列出表格或绘制标准曲线，然后由测定数值直接查出结果。

(1) 列表法。将实验所得的各数据用适当的表格列出，并表示出它们之间的关系。通常数据的名称与单位写在标题栏中，表内只填写数字。数据应正确反映测定的有效数字，必要时应计算出误差值。

(2) 作图法。实验所得的一系列数据之间的关系及其变化情况，可用图线直观地表现出来。作图时通常先在坐标纸上确定坐标轴，标明轴的名称或单位，然后将各数值点用“+”或“×”等标记标注在图纸上，再用直线或曲线把各点连接起来。图形必须平滑，可不通过所有的点，但要求线两旁偏离的点分布较均匀。画线时，个别偏离较大的点应当舍去，或重复实验校正。采用作图法时至少要有 5 个以上的点，否则没有实际意义。

### 五、实验记录及实验报告的书写

能源化学工程实验是在能源化学工程理论及相关实验技术指导下进行的。实验目的在于经过实践掌握科学观察的基本方法和技能，培养科学思维、分析判断及解决实际问题的能力，培养尊重科学事实和真理的学风和科学态度。

为了达到实验的目的，要求学生在实验前进行预习，通过预习对实验的内容、目的要求、基本原理、基本操作及注意事项有初步的了解；要求学生在实验中合理组织安排时间，严肃认真地进行操作，细致观察各种变化并如实做好实验结果的记录；还要求学生在操作结束后认真进行计算或分析，写好实验报告。

#### 1. 实验记录

实验前应认真预习，将实验目的和要求、原理、实验内容、操作方法与步骤等简单扼要地写在记录本上。

实验记录字迹必须清楚，避免使用易于涂改及消退的笔(如铅笔)书写，需用钢笔或签字笔书写。记录不要擦抹及涂改，写错时可以划去重写。实验记录本要标上页数，

不可以撕去任何一页。

实验中观察到的现象、结果和数据,应及时直接记录在记录本上,绝对不允许用单片纸做记录。原始记录必须及时、准确、如实、详尽和清楚。“及时”是指在实验中将观察到的现象、结果、数据及时记录在记录本上,回顾性的记录容易造成无意或有意的失真。实验结果的记录不可掺杂任何主观因素,不能受现成资料及他人实验结果的影响。若出现“不正常”的现象,更应如实详尽记录。

由于表格的记录方式简练而清楚,建议使用。在定量实验中观测的数据,都应设计一定的表格(简易形式)准确记录,并根据仪器的精确度记录有效数字。每一结果至少重复观察两次,当测试条件符合实验要求并确定仪器正常工作后再写在记录本上。实验记录上的每个数据都反映每一次的测量结果,所以重复观测时即使数据完全与前一次相同也应如实记录下来。数据的计算也应记录在记录本上,一般写在正式记录的左边一栏。总之,实验的每个结果都应正确无遗漏地做好记录。

完整的实验记录应包括日期、题目(内容)、目的、操作、现象及结果(包括计算结果及各种图表)。实验中使用仪器的类型、编号以及试剂的规格、化学式、相对分子量、准确的浓度等,都应该记录清楚,以便总结实验时进行核对和作为查找成败原因的参考依据。使用精密仪器进行实验时还应记录仪器的型号及编号。

如发现实验记录的结果有疑问、遗漏、丢失等,都必须重做实验。因为将不可靠的结果当作正确的记录,在实际工作中可能造成难以估计的损失。

## 2. 实验报告

实验结束后,应及时对实验结果进行整理和总结,写出实验报告。实验报告应具有科学性、可信性、公正性、法律性和权威性,具有以下作用:

- ①为工业和农业生产、国防建设、科学研究服务;
- ②为人民的健康安全提供保证,维护国家和人民的利益;
- ③为提高产品质量、节能降耗、环境评价、环境保护提供科学依据;
- ④为企业提高社会效益、环境效益、经济效益,为现代化管理提供决策依据。

实验报告的内容应该包括:

- ①实验意义及目的;
- ②实验原理;
- ③实验装置;
- ④基本实验步骤与注意事项;
- ⑤实验原始数据记录;
- ⑥数据处理(包括计算示例、数据图表);
- ⑦实验结果及讨论(包括误差分析);
- ⑧思考题;
- ⑨自评(包括实验收获);
- ⑩指导老师评审意见。

其中,实验的目的、要求、原理、设备、试剂及操作方法等项只要求做简明扼要的叙述,对实验的条件、操作要点等实验成败的关键环节应做清楚描述。

实验结果首先是如实记录实验中在一定实验条件下观察到的现象及各种原始数据，还应包括根据实验要求整理、归纳数据后进行计算的过程及计算结果，尽量总结成各种图表，如原始数据及其处理的表格，标准曲线图以及比较实验组与对照组实验结果的图表等。此外，还应针对实验结果进行必要的说明和分析，讨论部分不是对结果的重述，而是对实验结果、实验方法和异常现象进行探讨和评论，以及对实验设计的认识、体会及建议。讨论部分一般包括关于实验方法、操作技术及其他有关实验的一些问题，如实验的正常结果和异常结果的分析讨论以及思考题等。另外，也包括对于实验设计的认识、体会和建议，对实验课的改进意见等。最后，要有实验结论。结论要简单扼要，以说明本次实验所获得的结果，如燃气具热工性能实验中测试结果与实验标定值的异同以及其在工业生产中的意义等。

## 第二章 燃气工程类实验

### 实验一 燃气成分分析实验

#### 一、实验意义与目的

##### 1. 实验意义

燃气是各种气体燃料的总称，其通过燃烧放热以供城市居民和工商业使用。常用燃气包括天然气、液化石油气和煤气等。由于燃气中通常包括多组分气体，如氢、烃类和一氧化碳等，各组分含量的变化会影响燃气的性质，因此确定燃气中主要组分的含量，进而测定其相对密度和热值是燃气燃烧及应用的基础。

多组分气体混合物的主要组分分析一般包括组分分离和组分表征两个过程：目前气相色谱(gas chromatography, GC)以其良好的分离效能，已成为多组分气体分离的通用方法；分离后组分的表征技术主要包括质谱(mass spectrum, MS)分析、热导式检测器(thermal conductivity detector, TCD)和氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)等。本实验通过GC-TCD分析方法，准确、快速地测定液化石油气的主要组成及含量。

##### 2. 实验目的

- (1)结合化工单元操作中传质与分离的相关知识，掌握色谱分离的基本原理及理论；
- (2)了解气相色谱仪的基本结构；
- (3)掌握气相色谱仪的基本工作原理；
- (4)学会应用气相色谱仪分析测定液化石油气的主要组分及含量。

#### 二、实验原理

色谱法(chromatography, 又称层析)是一种分离和分析方法，在分析化学、有机化学、生物化学等领域有着非常广泛的应用。色谱法利用不同物质在不同相态的选择性分配，以流动相对固定相中的混合物进行洗脱，混合物中不同的物质会以不同的速度沿固定相移动，最终达到分离的效果。色谱法起源于20世纪初，1950年代后飞速发展，并发展出一个独立的三级学科——色谱学。历史上曾经先后有两位化学家因为在色谱领域的突出贡献而获得诺贝尔化学奖，此外，色谱分析方法还在12项获得诺贝尔化学奖的

研究工作中起到关键作用。

### (一) 色谱法的起源

色谱法起源于 20 世纪初, 1906 年俄国植物学家米哈伊尔·茨维特用碳酸钙填充竖立的玻璃管, 以石油醚洗脱植物色素的提取液, 经过一段时间洗脱之后, 植物色素在碳酸钙柱中实现分离, 由一条色带分散为数条平行的色带。由于这一实验将混合的植物色素分离为不同的色带, 因此茨维特将这种方法命名为“Хроматография”, 这个单词最终被英语等语言接受, 成为色谱法的名称。汉语中的色谱也是对这个单词的意译。

茨维特并非著名科学家, 他对色谱的研究以俄语发表在俄国的学术杂志之后不久, 第一次世界大战爆发, 欧洲正常的学术交流被迫终止。这些因素使得色谱法问世后十余年间不为学术界所知, 直到 1931 年德国柏林威廉皇帝研究所的库恩将茨维特的方法应用于叶红素和叶黄素的研究。库恩的研究获得了广泛的承认, 也让科学界接受了色谱法, 此后的一段时间内, 以氧化铝为固定相的色谱法在有色物质的分离中取得了广泛的应用, 这就是今天的吸附色谱。

1938 年阿切尔·约翰·波特·马丁和理查德·劳伦斯·米林顿·辛格准备利用氨基酸在水和有机溶剂中的溶解度差异分离不同种类的氨基酸。马丁早期曾经设计了逆流萃取系统以分离维生素, 于是他和辛格准备用两种逆向流动的溶剂分离氨基酸, 但是没有获得成功。后来他们将水吸附在固相的硅胶上, 以氯仿冲洗, 成功地分离了氨基酸, 这就是现在常用的分配色谱。在获得成功之后, 马丁和辛格的方法被广泛应用于各种有机物的分离。1943 年, 马丁和辛格又发明了饱和蒸汽环境下进行的纸色谱法。

1952 年马丁和詹姆斯提出用气体作为流动相进行色谱分离的想法, 他们用硅藻土吸附的硅酮油作为固定相, 用氮气作为流动相分离了若干种小分子量挥发性有机酸。

气相色谱的出现使色谱技术从最初的定性分离手段进一步演化为具有分离功能的定量测定手段, 并且极大地推动了色谱技术和理论的发展。相比于早期的液相色谱, 以气体为流动相的色谱对设备的要求更高, 这促进了色谱技术的机械化、标准化和自动化; 气相色谱需要特殊的和更灵敏的检测装置, 这促进了检测器的开发; 而气相色谱的标准化又形成了色谱学理论中有着重要地位的塔板理论和范德姆特 (Van Deemter) 方程, 以及保留时间、保留指数、峰宽等概念。

### (二) 色谱分离的基本原理

色谱分离过程的本质是待分离物质分子在固定相和流动相之间分配平衡的过程。由于不同的物质在两相间具有不同的分配系数, 故不同物质随流动相运动的速度各不相同。随着流动相的运动, 混合物中的不同组分因相对速度不同而实现分离。根据物质的分离机制, 色谱可以分为吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱、凝胶色谱、亲和色谱等。

#### 1. 吸附色谱

吸附色谱利用固定相对物质分子吸附能力的差异实现对混合物的分离, 吸附色谱分离过程是流动相分子与物质分子竞争固定相吸附中心的过程。分配系数对于计算待分离物质组分的保留时间有很重要的意义。

吸附色谱的分配系数表达式如下:

$$K_a = \frac{[X_a]}{[X_m]} \quad (2-1)$$

式中,  $[X_a]$  表示被吸附于固定相活性中心的组分分子含量,  $[X_m]$  表示游离于流动相中的组分分子含量。

### 2. 分配色谱

分配色谱利用固定相与流动相之间对待分离组分溶解度的差异来实现分离。分配色谱的固定相一般为液相的溶剂, 依靠涂布、键合、吸附等方式分布于色谱柱或者担体表面。分配色谱分离过程本质上是组分分子在固定相和流动相之间不断达到溶解平衡的过程。

分配色谱的狭义分配系数表达式如下:

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (2-2)$$

式中,  $C_s$  表示组分分子在固定相液体中的溶解度,  $C_m$  表示组分分子在流动相中的溶解度。

### 3. 离子交换色谱

离子交换色谱利用被分离组分与固定相之间发生离子交换的能力差异来实现分离。离子交换色谱的固定相一般为离子交换树脂, 树脂分子结构中存在许多可以电离的活性中心, 待分离组分中的离子会与这些活性中心发生离子交换, 形成离子交换平衡, 从而在流动相与固定相之间形成分配。固定相的固有离子与待分离组分中的离子之间相互争夺固定相中的离子交换中心, 并随着流动相的运动而运动, 最终实现分离。

离子交换色谱的分配系数又叫作选择系数, 其表达式为:

$$K_s = \frac{[RX^+]}{[X^+]} \quad (2-3)$$

式中,  $[RX^+]$  表示与离子交换树脂活性中心结合的离子浓度,  $[X^+]$  表示游离于流动相中的离子浓度。

### 4. 凝胶色谱

凝胶色谱的原理比较特殊, 类似于分子筛。待分离组分在进入凝胶色谱后, 会依据分子质量的不同, 进入或者不进入固定相凝胶的孔隙中, 不能进入凝胶孔隙的分子会很快随流动相洗脱, 而能够进入凝胶孔隙的分子则需要更长时间的冲洗才能够流出固定相, 从而实现了根据相对分子质量差异对各组分的分离。调整固定相使用的凝胶的交联度可以调整凝胶孔隙的大小; 改变流动相的溶剂组成会改变固定相凝胶的溶胀状态, 进而改变孔隙的大小, 获得不同的分离效果。

### 5. 亲和色谱

亲和色谱是利用生物大分子和固定相表面存在的某种特异性亲和力, 进行选择性的分离。亲和色谱的用途很广泛, 可以用来从细胞提取物中分离纯化核酸、蛋白, 还可以从血浆中分离抗体。分离重组蛋白就经常使用亲和色谱, 通过基因修饰为蛋白加上一些人为的特性, 这些特性使蛋白选择性地与配体结合, 从而达到分离的目的。



### (三) 色谱分离理论

#### 1. 保留时间

保留时间是样品从进入色谱柱到流出色谱柱所需要的时间，不同的物质在不同的色谱柱上以不同的流动相洗脱会有不同的保留时间，因此保留时间是色谱分析法比较重要的参数之一。

保留时间由物质在色谱中的分配系数决定：

$$t_R = t_0(1 + KV_s/V_m) \quad (2-4)$$

式中， $t_R$  表示某物质的保留时间； $t_0$  是色谱系统的死时间，即流动相进入色谱柱到流出色谱柱的时间，这个时间由色谱柱的孔隙、流动相的流速等因素决定； $K$  为分配系数； $V_s$  和  $V_m$  分别表示固定相和流动相的体积。这个公式又叫作色谱过程方程，是色谱学最基本的公式之一。

在薄层色谱中没有样品进入和流出固定相的过程，因此人们用比移值标示物质的色谱行为。比移值是一个与保留时间相对应的概念，它是样品点在色谱过程中移动的距离与流动相前沿移动距离的比值。与保留时间一样，比移值也由物质在色谱中的分配系数决定：

$$R_f = \frac{V_m}{V_m + KV_s} \quad (2-5)$$

式中， $R_f$  表示比移值。

#### 2. 塔板理论

塔板理论是色谱学的基础理论，塔板理论将色谱柱看作一个分馏塔，待分离组分在分馏塔的塔板间移动，在每一个塔板内组分分子在固定相和流动相之间形成平衡，随着流动相的流动，组分分子不断从一个塔板移动到下一个塔板，并不断形成新的平衡。一个色谱柱的塔板数越多，则其分离效果就越好。

根据塔板理论，待分离组分流出色谱柱时的浓度随时间呈现二项式分布，当色谱柱的塔板数很高的时候，二项式分布趋于正态分布。则流出曲线上组分浓度与时间的关系可以表示为：

$$C_t = \frac{C_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t-t_R)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2-6)$$

方程(2-6)称作流出曲线方程，式中  $C_t$  为  $t$  时刻的组分浓度，用面积表示； $C_0$  为组分总浓度，即峰面积； $\sigma$  为半峰宽，即正态分布的标准差； $t_R$  为组分的保留时间。

根据流出曲线方程可定义色谱柱的理论塔板高度( $H$ )为单位柱长度( $L$ )的色谱峰方差：

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \quad (2-7)$$

理论塔板高度越低，在单位长度色谱柱中就有越高的塔板数，则分离效果就越好。决定理论塔板高度的因素主要包括：固定相的材质、色谱柱的均匀程度、流动相的理化性质以及流动相的流速等。

塔板理论是基于热力学近似的理论，在真实的色谱柱中并不存在一片片相互隔离的