

气 体 分 析

化学工艺学实验

第 二 册

Н. Л. 索洛蒙諾娃 著

С. И. 沃尔弗科維奇 主編



气 体 分 析

化学工艺学实验

第二册

H. J. 索洛蒙诺维奇
C. H. 沃尔弗科维奇主编
火 时

江苏工业学院图书馆
藏书章

高等教育出版社

本書系根据苏联莫斯科大学出版社 (Издательство Московского Университета) 1957年出版的索洛蒙諾娃(Н. Л. Соломонова) 著“气体分析 (化学工艺学实验第二册)” (Газовый анализ, Лабораторный практикум по химической технологии, выпуск II) 一書譯出。“化学工艺学实验”系由莫斯科大学化学工艺学教研室教师集体编写而成, 作为化学系学生的教学参考書。全書将分为: 温度测量、液体及气体流量的測定、气体分析、工艺过程参数的自动調节、液体及固体燃料的工业分析、設備制造材料的性能研究、化学工艺过程在模型设备中的研究及其相应的計算与分析等部分, 陸續分册出版。全書由苏联科学院院士、莫斯科大学化学工艺学教研室主任沃尔弗科維奇(С. И. Вольфович) 主編。

書中介紹了各种現代化檢查測量仪表的构造及使用方法, 以及这些仪表用于工艺过程的快速和自动檢查与調节的条件; 講述了設備材料的研究方法, 以及这些材料的抗腐蝕性、微观結構、强度及其他性能; 闡述了在模型設備中对生产过程进行化学工艺研究的条件; 此外, 还涉及有关現代化實驗室工作中的工具、机械及电工技术方面的問題。本書除可作为綜合大学化学系的教学参考書外, 也可供化工系各專业以及工厂實驗室及研究机关参考。

第二册气体分析中, 介紹了气体分析的一般方法、气体的儲存、各种型式的人工或自动的气体分析器的作用原理、构造和使用方法。本書第一册温度测量的中譯本已于1958年9月由我社出版, 其他各册将俟原書出版后陸續譯出。

气 体 分 析

化学工艺学实验 第二册

Н. Л. 索洛蒙諾娃著 С. И. 沃尔弗科維奇主編

火 时 申 譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7号

(北京市書刊出版业營業許可証出字第064号)

人民教育印刷厂印装 新华书店发行

統一書号15010·821 开本 850×1168 1/32 印張 14/32

字数 25,000 印数 0001—2,500 定价 (7) 羊 0.22

1959年8月第1版 1959年8月北京第1次印刷

目 录

气体分析	1
化学分析法	1
物理分析法	4
气体分析器	6
气体的储存	7
用 ГХ-1 化学的人工气体分析器分析气体混合物	8
用 ВТИ 化学的人工气体分析器分析气体混合物	12
用 ТСХА 型化学的自动气体分析器分析气体	20
用 ГЭВК-21 型自动气体分析器分析气体	22
用 ПГФ-11 携带式气体分析器分析气体	25
光-声气体分析器	29
用光-声气体分析器分析气体中的甲烷	29
用光-声气体分析器分析气体混合物中的一氧化碳、二氧化碳和氢	33
附录	34
参考书目	35

气体分析

实验目的: 熟悉气体分析的方法和各种型式的气体分析器的构造及操作。依分析时所利用的气体性质——化学性质或物理性质,可将气体分析方法分为化学法和物理法。

化学分析法

化学法是基于用各种吸收剂依次选择性的吸收气体混合物的各个组份,或是基于将可燃气体燃烧并随后将燃烧产物分析。在吸收气体时,由于吸收剂与气体混合物的组份起化学作用和反应产物的溶解,气体的体积减少。如果要在气体混合物中测定几种组份,则依次从气体混合物中将这组份除去,并在每次测定之后,量出体积。按照吸收前后体积之差来决定各组份的含量。

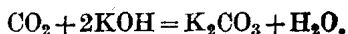
气体分析依用途可分为一般的及专门的。一般的分析通常是指工业气体(烟道气、高炉煤气、焦炉煤气、半焦煤气等)中的最通常的气体混合物的分析。专门的分析则包括一般分析所没有的各种分析方法:例如, Cl_2 、 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 H_2S 等的分析,以及烃类气体的复杂混合物(石油气、热解及裂解气)和稀有气体的混合物(Ar 、 Ne 、 He 等)的分析。

在一般的气体分析中,测定酸性气体(CO_2 、 SO_2 、 H_2S)的总量,不饱和烃类(C_2 — C_4)的总量,氧,一氧化碳,氢,饱和烃类(C_1 — C_4)的总量和氮。

下面举出在一般的气体分析中最常用的测定组份的方法,一般的气体分析通常是依下列次序进行的。

1. 二氧化碳 按照与苛性钾或苛性钠溶液相作用时气体混

合物体积的减少来测定。



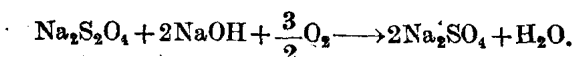
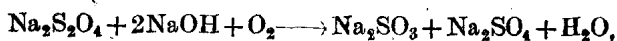
苛性鈉較不方便,因为它与 CO_2 作用时生成的碳酸鈉,不易溶解于濃的苛性鈉溶液中,成沉淀析出而使分析器的工作發生困难。全部酸性气体(SO_2 、 H_2S)与 CO_2 同时被吸收,因之,如果这些气体都存在于所分析的气体混合物中,則它們是一起被测定的。要分別的測定这些气体,須用專門的分析方法。

2. 不饱和烴 用下列方法測定: i) 溴化,例如:

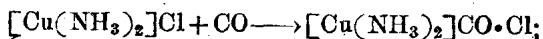


用溴在水中的溶液(溴水)或溴化鉀溶液进行溴化; ii) 用發烟硫酸吸收。

3. 氧 用吸收法測定: i) 用焦性五倍子酸的碱溶液吸收。焦性五倍子酸——1, 2, 3-邻苯三酚——是强还原剂。它被氧所氧化,生成水溶性的成分易变的产物; ii) 用連二亞硫酸鈉在碱性介質中吸收:



4. 一氧化碳 用下列方法測定: i) 用氯化亞銅的氨水溶液吸收:



ii) 在氧化銅上于 $280-290^\circ\text{C}$ 的溫度下將一氧化碳燃燒:



一氧化碳的含量按生成的二氧化碳的量來測定。

5. 氫 用下列方法測定: i) 在氧化銅上于 $280-290^\circ\text{C}$ 的溫度下燃燒:

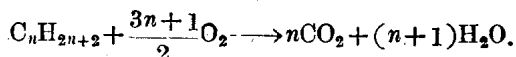


(氢的含量按体积的减少来测定); ii) 在含钨石棉上与氧混合而催化燃烧; iii) 用钨的胶态溶液和苦味酸钠吸收。

6. **饱和烃类** 用下列方法测定: i) 在氧化铜上于 700—800°C 的温度下燃烧:



ii) 在灼热的铂上并有氧存在时催化燃烧:



在这两种情况下, 烃类的含量是测量在除去二氧化碳后所剩气体的体积来确定的。知道了饱和烃类的总含量, 就可大致地定出它们的成分。为此, 要测定“碳数 n ”, 它是换算为 C_nH_{2n+2} 分子的平均碳原子数。当气体中含一种碳氢化合物时, n 为整数。例如: $n=1$ 表示有 CH_4 存在, $n=2$ 表示有 C_2H_6 存在, 等等。如果知道气体中只有二种碳氢化合物存在时, 则 n 为分数。例如, $n=1.20$, 这表示混合物中含有 20% 的 C_2H_6 和 80% 的 CH_4 。但是, 如果混合物是由几种碳氢化合物组成或是不知道它的成分, 则碳数只能表示这些或那些碳氢化合物存在, 而并不能表明混合物的定量成分。要精确的测定烃类混合物的成分, 须要靠专门的分析。

7. **氮** 按照测定所有组份后的差来确定。

混合物中各组份的测定次序和各该组份的测定方法的选择, 是依混合物的定性成分而定, 并且对分析有很大的意义。必须这样来选定测定的顺序, 使得每一组份(或一类性质相同的组份)有选择性地进行分析, 而不妨碍其他组份的测定。例如, 焦性五倍子酸或连二亚硫酸钠的碱溶液不仅吸收氧, 而是吸收全部酸性气体。因之, 在测定氧之前, 必须将酸性气体除去; 氯化亚铜的氨水溶液与一氧化碳作用, 也与氧作用; 在饱和烃类燃烧时, 不饱和烃、氨、一氧化碳也燃烧等等。

物理分析法

物理法是基于任一物理量的测定,而这一物理量系与气体成分間具有規律性的关系。时同还利用气体組份的某种物理性質,这种物理性質与气体混合物中其他組份差別很大。分析中常常与“标准”气体进行比較,对“标准”气体來說,給定性質就定为 1。气体分析中所利用的气体性質是各种各样的,下面所举的可作为最常利用的性質的例子。

1. **比重** 按比重进行气体分析,是基于将一定体积的所测气体的重量与已知重量的同体积的气体的重量进行比較。通常测定与空气相比的密度。利用这种方法,只可测定多組份气体混合物中某一組份的量,而这种組份的比重与所有其他組份的比重差別很大,并且其他組份应该有大致一样的比重。这种方法常用来测定烟道气中 CO_2 的含量。表 1 中列出烟道气中各种气体的比重,由此表可以看出,氮、氧、一氧化碳和空气的比重彼此相近,并且在测定二氧化碳的含量时不起影响。存在于烟道气中的甲烷,其量很微小,对分析不起影响。氢和二氧化硫的比重与其他气体的差別很大,因之在测定 CO_2 的含量之前,須将这些气体自气体混合物中除去。

表 1. 在 0°C 和 760 毫米汞柱下的气体比重

空 气	CO_2	CO	O_2	N_2	H_2	SO_2	CH_4
1.293	1.977	1.250	1.429	1.250	0.0899	2.927	0.717

2. **蒸气压** 在分析烴类混合物时,可利用飽和蒸气压的差別。由表 2 可以看出,气态烴类(C_1 至 C_5)的飽和蒸气压和沸点有很大的差別。

表 2. 在标准压力下的气态烃类的沸点和
不同温度下的饱和蒸气压

分子式	沸 点 °C	不 同 温 度 下 的 蒸 气 压, 毫米汞柱							
		-200	-180	-160	-140	-120	-100	-80	0
CH ₄	-161.6	3.68	120	882	—	—	—	—	—
C ₂ H ₄	-103.7	—	—	3.94	45.9	259.5	940	—	—
C ₂ H ₆	-88.6	—	—	0.93	13.95	94.6	393.3	117.9	—
C ₃ H ₈	-42.1	—	—	—	0.201	3.01	21.66	97.6	—
C ₄ H ₁₀	-0.5	—	—	—	—	0.096	1.23	8.41	774

分析的要点是在于在低温下使气体冷凝和随后进行分馏蒸发。

3. 导热率 这种分析是根据气体的相对导热率的比较。将置放于所分析气体中的加热物体之热效率与置放于空气中的同一物体加热至同一温度之热效率进行比较,就可看出热效率,因之它们的温度,是不同的。这种不同是与介质的导热率即气体的导热率有关。在分析多组份的混合物时,可以测定一种组份的浓度,这种组份的导热率与所有其余组份的差别很大。其余组份的导热率应该大致相同。例如,由表 3 可以看出,氮、氧、一氧化碳的导热率与空气的相近。而二氧化碳、氢、二氧化硫的导热率是不相同的。因之,如果从诸组份中分析一个组份(CO、H₂ 或 SO₂),则须预先将其余两种组份自气体混合物中除去。

表 3. 在 0°C 时气体的相对导热率

空 气	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	SO ₂
1.00	1.00	1.032	0.975	0.613	1.296	7.005	0.340

4. 反应的热效应 在分析可燃气体(CO、CH₄、H₂ 及苯蒸气)时,利用这些物质燃烧反应的热效应。这种分析是根据燃烧时所

放热量与可燃組份濃度之間的比例关系。在不同溫度下进行燃燒,就可进行 $\text{CO} + \text{H}_2$ 和 CH_4 的分別的分析。

5. 吸收紅外線的能力 这种气体分析是基于气体吸收紅外線的能力的不同。这一能力随吸收紅外線的气体組份的濃度的增高而加大。当吸收紅外線时,气体被加热,并且如果气体处于封閉的空間,則这会引起压力的升高。将所分析的气体在吸收紅外線时的压力与标准气体的压力进行比较,就可測出所分析的气体的含量。分析是对一种組份来进行的。

6. 顏色 对于有色气体,可用比色分析法。大家知道,当气体層的厚度相同时,顏色的深淺是与气体濃度成比例的。将未知濃度的气体的顏色与已知濃度的同一气体的顏色进行比较,就可完成分析。

7. 折射能力 这种分析是基于将所分析气体的折射率与已知濃度的气体的折射率进行比较。

8. 吸附能力 在气体分析中,利用气体被吸附在固态物体表面上的能力。色層法可作为这种分析的例子,色層法是基于硅胶或活性炭将复杂的气体混合物的組份吸附,然后依次放出各个組份。

9. 磁化率 这种分析是基于某些气体能被吸入磁場中的性質。特别是氧具有强烈的順磁性,同时它的磁化率随溫度的升高而强烈降低。氧与其他气体不同的这种特性,可用来在分析气体混合物时分析氧。

气体分析器

在其中进行气体分析的仪器——气体分析器——按其操作原

理可分为人工的和自动的。在人工气体分析器中，取单独的“试样”——一份气体来分析；在自动气体分析器中，可取单独的“试样”，也可不断地在“气流”中进行分析，并且可以没有分析者的参与而完成分析。在大多数场合下，在连续操作的气体分析器中是用物理分析法。自动气体分析器很少适用于多组份气体混合物的分析，在这种场合下，多半用人工气体分析器。

气体的儲存

在实验室条件下，多半用吸气管或储气器来采取和储存气体试样。

为了减少气体的溶解，用氯化钠及氯化钙的饱和水溶液，10%的硫酸，水、甘油及1%的盐酸的混合物作为封闭液。汞是最好的封闭液，因为在汞中几乎不溶解气体，但是由于汞的毒性，故它的应用受到限制。简单的吸气管(图1)的容积有250—500毫升。

为了便于使用，将吸气管的一端用软橡皮管与内盛液体的液压瓶



图 1. 吸气管

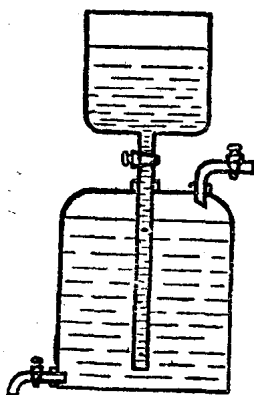


图 2. 储气器

相連接。先打开吸气管的旋塞，慢慢地把液压瓶举高，使液体充滿吸气管。然后用橡皮管将吸气管与气体来源連接。为了使儲气器盛滿气体，将旋塞打开——先打开下面的旋塞，然后打开上面的旋塞——，然后把液压瓶放下，将气体抽入吸气管中。如果需要儲存大量气体(10—20 升)，則可用儲气器(圖 2)来儲存。为了将气体盛放入儲气器中，預先把封閉液装入漏斗中，并且打开漏斗頸上的旋塞。将封閉液注入儲气器中，直至其中所有的空气排尽为止。此后用上面的旋塞使儲气器与气体来源連接。打开上面的和下面的旋塞，而将气体吸入儲气器。儲气器上可以标上分度。要将气体自儲气器內排出时，在漏斗中注入封閉液，气体就經上面的旋塞排出。

用 TX-1 化学的人工气体分析器 分析气体混合物

实验內容: 熟悉 TX-1 化学的人工气体分析器的构造，并用这种分析器进行气体混合物的分析。

TX-1 气体分析器(圖 3)用来分析气体混合物，它是由三个吸收器組成的。它多半用来分析二氧化碳、氧、一氧化碳或不飽和烴。

仪器有量管 1，用来量度所分析的气体和量度吸收后气体的体积。量管的容积为 100 毫升；每一分度相当于 0.2 毫升。为了避免溫度的急剧波动，量管被放置在水套 2 中。量管下端由橡皮管与平衡瓶 3 相連，利用平衡瓶可将气体充滿量管；或将气体自量管排出。

平衡瓶和量管中充滿了封閉液，封閉液多半是 10% 的硫酸溶

液。量管上端与梳形管 4 相连接，而梳形管靠三个带有旋塞的支管与吸收器 I、II 和 III 相通。每一个吸收器由两个吸收瓶 6 和 7 组成。瓶 6 用来在吸收时承受气体。瓶 6 内盛放有玻璃管，用来增大气体与吸收液的接触面。瓶 7 用来在瓶 6 充满气体时承受吸收液。在梳形管的末端有三通旋塞 5，它可用来使分析器与气体来源相通，或与外界隔绝，或与大气相通。如果分析用的气体直接取自烟道，则与管 8 连接而与仪器相通，管 8 带有过滤管 9，它用来清除气体中的尘埃。仪器所有的玻璃部分

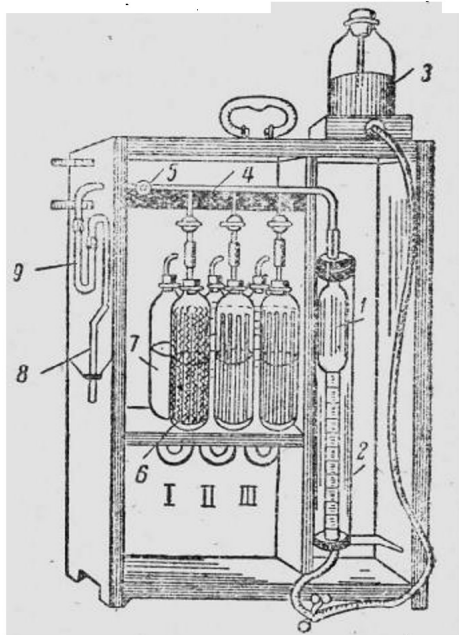


圖 3. GX-1 气体分析器:

1—量管；2—水套；3—平衡瓶；4—梳形管；
5—三通旋塞；6,7—吸收器的瓶；8,9—管及
过滤用管。

应该都用结实的橡皮管对接起来，旋塞上都涂抹凡士林。

在分析之前，在平衡瓶 3 中注入 200 毫升封闭液。在各吸收器中放入相应的溶液。在进行 CO_2 、 O_2 和 CO 的分析时，吸收器中放入下列吸收液：在吸收器 I 中注入 33% 的苛性钾溶液，在吸收器 II 中注入连二亚硫酸钠的碱溶液，在吸收器 III 中注入氯化亚铜的氨水溶液（溶液的制备方法载在附录中）。

实验步骤

在实验开始之前，将空气（或气体）自仪器排出。首先使吸收

液的液面到达瓶 6 管上的标綫。为此，将三通旋塞 5 轉到使仪器与大气相通的位置。升高平衡瓶，将气体排到大气中，同时使封閉液到达量管上部的标綫。然后将三通旋塞轉到使仪器与大气隔絕的位置。打开吸收器上的旋塞，很慢地放下平衡瓶，使吸收器中吸收液的液面上升。必須特别注意，要使吸收器中特别是支管中的液面慢慢地上升，并且不使液体进入梳形管。如果液体进入梳形管，則須将仪器拆下，洗滌梳形管并使其干燥。当吸收液在所有的瓶 6 中都到达标綫时，須檢查仪器的严密性。为此，用上述方法使封閉液到达量管上部的标綫。此后使仪器与外界隔絕，并把平衡瓶放到仪器的底板上。如果吸收瓶內和量管內的液面由于所造成的减压而在开始时稍微下落，而随后即保持不变，这就表示仪器是严密的。

i) 气体的取样

将盛有要分析的气体样品的吸气管經管 9 与仪器連接。把三通旋塞 5 轉到这样的位置，使量管与吸气管相通，而与大气隔絕。打开吸气管上的旋塞，慢慢地放下平衡瓶，气体就自吸气管进入量管。因为在梳形管和支管中有空气，所以所取的气体被空气稀釋。为了排除空气，用气体“洗滌”梳形管，即将气体充滿量管的一部分（20—25 毫升），然后再把这部分气体經旋塞 5 而自仪器排到大气中。洗滌 2—3 次，然后进行气体的取样。在量管中吸入气体，其量稍大于 100 毫升。升高平衡瓶，将气体压縮，使量管中封閉液的液面到达 100 毫升刻度处，用手指按压連接量管和平衡瓶的橡皮管，迅速轉动三通旋塞 5，将多余的气体排到大气中。在量气体体积时，必須使平衡瓶移近量管，同时使量管中的液面与平衡瓶中的液面处于同一高度，这样可使量管中的压力与大气压相平衡。在气体取样以后，使仪器与气体来源隔絕。准确地取 100 毫升的分析用气体，可使以后的計算大为容易。

实验结果的记录式样

例：取 100.0 毫升气体用来分析。

组 份	吸收后气体的体积, 毫升	计 算	% (体积)
CO ₂	95.60		
	94.80	100.00	
	93.20	- 93.20	
	93.20	6.80	6.80
O ₂	88.80		
	85.60		
	82.20		
	80.40		
	78.60	93.20	
	76.40	- 74.20	
	74.80	19.00	
	74.60		
	74.20		
	74.20		19.00
CO	73.80		
	73.00		
	72.60	74.20	
	72.20	- 72.00	
	72.00	2.20	
	72.00		2.20
N ₂	按所剩的体积计算		72.00
总 计			100.00

在分析 CO_2 时,将气体自量管移至吸收器 I (見圖 3)。为此,打开吸收器 I 上的旋塞,慢慢地升高平衡瓶。当气体迅速地自量管移至吸收器时,可能使气泡进入瓶 7。这会使分析結果發生誤差。不关闭吸收器 I 上的旋塞,放下平衡瓶,使气体又移至量管(必須注意勿使吸收液进入梳形管)。这样重复 3—4 次,然后使吸收器中的液面到达标綫,并量出所剩气体的体积,为此,把平衡瓶移近量管,并把液面調节到同一高度上。記下量得的体积。如果两次所量的体积相差小于 0.2 毫升,則所量的体积可認為是恒定的。

用同样的方法在吸收器 II 和 III 中分別进行氧和一氧化碳的吸收。

用 ВТИ 化学的人工气体分析器 分析气体混合物

ВТИ(全苏热工研究所)人工气体分析器用来对含有酸性气体、不飽和烴、氧、一氧化碳、氫、飽和烴和氮的多組份气体混合物进行全分析。利用吸收法来測定酸性气体、不飽和烴、氧和一氧化碳,然后使氫在氧化銅上燃燒,使不飽和烴在鉑上与空气中的氧燃燒。ВТИ 气体分析器的簡圖示于圖 4。仪器的主要部分为量管,其总容积有 102 毫升,用来测量气体的体积。量管的一端靠梳形分配管与吸收器 1、2、3、4、5、6、7 和燃燒氫用的燃燒管 14 相連,另一端与烴类燃燒器 19 相連。量管由两部分組成。左面部分 17 有四个膨大部,每个的容积均为 20 毫升,它的总容积为 80 毫升,右面部分 18 的容积有 22 毫升,每隔 0.05 毫升有一分度,它用来精确

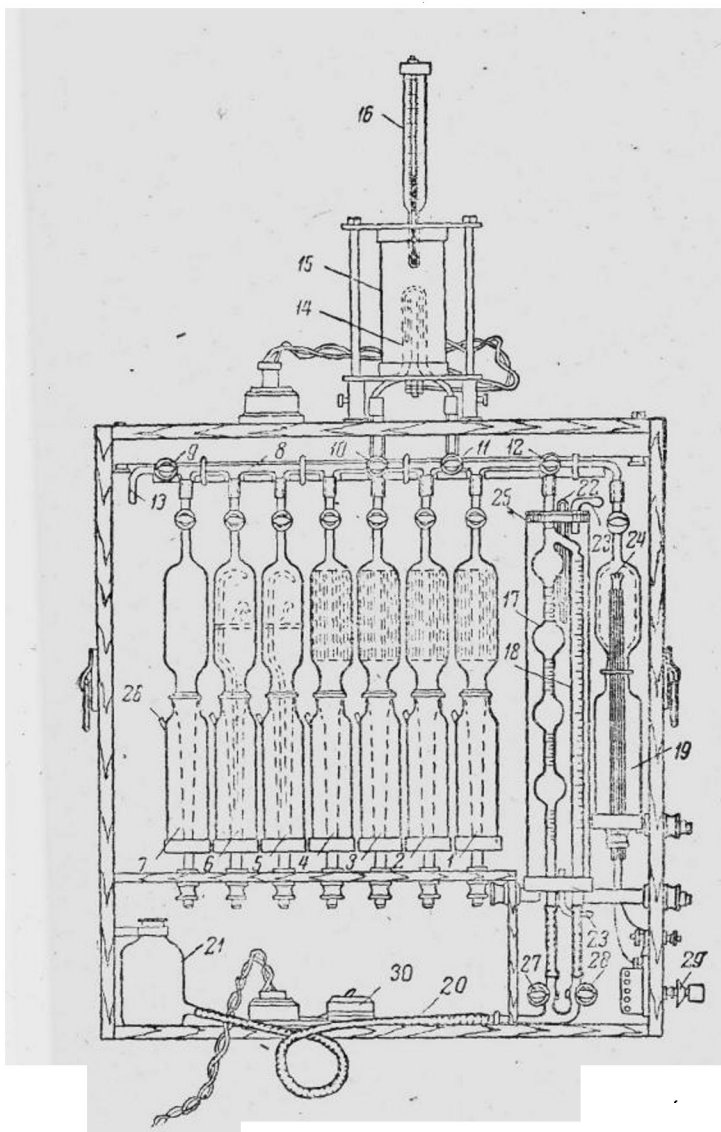


圖 4. BTI 气体分析器:

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7—吸收器; 8—梳形管; 9, 10, 11—三通旋塞; 12—四通旋塞; 13—引气管; 14—燃烧管; 15—电爐; 16, 22—溫度計; 17, 18—量管的左面部分和右面部分; 19—燃烧器; 20—橡皮管; 21—平衡瓶; 23—水的出入管; 24—鉗絲圈; 25—水套; 26—支管; 27, 28—旋塞; 29—接通鉗絲圈用的變阻器; 30—电爐开关。