

氮素工业生产的分析檢驗

第七册

蘇聯國立氮素工業研究設計院 編

化学工业出版社

氮素工业生产的分析檢驗

第七册

江苏工业学院图书馆

苏联化学工业部国立氮素工业研究设计院(ГИАИ)編

藏书章
刘崇志 译

化学工业出版社

在“氮素工业生产的分析检验”汇编的第七册中，叙述了氨合成车间生产过程的检验方法。

本书可供合成氨厂、氮肥厂等氮素工业厂的分析检验人员使用；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 7

ГОСХИМИЗДАТ(МОСКВА · 1958)

氮素工业生产的分析检验

第七册

刘崇志 译

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证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092毫米^{1/32} 1959年10月第1版

印张：4 $\frac{4}{32}$ 1959年10月第1版第1次印刷

字数：81千字 印数：1—2300

定价：(10) 0.50元 书号：15063·0566

目 录

序 言

氮氢混合气、循环气和吹除气中氢、甲烷和氮(包括稀有气体)的测定	4
氧化铜上分别燃烧法	4
用带爆燃球管的仪器测定	15
氮氢混合气中少量甲烷的测定	23
氮氢混合气、循环气和吹除气中氮和氢的测定	36
用JLXK仪器测定	36
用CAT3仪器测定	40
合成塔前后的气体和吹除气中氨的测定	44
用吹洗烧瓶法取样时的测定	44
用吸气器取样时的测定	46
氮和氮氢混合气中氧的测定	49
比色法测定	49
氧浓度大于0.1%时的测定	54
半连续法测定	55
用3KV型电导装置测定一氧化碳和二氧化碳	59
氮氢混合气中水分的碘吡啶法测定	81
气体中CO ₂ 的定量检出	83
气态氨中油的发光法测定	88
气态氨中惰性气体的测定	94
浓度小于1%时用班平均试样测定	94
浓度大于1%时用班平均试样测定	97
用量气管一次取样测定	99
液态氨中水分的测定	101
氨水中氨的测定	103
滴定法测定	103
按比重测定	105
塔后冷凝液中氨的测定(还原触媒时)	107

水和冷凝液中少量氨的测定	107
吹洗设备后空气和气体的分析	110
用带慢燃管的仪器测定可燃杂质	110
用携带式ПГФ-11—54型气体分析器测定可燃杂质	113
附 录	
I. 气体体积换算成标准状况时的换算图	123
II. 仪器图	124

序 言

本汇编系由国立氮素工业研究设计院(ГИАП)分析试验室的工作人员和氮素工业各厂中央试验室的工作人员合编。

汇编中编入氮素工业生产检验的统一方法, 这些方法系由工厂试验室、ГИАП分析试验室和其他试验室拟出, 并经过校核。

第七册所载为氨合成车间的生产检验方法。

氮氫混合气、循环气和吹除气中 氫、甲烷和氮（包括稀有气体）的測定

氧化銅上分別燃燒法

方法原理

氫和甲烷可以在氧化銅上完全燃燒，前者在 $260\sim 280^{\circ}\text{C}$ 下燃燒，后者在 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 下燃燒。氫的體積百分含量按混合氣體燃燒前後體積的減少計算，甲烷的含量按混合氣體燃燒和吸收生成的二氧化碳前後體積的減少計算。氮（包括稀有氣體）的含量按差數計算。

試劑和物料

苛性鉀，30~35% 溶液。用來吸收二氧化碳和其他呈酸性的氣體。

一份（重量）固體苛性鉀取用兩份（重量）水。靜置2~3天，將透明溶液倒至瓶內。

一體積苛性鉀溶液能吸收達40體積二氧化碳。

最好不使用苛性鈉溶液，因為吸收 CO_2 時生成難溶于 NaOH 的碳酸鈉沉淀而堵塞吸收瓶的管子。

焦性沒食子酸，吸收氧用的鹼性溶液。10克焦性沒食子酸在微微加熱下溶于30毫升蒸餾水中。將溶液移到吸收瓶內，然後加 KOH 溶液稀釋到200~250毫升。為了製備 KOH 溶液，要在不斷攪動下將3份（重量）固體苛性鉀溶于2份（重量）水中，並靜置2~3天。

一體積焦性沒食子酸鹼性溶液在適當操作條件（勿和空氣作用，勿落入封閉液）下能吸收達三體積氧。

焦性沒食子酸A，吸收氧用的焦性沒食子酸代用品，5.8%或10%碱性溶液。

5.8%焦性沒食子酸A吸收溶液的制备。将24克焦性沒食子酸A放到錐形瓶(容积250毫升)中，注入160毫升(192克)21%純苛性鉀^①水溶液。用軟木塞盖上錐形瓶，搖动至試剂完全溶解。制出的深棕色溶液冷到室溫，倒至气体分析仪器的吸收瓶內或倒至棕色玻璃瓶內，用塞子盖紧。

10%焦性沒食子酸A吸收溶液的制备。按上述方法将44克焦性沒食子酸A称样溶于132毫升(180克)37%苛性鉀水溶液(比重1.37)中。

焦性沒食子酸A吸收溶液保存在盖紧的棕色玻璃瓶中或涂以黑漆(或裹一层厚紙)的白色玻璃瓶中。如果焦性沒食子酸A溶液长期在吸收瓶內貯存，則应防止和空气接触并防止受光。

測定空气中的氧时，用170毫升5.8%焦性沒食子酸A溶液可以分析50次以上(每次分析的移透次数不超过9~10次)。

粒狀氧化銅(ГОСТ 4468—48)，粒度为1.5~2毫米，或**活性氧化銅**，供燃烧氢和飽和烴用。

活性氧化銅的制备。将99份(重量)氧化銅和1份(重量)氧化鐵混合。往80克制出的混合物中加20克高岭土(格魯霍沃[Глухово]矿区或普洛相那亚[Просьянья]矿区出产的)和17~18毫升蒸餾水。将混合物細搗成糊，然后做成直径1.5~2毫米的綫。制出的綫先在室溫下干燥10小时，然后在烘箱中干燥6~8小时(溫度逐漸升到200°C)。最后將綫在600°C下灼烧，打碎，篩出碎块和粉末，取用大小为1.5~2毫米的小块。

硫酸鈉，在16°C下飽和的、用硫酸酸化了的的水溶液，用作填充量管、水准瓶和气体取样瓶的封閉液。

① 苛性鉀溶液的浓度用滴定法測定；碳酸鉀含量不計入。

将 200 克硫酸鈉溶于 800 毫升蒸餾水和 40 毫升硫酸(比重 1.84)組成的混合液中。溶液用甲基橙指示剂着色。制备好的溶液是在 16°C 下飽和的。

汞。进行仲裁分析和实验操作时,用金属汞作为封閉液。量管中的汞液面上必須保留一薄层(0.1~0.2毫米)蒸餾水,以免气体經過吸收瓶中的浓溶液时因吸收水蒸汽而引起誤差。

甲基橙,用作封閉液和压力計中水的着色指示剂。

蒸餾水,用来制备吸收溶液。

脫水羊毛脂,用来潤滑旋塞和磨口。

純氮,用来驅除仪器中的空气。

仪 器

进行气体全分析时使用 ГИАП 簡化仪器(图 1)。仪器的主要零件是:双肘量管 5、吸收瓶 10 和 14、盛有氧化銅的 U 形石英管 12(供燃烧氢和飽和煙用)。

ВТИ 量管(见附录 I, 图 1)的上端焊有月牙形旋塞 V。量管右管(容积 20 毫升)的分度值为 0.05 毫升,左管(容积 80 毫升)刻度为 20、40、60 和 80 毫升(精确度为 0.05 毫升)^①。量管放到装有水的玻璃套 7 內。

吸收瓶 10(ГИАП-1 型)和吸收瓶 14(ГИАП-3 型)的图样列于附录 I(图 2、图 3)。每个吸收瓶都由两个同心配置的貯存器构成,貯存器上端用磨口連接。

ГИАП-1 吸收瓶的內貯存器装有两根弯管,借助弯管使气体經吸收溶液而鼓泡。ГИАП-3 吸收瓶的內貯存器装有許多玻璃管,这些玻璃管排列在可以自由插入的螺旋隔板上,借助插入專門孔中并弯成 90° 的玻璃棒状楔将螺旋隔板固定在吸收

① 如果是非成批制造的仪器,必須直接从量管的旋塞 V 开始仔細分度。

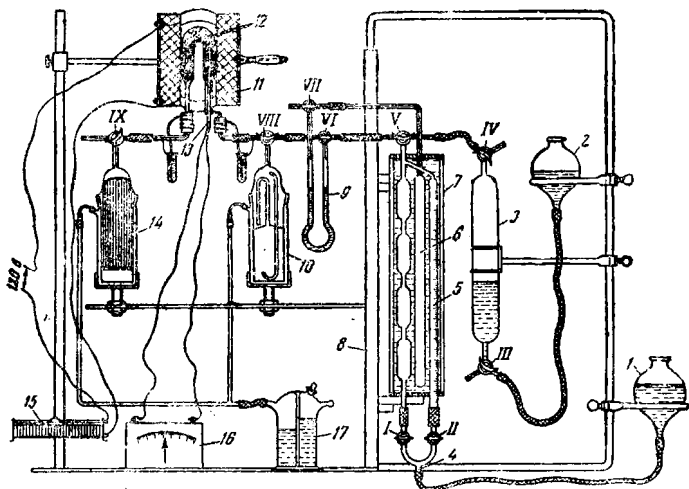


图 1 测定氢、甲烷和氮用的THAI简化仪器示意图

- 1、2—水准瓶；3—气样瓶；4—玻璃Y形管；5—量管；6—补偿管；
7—水套；8—支架；9—水柱压力计；10、14—吸收瓶；11—电炉；
12—石英管；13—热电偶；15—变阻器；16—电流计；17—封闭瓶；
I~IX—旋塞

瓶内。

吸收瓶中的溶液与空气隔绝，为此吸收瓶的外贮存器和盛有碱液的封闭瓶17或橡皮囊连接。

分析时因压力和温度有所改变，待分析气体的体积也有改变，为了补偿起见，在量管的水套中装有下端封闭的补偿管6（附录 I，图 4）。管 6 经水柱压力计 9（附录 I，图 5）用旋塞 VI 和 VII 与量管连接。石英管 12（附录 I，图 6）有一个热电偶套管和减小未装氧化铜的管端的有害容积用的毛细插入管。分别燃烧氢和饱和烃时，将石英管在电炉 11（附录 I，图 7）中加热。电炉装有两根绕在瓷棒上的镍铬加热螺旋丝。视所需的温度（260~280°C 或 600~800°C），用安在炉体上的小型双投刀形开关将螺旋丝串联或并联。

炉温用滑动变阻器 15 或实验室用自耦变压器调节。用插入石英管内套管内的热电偶控制温度。燃烧时，石英管的两个空端用湿捻子冷却，捻子的一端放到盛有冷水的试管中，如图 1 所示。

叉形管 4、水准瓶 1 和 2、封闭瓶 17 及气样瓶 3 的构造和尺寸见附录 I (图 8、图 9、图 10 和图 11)。

分析前仪器的准备

将全部玻璃零件装在支架 8 上。旋塞 V、VI、VII、VIII、IX 和石英管 12 用适当直径的真空软橡皮管连接起来。往补偿管 6 中注入数滴水，然后连到压力计 9 的旋塞 VII 上。

吸收瓶 10 和 14 的磨口用羊毛脂润滑。旋塞的磨面用易挥发的溶剂(乙醚、丙酮等)仔细脱脂，均匀地涂上一薄层羊毛脂，小心转动塞子，使之和塞座密合。润滑良好的旋塞应当透明，没有条痕。润滑剂不应过量。

将量管仔细洗涤。封闭液应当完全流下，管壁上勿留下液滴。

仪器装好后，往水准瓶 1 和 2 中各注入 200~250 毫升封闭液(硫酸钠溶液)，往水套 7 中注入蒸馏水，往压力计中注入用 2~3 滴硫酸酸化并用甲基橙着色的水。

经侧面连接管往吸收瓶的外贮存器内各注入 200~250 毫升下列溶液：往吸收瓶 10 中注入焦性没食子酸碱性溶液，往吸收瓶 14 内注入苛性钾溶液。吸收瓶注入溶液后，立即将吸收瓶的侧面连接管重新连到瓶 17 上。

为了将封闭液装入量管，要打开旋塞 I 和 II，把旋塞 V 转到位置 A (图 2)，举高水准瓶 1 (见图 1)，将空气从量管的

- ① 石英管先用氧化铜块装满，再往其中插入毛细插入管。
- 这时吸气瓶 3 不和仪器相连。

两根管中排出，然后把旋塞V轉到位置B。将吸收瓶外貯存器中的溶液移到內貯存器，其方法如下：先把旋塞VIII轉到位置A，旋塞VI轉到位置E，旋塞V轉到位置B，放低水准瓶1，并打开旋塞I和II。这时吸收瓶10中的空气便轉入量管中。使吸收瓶中的液面达标记，把旋塞VIII轉到位置B。然后把旋塞V轉到位置A，举高水准瓶，将空气从量管中排出。用同法使溶液充滿吸收瓶14的內貯存器。

吸收瓶10、14和量管5中溶液的液面不应高于距相应的月牙形旋塞3~4毫米处的固定标记。

吸收瓶外貯存器中剩下的溶液量約为該溶液整个体积的 $\frac{1}{4}$ 。

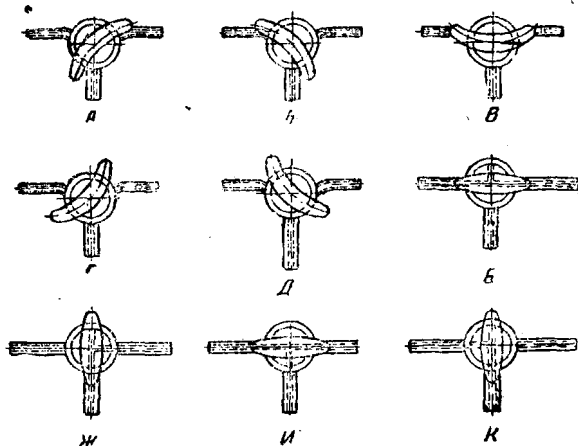


图 2 ГИАЛЛ仪器旋塞的位置

A~E—月牙形旋塞；F~K—三通旋塞

每次分析开始之前，按下法检查一下仪器的气密性。全部吸收瓶装滿溶液至标记后，往量管中收集空气，为此把旋塞V轉到位置A，放低水准瓶1，打开旋塞I和II。然后把旋塞IX轉到位置B，旋塞VIII轉到位置A，旋塞VI轉到位置E，旋塞V

轉到位置 B (旋塞 I 和 II 开着), 举高水准瓶至高于仪器 200 毫米, 在仪器中造成表压。

如果經五分钟后, 量管中的液面未升高, 吸收瓶中的液面未降低, 則可認為仪器气密。仪器若不气密, 則要检查橡皮接头和旋塞^①, 需要时重新仔細潤滑旋塞 (先除去原有的潤滑剂)。然后再次检查仪器的气密性。

检查仪器的气密性后, 吹入氮气以除去空气。为此, 从气瓶 (或吸气器) 往量管中排入 30~50 毫升氮, 使氮經過吸收瓶 10, 以便除去杂质氧, 然后再經過第二个吸收瓶和石英管。将量管中液面升到旋塞 V, 使吹洗仪器的氮排到大气中。用空气再生氧化銅后, 需要特別小心地进行这一操作。

取气体試样前, 量管的两个管和两个吸收瓶都应当用相应的溶液充滿至标记, 仪器中氮气的压力应和大气压相等。为此, 把旋塞 VII 轉到位置 B, 旋塞 VI 轉到位置 E, 旋塞 VIII 轉到位置 J。然后把旋塞 V 轉到位置 B, 馬上再轉到位置 J。

附注: 依次进行一系列混合气体的分析时, 沒有必要每次用氮气吹洗仪器, 因为分析后吸收瓶和石英管中留有氮气。

測定过程

取分析用气体試样时, 用橡皮管将旋塞 V 的右支管和盛有待分析气体的气样瓶 3 的旋塞 IV 相連。^②

連到旋塞 III 上的水准瓶 2 固定在仪器上方。用封閉液充滿連接水准瓶和气样瓶 3 的橡皮管及旋塞 III 的毛細管, 为此轉动旋塞 III 使液体从旋塞的左支管流出, 然后迅速轉回旋塞 III 使水准瓶和气样瓶 3 相連, 在气样瓶 3 中造成一些表压。

① 为了查出不严密处, 把所有連接处涂上肥皂水, 不严密处会出现气泡。

② 从气体管道往气样瓶 3 中取气体时, 气体先通过盛有 10% 硫酸溶液 (用甲基橙着色) 的洗瓶, 以便从气体試样中完全除去杂质氮。

把旋塞Ⅳ轉到位置B,旋塞Ⅴ轉到位置A。然后打开旋塞Ⅰ和Ⅱ,慢慢放低瓶1,往量管中收集10~20毫升气体,随时要保持量管中有一些表压。此后把旋塞Ⅳ轉到位置Γ,高举水准瓶1,把旋塞Ⅳ轉到位置B,将气体从量管中排出。用待分析气体把量管洗滌两次。

用同法往量管中取100毫升待分析气体。为此,往量管左管中取整80毫升气体,关闭旋塞Ⅰ,往右管取其余的20毫升气体,关闭旋塞Ⅱ。然后把旋塞Ⅴ轉到位置Γ,旋塞Ⅳ轉到位置B,并将气样瓶3与量管分开。

使补偿管6中的压力与大气压相等。为此,把旋塞Ⅶ轉到位置E,然后轉到位置Ж,旋塞Ⅶ在位置Ж一直保持到分析完毕。

小心放低或举高水准瓶1(旋塞Ⅲ开着),使瓶1中封闭液液面与量管右管中的液面处于同一高度。然后把旋塞Ⅳ轉到位置B,旋塞Ⅵ轉到位置Ж,使量管与压力計相連,并小心地上下移动水准瓶1,以使压力計两个肘管中的液面处于同一高度,也就是使量管中的气体压力和补偿管中的空气压力相等。此后关闭旋塞Ⅱ,把旋塞Ⅵ轉到位置E,讀出量管两管中气体試样的体积。

如果取了100毫升以上的气体,則在断开气样瓶3后(这时旋塞Ⅴ在位置Д,旋塞Ⅲ开着),举高水准瓶1使量管右管中的液面恰好处在20毫升标記处,关闭旋塞Ⅰ,迅速将旋塞Ⅴ从位置Д轉到位置A,然后轉到位置Γ,使过量气体排到大气中。然后使量管中的气体压力和补偿管中的空气压力相等,記下量管中的气体体积。

从吸气器或从气体管道接头取样时,吸气器或接头应装有月牙形旋塞或三通旋塞。取样方法如上所述。

取出的气体試样按以下順序分析:先让气体通过吸收瓶

10, 然后在石英管12中的氧化銅上面分別燃燒以測定氫和甲烷的含量。氮(包括稀有氣體)含量按差數測定。在分析過程中每次測量氣體體積時, 都要使量管左管中封閉液液面恰好在80、60、40或20毫升的標記處, 關閉旋塞 I, 剩餘氣體(體積少於20毫升)在量管右管中測量, 但必須按前述使右管中氣體壓力與補償管中空氣壓力相等後再進行測量。每次讀出量管中氣體體積之前要稍等一下(約2~3分鐘), 以使封閉液從管壁流下。

將全部氣體從量管中移到吸收瓶10; 為此, 將水準瓶 1 舉到量管上面, 把旋塞 V 轉到位置 B, 旋塞 VIII 轉到位置 A, 逐漸打開旋塞 I 和 II (旋塞 VI 處在位置 E), 使量管中封閉液液面升到旋塞 V。輪流放低然後再舉高水準瓶 1, 將全部氣體試樣從量管移送至吸收瓶 10, 再從吸收瓶移回量管, 這樣進行 3~4 次。吸收瓶中液面每次都要升到標記。

然後將全部氣體從吸收瓶移到量管中(吸收瓶中液面升至標記), 把旋塞 VIII 轉到位置 B, 按前述使壓力計和量管相連, 使量管中氣體壓力和補償管中空氣壓力相等, 測量未被吸收的氣體體積。如果這時量管中氣體體積減少(這說明氣體中有氧或二氧化碳存在^①), 則把氣體移送至吸收瓶10, 然後再移回量管, 這樣重復到未被吸收的氣體體積不變為止。把這個體積記下。

附注: 移送氣體時必須注意, 封閉液和吸收溶液勿落到旋塞 V、VI、VIII、IX 中, 勿彼此混合。

然後在氧化銅上分別燃燒氫和甲烷。為了使氫燃燒, 要相應地轉動旋塞使量管 5 和石英管12、吸收瓶14相連。將預熱至 200°C 的电爐11 套到石英管上。這時將电爐的兩根加熱螺旋絲

① 只能說明有氧存在, 因為吸收瓶10內所充的焦性沒食子鹼鹼性溶液只能吸收氧而不能吸收二氧化碳。此處是否系有誤——譯者。

串联，在石英管的內套管中插入热电偶13，热电偶連到电流計16上。电炉的热度用变阻器15或实验室用自偶变压器調节。

在200°C时开始将气体从量管經石英管12移送到吸收瓶14內，然后再送回，燃烧氢时溫度不应高于280°C。然后不待石英管冷却，測量剩余气体的体积。燃烧一直进行到量管中剩余气体的体积不再改变为止。

氢燃烧后，从石英管上取下电炉，使石英管冷至室溫。可以加速冷却，为此，石英管在空气中稍放置一会后使用空气流吹洗或用水潤湿。气体冷却后，把它从吸收瓶14移到量管5中，按前述測量剩余气体的体积。

在600~650°C(用活性氧化銅)或750~800°C(用非活性粒狀氧化銅)下燃烧混合气体中的甲烷。生成的二氧化碳用吸收瓶14中的碱液吸收。

和燃烧氢时一样，用同法将气体从量管經石英管往吸收瓶14中移送数次，定期測量剩余气体的体积(勿預先使石英管冷却)。

如果在750~800°C下燃烧甲烷，那么 剩余气体的体积达到不变后将石英管的热度减到600°C(暗紅色)，在这个溫度下繼續使气体通过石英管①三分鐘(以吸收因800°C时氧化銅离解而可能产生的氧)。

然后从石英管上取下电炉，使石英管冷到原来溫度(同燃烧氢时的溫度)，把剩余气体送到量管中，量管中气体压力和补偿管中空气压力相等后，測量气体的体积。

分析结束后，再次检查仪器的气密性。

分析2~3次后，将氧化銅再生。为此，使空气通过盛有部分还原的氧化銅的石英管(热到600°C)，空气用水流抽气泵或

① 燃烧氢和甲烷时，勿使碱液从吸收瓶14落入石英管內；如果落入，則立即用水洗滌石英管，并更換新的氧化銅。

其他泵抽入。

把旋塞 V 或 VIII 先轉到位置 B, 然后連到泵上。旋塞 VII 也处于位置 B, 旋塞 VI 处于位置 E。氧化进行到氧化銅块 变黑为止。

附注: 1. 若用煤气火焰加热, 則燃烧氢时石英管要放在鉄套筒中, 在套筒的側孔內插入热电偶 13。套筒用带喷嘴的煤气噴灯小火加热。燃烧 甲烷时, 則不套套筒; 石英管用烈火直接加热到鮮紅色 (800~850°C)。

2. 分析氮含量少于 8% 的气体时, 必須往气体試样中加入 10 毫升左右的氮气才能足够准确地进行分別燃烧。为此, 在取样前将准确量出的氮气(約 10 毫升)加到吸收瓶 14 中。分別燃烧时氮气便和待分析的气体混合。H₂ 和 CH₄ 燃烧后最后測量混合气体体积以及計算气体試样中氮含量时, 应当从剩余气体的体积中減去所加氮气的体积。連續进行一系列的混合气体(含少量氮气)分析时, 最好往吸收瓶中加入前次分析后留在量管中的氮气。

3. 为了比較精确地測定氮气和稀有气体的总含量, 在 600~650°C 下(用活性氧化銅)或 800~850°C 下(用粒状氧化銅)单独燃烧附加气体試样(体积为 90~100 毫升), 生成的二氧化碳在吸收瓶 14 中吸收, 然后測量量管中剩余气体的体积。

計 算

混合气体中每种組份的体积百分含量 x 按下式計算:

$$x = \frac{V_1 - V_2}{V} \times 100$$

式中 V_1 ——吸收或燃烧某組份前混合气体的体积, 毫升;
 V_2 ——吸收或燃烧某組份后混合气体的体积, 毫升;
 V ——分析取用的混合气体試样的体积, 毫升。

氮(包括稀有气体)的体积百分含量 x_{N_2} 按下式計算:

$$x_{N_2} = 100 - \Sigma x$$

式中 Σx ——待分析气体所有組份的总量(按体积百个数計)。