

中华人民共和国国家标准

GB/T 12208—2008

代替 GB/T 12208—1990、GB/T 12209.1—1990、GB/T 12209.2—1990、
GB/T 12210—1990、GB/T 12211—1990

人工煤气组分与杂质含量测定方法

Test methods of components and impurities of the manufactured gas

2008-11-04 发布

2009-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 组分化学分子式 1

4 人工煤气组分的化学分析方法 1

5 人工煤气中焦油和灰尘含量的测定 7

6 人工煤气中萘含量的测定 9

6.1 苦味酸法 9

6.2 气相色谱法..... 14

7 人工煤气中氨含量的测定..... 19

7.1 中和滴定法..... 19

7.2 纳氏试剂分光光度法..... 21

8 人工煤气中硫化氢含量的测定..... 23

8.1 碘量法..... 23

8.2 亚甲基蓝分光光度法..... 26

附录 A（规范性附录） 换算至标准状态下的取样体积的公式 30

附录 B（资料性附录） 试验报告 31

前 言

本标准代替 GB/T 12208—1990《城市燃气中焦油和灰尘含量的测定方法》、GB/T 12209.1—1990《城市燃气中萘含量测定苦味酸法》、GB/T 12209.2—1990《城市燃气中萘含量测定气相色谱法》、GB/T 12210—1990《城市燃气中氨含量测定》和 GB/T 12211—1990《城市燃气中硫化氢含量测定》。

本标准与 GB/T 12208—1990、GB/T 12209.1—1990、GB/T 12209.2—1990、GB/T 12210—1990 和 GB/T 12211—1990 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“人工煤气组分与杂质含量测定方法”;
- 增加了人工煤气组分含量的化学分析方法;
- 增加了计算结果表示到小数点后的位数;
- 增加了硫化氢含量碘量法测定的反应式;
- 修改了人工煤气中杂质含量的取样位置;
- 修改了人工煤气中氨含量中和滴定法测定的精密度;
- 删除了人工煤气中硫化氢分析方法中的乙酸铅试纸法;
- 增加了附录 A《换算至标准状态下的取样体积的公式》和附录 B《试验报告》。

本标准附录 A 为规范性附录;附录 B 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国住房和城乡建设部提出。

本标准由住房和城乡建设部城镇燃气标准技术归口单位中国市政工程华北设计研究院归口。

本标准主要起草单位:中国市政工程华北设计研究院、太原市煤气公司、广州迪森家用锅炉制造有限公司、上海燃气集团、国家燃气用具质量监督检验中心。

本标准主要起草人:李娟、俞永娟、徐伟、周晓民、渠艳红。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 12208—1990;
- GB/T 12209.1—1990;
- GB/T 12209.2—1990;
- GB/T 12210—1990;
- GB/T 12211—1990。

人工煤气组分与杂质含量测定方法

1 范围

本标准规定了城镇燃气中人工煤气的组分以及焦油和灰尘、萘、氨、硫化氢等杂质含量的分析范围、原理、试剂和材料、仪器、取样、分析、结果计算和精密度等的要求。

本标准适用于 GB/T 13611 规定的人工煤气组分及杂质的分析。

GB/T 13611 规定的天然气中的沼气(6T)的组分分析可参照人工煤气组分的化学分析方法执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 13611 城镇燃气分类和基本特性

3 组分化学分子式

本标准所分析的组分化学分子式表述如下:

——酸性气体的总含量:以 CO_2 表示;

——不饱和烃气体的总含量:以 C_nH_m 表示;

——烷烃气体的总含量:以 CH_4 表示;

——惰性气体的总含量:以 N_2 表示。

4 人工煤气组分的化学分析方法

4.1 原理

用直接吸收法测定二氧化碳(CO_2)、不饱和烃(C_nH_m)、氧(O_2)和一氧化碳(CO)含量;剩余的可燃气体加氧进行爆炸,根据反应结果,计算甲烷(CH_4)及氢(H_2)含量;惰性气体(N_2)含量采用减差法求得。

4.2 反应式

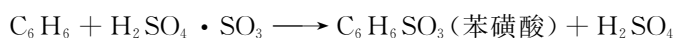
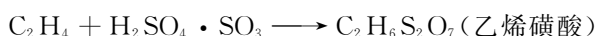
4.2.1 氢氧化钾溶液吸收二氧化碳及酸性气体:



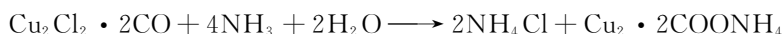
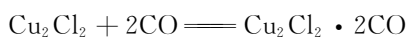
4.2.2 邻苯三酚(焦性没食子酸)碱性溶液吸收氧:



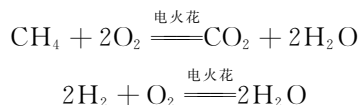
4.2.3 发烟硫酸吸收不饱和烃(C_nH_m),如 C_2H_4 , C_6H_6 :



4.2.4 氨性氯化亚铜液,吸收一氧化碳:



4.2.5 甲烷和氢加氧发生爆炸反应:



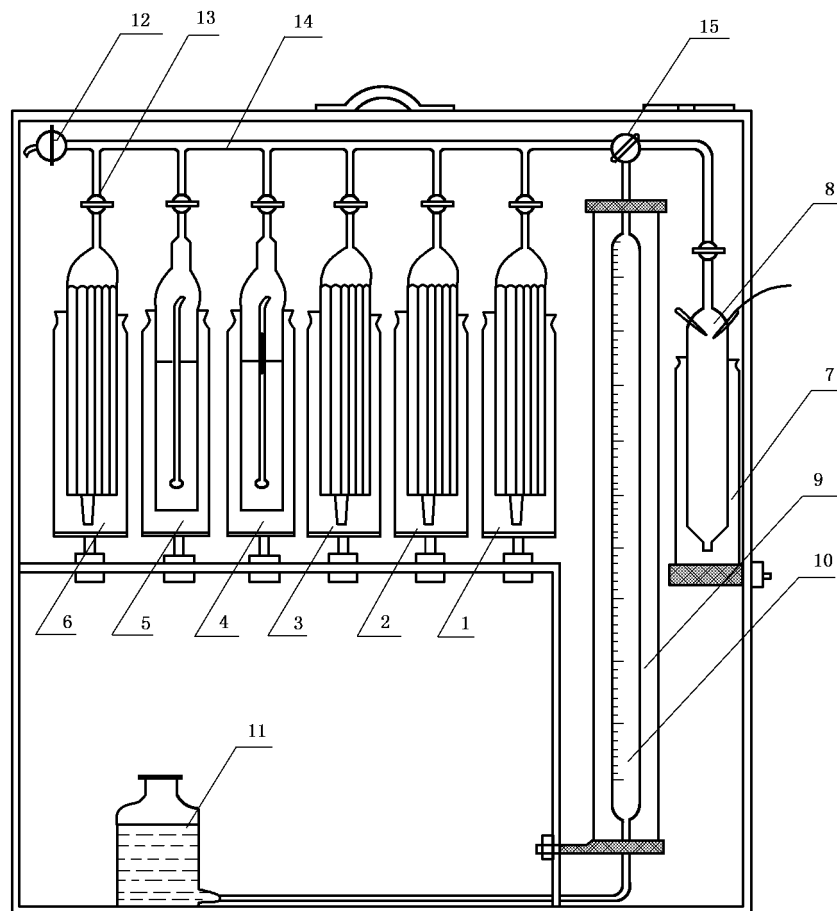
4.3 试剂和材料

下列试剂和材料中除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

以(%)表示的均指质量分数,只有“氧气含量大于99%”中的(%)为体积分数。

- 4.3.1 氢氧化钾(KOH);
- 4.3.2 焦性没食子酸(邻苯三酚)[C₆H₃(OH)₃];
- 4.3.3 硫酸(H₂SO₄):密度为1.84 g/mL,含量95%~98%;
- 4.3.4 氯化亚铜(Cu₂Cl₂);
- 4.3.5 氯化铵(NH₄Cl);
- 4.3.6 硫酸钠(Na₂SO₄):化学纯;
- 4.3.7 氯化钠(NaCl):化学纯;
- 4.3.8 氨水(NH₃·H₂O):密度为0.88 g/mL,含量25%~28%;
- 4.3.9 甲基橙:化学纯;
- 4.3.10 液体石蜡;
- 4.3.11 发烟硫酸(H₂SO₄·SO₃):三氧化硫含量20%~30%。发烟硫酸灌入吸收管后,通大气的透气口上应套橡皮袋以防三氧化硫外逸。
- 4.3.12 氢氧化钾溶液(30%):称取30 g氢氧化钾,溶于70 mL水中。
- 4.3.13 焦性没食子酸碱碱性溶液:称取10 g焦性没食子酸,溶于100 mL氢氧化钾溶液(30%)中。焦性没食子酸的碱性溶液在灌入吸收管后,通大气的液面上应加液体石蜡隔绝空气。
- 4.3.14 氨性氯化亚铜溶液:称取27 g氯化亚铜和30 g氯化铵,加入100 mL蒸馏水中,搅拌成混浊液,灌入吸收管内,并加入紫铜丝。其后加入氨水(密度为0.88 g/mL)至吸收液澄清,通大气的液面上应加液体石蜡隔绝空气。氨性氯化亚铜溶液分别装在两只吸收管中,前只吸收管在使用一定次数后,须更换新溶液,后一只吸收管改为前一只吸收管继续使用。
- 4.3.15 硫酸溶液(10%):量取5.5 mL~6.0 mL硫酸(密度为1.84 g/mL),缓缓注入100 mL水中,加入1~2滴甲基橙指示液显红色。
- 4.3.16 氢氧化钠标准滴定溶液[c(NaOH)=0.1 mol/L]:按GB/T 601—2002中4.1制备。
- 4.3.17 甲基橙指示液(1 g/L):应按GB/T 603—2002中4.1.4.8制备。
- 4.3.18 封闭液:将煤气贮罐中的煤气饱和水或煤气饱和蒸馏水过滤后,加入硫酸钠或氯化钠,至室温下饱和,倒出澄清液。在不断搅拌的同时加入硫酸(密度为1.84 g/mL)。用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,确定封闭液中硫酸浓度为1.5%±0.5%时,加入几滴甲基橙,即可使用。在使用一段时间后,必须进行硫酸含量的分析,保证硫酸含量在1.5%±0.5%。
- 4.3.19 氧气(O₂):含量大于99%。
- 4.3.20 紫铜丝。
- 4.3.21 软质聚乙烯管或聚氯乙烯管或硅橡胶管:5 mm×7 mm或6 mm×9 mm。
- 4.4 仪器
- 4.4.1 煤气组分分析仪:奥氏式(仪器型号不限,但必须保证分析原理和精密度与本标准一致)。量气管的容量为100 mL,分度值0.2 mL。如图1所示。
- 4.4.2 高频火花发生器:220 V,50 Hz。
- 4.4.3 天平:分度值0.5 g。

4.4.4 铝箔复合膜取样袋或橡皮袋。



- 1——接触式吸收管,盛氢氧化钾溶液(30%);
- 2——接触式吸收管,盛发烟硫酸;
- 3——接触式吸收管,盛焦性没食子酸碱性溶液;
- 4、5——鼓泡式吸收管,盛氨性氯化亚铜溶液;
- 6——接触式吸收管,盛硫酸溶液(10%);
- 7——爆炸管;
- 8——铂丝极,接收火花发生器;
- 9——水冷夹套管;
- 10——量气管;
- 11——封气水准瓶;
- 12——进样直通旋塞;
- 13——吸收管旋塞(七只);
- 14——梳形管;
- 15——中心三通旋塞。

图 1 煤气组分分析仪示意图

4.5 取样

取样可采用取样瓶的排水集气法或铝箔复合膜取样袋、橡皮袋取气法。取样瓶法可在微负压或正压气流的管道上取样,取样瓶内盛的应是封闭液。铝箔复合膜取样袋、橡皮袋可在正压气流的管道上取样。取样前均须用样气置换 3~4 次。取样时注意不要带入外界空气。取样瓶或取样袋存放气样时间不宜超过 2 h。

4.6 分析步骤

4.6.1 准备工作

宜按图 1 所示安装组分分析仪,在安装组分分析仪之前,应先测定梳形管和七只吸收管旋塞上端的体积。各旋塞壳芯之间的润滑脂要涂得均匀,且旋转灵活。量气管内和爆炸管内不应有任何油脂等沾污物,应保持清洁。

检查整套分析仪的严密性,保证不漏气。方法如下:

把进样直通旋塞、吸收管旋塞关闭,将中心三通旋塞处在量气管和梳型管连通位置,使量气管内存有一定量的气体。然后将水准瓶放在仪器上方,5 min 后气体体积没有减少,说明仪器不漏气。

将各吸收管内吸收液的液面都调在吸收管旋塞下面,不得超过旋塞。

4.6.2 进样

- 先将量气管中的气体排出,使量气管的液面升到零点,关闭进样直通旋塞;
- 取样瓶或取样袋上的硅橡胶管与分析仪接通,打开硅橡胶管上的夹子,打开分析仪进样直通旋塞;
- 使样气流进量气管中,约 20 mL~30 mL,关闭进样直通旋塞,再旋转中心三通旋塞,将水准瓶升高,使量气管内的样气放空,直到量气管液面升至零点,如此至少三次;
- 取准 100 mL 样气(包括梳形管和吸收管旋塞上端的体积),平衡压力,使压力与大气压相同后,关闭进样直通旋塞。

4.6.3 吸收二氧化碳

- 打开氢氧化钾溶液吸收管旋塞,与量气管接通,升高水准瓶,使量气管内的气体压入吸收管,而量气管液面上升近零点时,降低水准瓶使气体吸回量气管中,然后重新把气体送入吸收管,如此来回须吸收 7~8 次;
- 在最后一次把气体全部吸回量气管,使吸收管内液面停在未吸收时的位置,关闭旋塞;
- 当量气管内的压力与大气压相同时,读取体积数,然后重复上述操作来回吸收,再读取体积数,直至与前次吸收后的体积数相同时,减少的体积数即为二氧化碳的体积数值。

4.6.4 吸收不饱和烃

- 打开盛有发烟硫酸吸收管的旋塞,使上述剩余下来的气体流入吸收管中,用升降水准瓶的方法,使气体至少来回 18 次与吸收管中发烟硫酸作用,最后降低水准瓶使气体全部吸回量气管,使吸收管中的液面停在未吸收时的位置,关闭旋塞;
- 打开盛有氢氧化钾溶液吸收管的旋塞,除去三氧化硫,用升降水准瓶的方法,使气体与氢氧化钾溶液反复接触 4~5 次,如还有酸雾,继续吸收,直至与前次吸收后的体积数相同;
- 最后将全部气体吸回量气管,使吸收管的液面停在未吸收时的位置,关闭旋塞;
- 当量气管内的压力与大气压相同时读取体积数;
- 而后重复上面的操作,直到与前次吸收后的体积数相同为止。减少的体积数即为不饱和烃的体积数值。

4.6.5 吸收氧

用盛有焦性没食子酸碱性溶液的吸收管进行吸收,来回至少 8 次,操作步骤同 4.6.3 吸收二氧化碳。

4.6.6 吸收一氧化碳

用氨性氯化亚铜溶液吸收,先分三步:

第一步:用旧的一只氨性氯化亚铜溶液吸收管吸收剩余气体至少 8 次,使吸收管的液面停在未吸收时的位置,关闭旋塞。

第二步:打开新的一只氨性氯化亚铜溶液吸收管旋塞进行吸收至少 15 次,使吸收管的液面停在未吸收时的位置,关闭旋塞。

第三步:打开硫酸溶液吸收管旋塞吸收气体中的氨,来回至少吸收 4 次,使硫酸溶液吸收管中液面停在未吸收时的位置,关闭旋塞,读取体积数。

再重复第二步、第三步操作,直至两次读取的体积数相同时,减少的体积数即为一氧化碳的体积数值。

注:以上吸收是按 4.6.3~4.6.6 顺序进行,此顺序中不饱和烃与氧可前后互换,但二氧化碳必须先吸收,一氧化碳必须最后吸收。

4.6.7 分析甲烷和氢

- 根据分析的气体分类,按表 1 取一定量吸收后剩余的气体于量气管中,多余的气样存放于硫酸溶液吸收管中;
- 在中心三通旋塞处加规定的氧气体积,旋转中心三通旋塞,混合后记下量气管体积数,为爆炸前体积 V_5 ;
- 然后进行爆炸,爆炸次数根据表 1 确定;
例如分析焦炉气时,打开中心三通旋塞与爆炸管连通,再打开爆炸管旋塞,使约 10 mL 混合气送入爆炸管,关闭爆炸管旋塞,上面中心三通旋塞按顺时针转 45° ,用高频火花发生器点火进行爆炸,第一次爆炸后,打开爆炸管旋塞再放入量气管剩余下的气体约 20 mL 左右,混入已爆炸气体中,关闭爆炸管旋塞,点火使之再爆炸。
- 在同样操作下须按规定进行第三次、第四次爆炸;
- 全部爆炸后,将爆炸管内爆炸后的升温气体压入量气管内来回冷却,上升液面到爆炸管的旋塞下面,下降爆炸管内液面高度恰为铂丝下 1 cm,这样称冷却一次;
- 如此从爆炸管至量气管来回冷却应为五次半;
- 冷却后使全部气体流入量气管中,关闭爆炸管旋塞,旋转量气管上中心三通旋塞,记下量气管体积数,为爆炸后体积 V_6 ;
- 再将此爆炸后气体用氢氧化钾溶液吸收,除去二氧化碳后,再读取量气管中剩余气体的体积为 V_7 。

表 1 不同气样进行爆炸的技术要求

气体分类		吸收后剩余气体倍数 $1/R$	计算倍数 R	加入氧气体积/ mL	爆炸次数	各次气体量/ mL
人工 煤气	混合煤气	1/2	2	60~70	分四次	约 10,20,30,40
	焦炉气、纯炭化 炉气、油制气	1/3	3	65~75	分四次	约 10,20,30,40
	水煤气	1/2	2	40~45	分三次	约 10,30,>50
	发生炉气	全部气体	1	15~25	只一次	全部
沼气		1/3	3	70~80	分四次	约 10,20,30,40
注 1:防止爆炸过分剧烈,加氧量必须调节,使可燃混合气浓度略高于爆炸下限,不可接近化学计量的需氧量。 注 2:沼气的可燃组分含量是按甲烷 45%~56%,氢小于 10%,如甲烷、氢的含量超过上述范围,则爆炸取样体积、加氧量、爆炸次数等要求,由分析人员酌情调整。						

4.6.8 吸收液的更换:根据所分析的气样中各组分含量及各吸收液吸收效率的不同,确定吸收液的使用次数,部分吸收液因长时间放置也会失效,均应及时更换。

4.7 结果计算

4.7.1 人工煤气中二氧化碳含量以体积分数 ϕ_1 计,数值以(%)表示,按式(1)计算:

$$\phi_1 = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：
V₀——样气的取样体积(含梳形管和吸收管旋塞上端的体积)的数值，单位为毫升(mL)；
V₁——100.0 mL 样气吸收尽二氧化碳后的体积的数值，单位为毫升(mL)。

4.7.2 人工煤气中不饱和烃含量以体积分数 ϕ_2 计，数值以(%)表示，按式(2)计算：

$$\phi_2 = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：
V₂——剩余样气吸收尽不饱和烃后的体积的数值，单位为毫升(mL)。

4.7.3 人工煤气中氧含量以体积分数 ϕ_3 计，数值以(%)表示，按式(3)计算：

$$\phi_3 = \frac{V_2 - V_3}{V_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：
V₃——剩余样气吸收尽氧后的体积的数值，单位为毫升(mL)。

4.7.4 人工煤气中一氧化碳含量以体积分数 ϕ_4 计，数值以(%)表示，按式(4)计算：

$$\phi_4 = \frac{V_3 - V_4}{V_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：
V₄——剩余样气吸收尽一氧化碳后的体积的数值，单位为毫升(mL)。

4.7.5 人工煤气中甲烷含量以体积分数 ϕ_5 计，数值以(%)表示，按式(5)计算：

$$\phi_5 = \frac{R(V_6 - V_7)}{V_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：
R——计算倍数；
V₆——爆炸后冷却的样气的体积的数值，单位为毫升(mL)；
V₇——爆炸后冷却的样气再吸收尽二氧化碳后的体积的数值，单位为毫升(mL)。

4.7.6 人工煤气中氢含量以体积分数 ϕ_6 计，数值以(%)表示，按式(6)计算：

$$\phi_6 = \frac{2R[V_5 - V_6 - 2(V_6 - V_7)]}{3V_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：
V₅——爆炸前剩余样气与加入氧混合后的体积的数值，单位为毫升(mL)。

4.7.7 人工煤气中氮含量以体积分数 ϕ_7 计，数值以(%)表示，按式(7)计算：

$$\phi_7 = 100\% - \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 \quad \dots\dots\dots (7)$$

计算结果表示到小数点后一位。

4.8 精密度

精密度应按表 2 和表 3。

表 2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的允许绝对差值 单位：%

燃气种类	二氧化碳	不饱和烃	氧	一氧化碳	甲烷	氢
人工煤气	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.5
沼气	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6	1.2

表 3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的允许绝对差值

单位: %

燃气种类	二氧化碳	不饱和烃	氧	一氧化碳	甲烷	氢
人工煤气	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	1.0
沼气	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	2.0

4.9 试验报告

试验报告内容参见附录 B。

5 人工煤气中焦油和灰尘含量的测定

5.1 原理

一定体积的人工煤气,通过已知质量的滤膜,以滤膜的质量增加量和取样体积,计算出焦油和灰尘的含量。

5.2 材料和仪器

- 49 型或 59 型超精细玻璃纤维滤膜,滤膜孔径 $0.24\ \mu\text{m}$;
- 聚乙烯薄膜垫圈;
- 橡胶垫圈;
- 镊子;
- 取样器:如图 2 所示;

单位为毫米

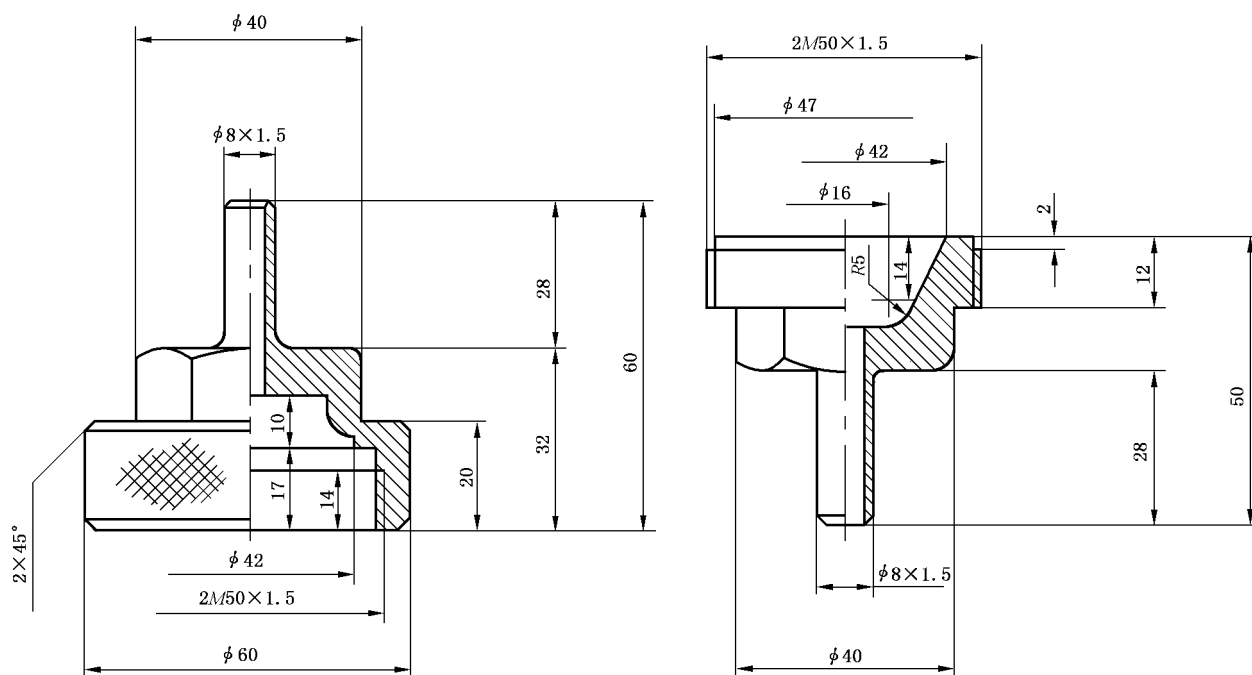


图 2 取样器(材质:尼龙)

- 分析天平,分度值 $0.1\ \text{mg}$;
- 干燥器,内装变色硅胶;
- 湿式气体流量计: $0.5\ \text{m}^3/\text{h}$,分度值 $0.02\ \text{L}$;
- 大气压力计:分度值 $0.1\ \text{kPa}$ 。

5.3 取样

5.3.1 取样位置及要求

取样点应选在气流平稳的直管段管道上,与管道弯曲部分和截面形状急剧变化部分的距离,不小于

管道直径的 1.5 倍。将内径 8 mm,壁厚 1 mm 的不锈钢取样管,插入煤气主管中心 1/3 半径的断面内,开口方向对准气流方向。取样管出口前装有取样阀。

取样前,打开取样阀,放散 2 min 以上,直至排净取样管内残留气体和水分。

5.3.2 取样装置如图 3 所示。

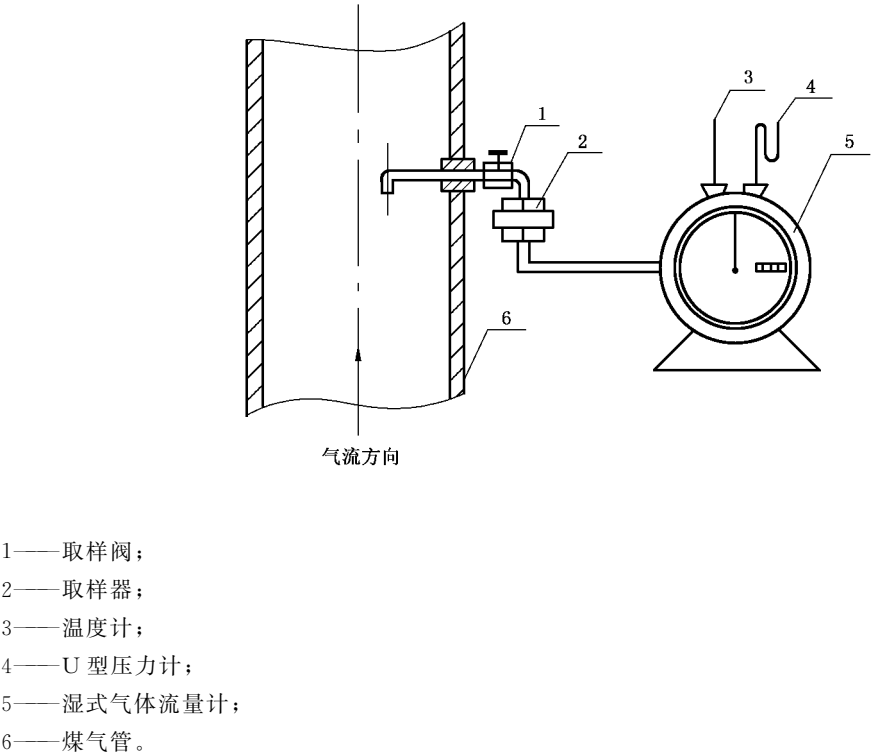


图 3 测定焦油和灰尘含量的取样装置图

5.3.3 取样步骤

5.3.3.1 将玻璃纤维滤膜和聚乙烯薄膜垫圈置于干燥器中干燥 2 h,称取其质量,精确到 0.1 mg,继续干燥 30 min 后称量,直至二次称量之差不超过 0.3 mg 为止,记下其质量(m_1)。再按图 4 顺序放入取样器内,拧紧。

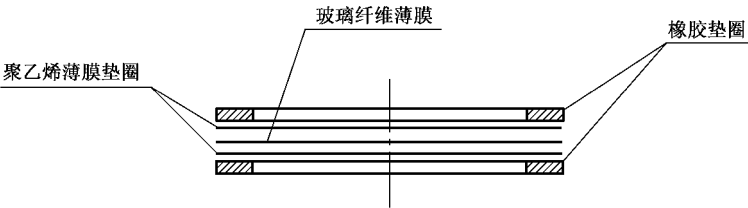


图 4 取样器内材料放置图

5.3.3.2 按图 3 连接。煤气管外至取样器之间的最长距离不超过 200 mm。检查装置的气密性,确认系统严密后,记下流量计读数(V_1)。

5.3.3.3 打开取样阀,将煤气流速调节为 3.5 L/min~4 L/min。记录取样时的煤气平均温度(t_1)、大气压力(P)和煤气压力(P_1)。

5.3.3.4 当焦油和灰尘捕集量不少于 2 mg 时。关闭取样阀,记下流量计读数(V_2)。

5.4 分析

打开取样器,用镊子将滤膜连同聚乙烯薄膜垫圈置于干燥器中干燥 2 h 称量,继续干燥 30 min 称量,直至二次称量之差不超过 0.3 mg 为止,记下其质量(m_2)。

5.5 结果计算

人工煤气中焦油和灰尘含量以质量浓度 ρ_m 计,数值以毫克每立方米(mg/m^3)表示,按式(8)进行计算:

$$\rho_m = \frac{m_2 - m_1}{V_0} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

m_1 ——取样前滤膜和聚乙烯薄膜垫圈的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——取样后滤膜和聚乙烯薄膜垫圈的质量的数值,单位为克(g);

V_0 ——换算至标准状态下的取样体积的数值(计算公式见附录 A),单位为升(L)。

计算结果应保留到小数点后两位。

5.6 精密度

精密度按表 4:

表 4 测量范围和重复性

测定范围/(mg/m^3)	重复性/(mg/m^3)
<5	0.40
5~10	0.70

5.7 试验报告

试验报告内容参见附录 B。

6 人工煤气中萘含量的测定

6.1 苦味酸法

6.1.1 原理

煤气中的萘系物(含萘、甲基萘等),在通过苦味酸溶液时生成结合物沉淀,将过滤后的沉淀溶于丙酮中,用标准碱液滴定,但煤气中含有茚等某些不饱和烃也能部分地与苦味酸生成结合物沉淀。以一氯化碘溶液加以校正。在测定中控制一定温度,并在测定结果中加上温度的相应校正值,以求得正确的粗萘含量。

6.1.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

- 硫酸(H_2SO_4):密度为 $1.84 \text{ g}/\text{mL}$,含量 $95\% \sim 98\%$;
- 氢氧化钠(NaOH);
- 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- 苦味酸(2,4,6 三硝基酚) $[\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3]$;
- 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 化学纯;
- 碘化钾(KI);
- 丙酮(CH_3COCH_3);
- 冰乙酸(CH_3COOH);
- 一氯化碘(ICl) 化学纯;
- 可溶性淀粉;
- 溴百里香酚蓝($\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Br}_2\text{S}$);
- 硫酸溶液(5→100):量取 5 mL 硫酸,缓缓注入约 70 mL 水中,冷却,稀释至 100 mL ;
- 乙酸铅溶液($50 \text{ g}/\text{L}$):称取 5 g 乙酸铅,溶于 70 mL 水中,加 1 mL 冰乙酸,用水稀释至 100 mL ;

- n) 一氯化碘溶液:称取 25 g 一氯化碘液体,倒入 1 500 mL 冰乙酸中完全溶解,置于棕色瓶中,放置于干燥暗处;
- o) 碘化钾溶液(100 g/L):称取 100 g 碘化钾,溶于 800 mL 水中,稀释至 1 000 mL;
- p) 氢氧化钠标准滴定溶液[$c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$]:按 GB/T 601—2002 中 4.1 制备;
- q) 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.05 \text{ mol/L}$]:按 GB/T 601—2002 中 4.6 稀释一倍制备;
- r) 苦味酸溶液:将 1 瓶 25 g 的苦味酸溶解在 2 000 mL 蒸馏水中,煮沸,冷却,过滤,将其澄清液用氢氧化钠标准滴定溶液[$c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$]滴定,配制成下列浓度:
 - 1) 洗涤液[$c(\text{苦味酸}) = 0.02 \text{ mol/L}$];
 - 2) $13\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸收液[$c(\text{苦味酸}) = 0.042 \text{ mol/L}$];
 - 3) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸收液[$c(\text{苦味酸}) = 0.033 \text{ mol/L}$]。
 吸收过萘的苦味酸溶液可汇集后煮沸、浓缩、冷却、过滤,将其澄清液再配置成苦味酸溶液[$c(\text{苦味酸}) = 0.033 \text{ mol/L}$]或[$c(\text{苦味酸}) = 0.042 \text{ mol/L}$],重新使用。
- s) 淀粉指示液(5 g/L):称取 1 g 可溶性淀粉,加入 10 mL 水使其成糊状,在搅拌下将糊状物加到 200 mL 沸水中,微沸 2 min,冷却;
- t) 溴百里香酚蓝指示液(1 g/L):应按 GB/T 603—2002 中 4.1.4.27 制备;
- u) 软质聚乙烯管或聚氯乙烯管或硅橡胶管:5 mm×7 mm 或 6 mm×9 mm。

6.1.3 仪器

- a) 多孔式气体洗瓶(孟氏):250 mL;
- b) 恒温水浴;
- c) 湿式气体流量计:0.5 m³/h 分度值 0.02 L;
- d) 真空抽气泵;
- e) 砂芯漏斗:No. 3 或 No. 4,30 mL;
- f) 抽滤瓶:1 000 mL;
- g) 移液管:5 mL,10 mL;
- h) 碱式滴定管:50 mL 分度值 0.1 mL,
25 mL 分度值 0.1 mL;
- i) 碘量瓶:500 mL;
- j) 量筒:10 mL、50 mL、250 mL;
- k) 天平:分度值 0.1 g;
- l) 大气压力计:分度值 0.1 kPa。

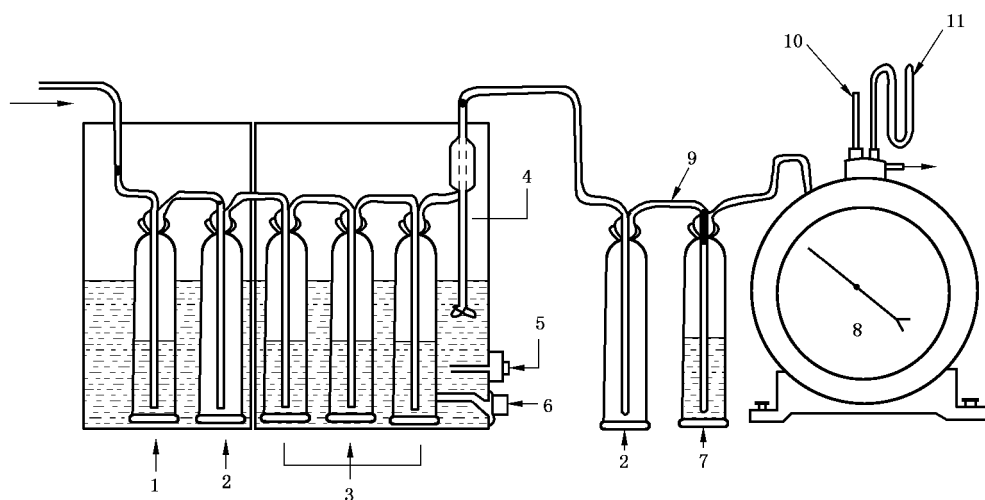
6.1.4 取样

6.1.4.1 取样位置及要求

取样点应选在气流平稳的直管段管道上,与管道弯曲部分和截面形状急剧变化部分的距离,不小于管道直径的 1.5 倍。将内径 8 mm,壁厚 1 mm 的不锈钢取样管,插入煤气主管中心 1/3 半径的断面内。煤气管外至吸收瓶的部分应尽量短,取样管外须装有同心外套蒸气加热管,通入间接蒸气,且取样管可与直接注入水蒸气的支管接通。取样管中的气样温度必须控制在比总管中的气温高 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。取样管出口前装有取样阀。

取样前,打开取样阀,放散 2 min 以上,直至排净取样管内残留的气体和水份。

6.1.4.2 取样装置如图 5 所示。



- 1——硫酸溶液；
 2——空瓶；
 3——苦味酸吸收液；
 4——搅拌器；
 5——自动调温器；
 6——加热、致冷器；
 7——乙酸铅溶液；
 8——湿式气体流量计；
 9——聚乙烯管接头；
 10——温度计；
 11——U形压力计。

图5 苦味酸法测定萘含量的取样装置图

6.1.5 吸收

6.1.5.1 按图5连接,检查装置气密性,确认系统严密。

各吸收瓶的顺序为:

- 第一只瓶:100 mL 硫酸溶液(5→100),以除去煤气中存在的氨等碱性组分;
- 第二只瓶:空瓶;
- 第三只、第四只、第五只瓶:分别装 100 mL 苦味酸吸收液[$c(\text{苦味酸})=0.042 \text{ mol/L}$];
- 第六只瓶:空瓶;
- 第七只瓶:100 mL 乙酸铅溶液(50 g/L),以除去煤气中的硫化氢,保护流量计。

吸收系统应放在保温的塑料箱中。其中1号、2号瓶放在不低于20℃的水浴中,以防止温度过低,萘会析出。3号、4号、5号苦味酸洗瓶放在可调节温度箱中,要求控制在13℃~18℃。

注:[$c(\text{苦味酸})=0.033 \text{ mol/L}$]适用于控制温度为0℃。

6.1.5.2 选择合适的技术条件,按煤气中可能存在的萘含量应从表5中,选择适宜的煤气流速和取样时间,以保证吸收气相的萘接近100 mg。

6.1.5.3 在仪器装置和吸收条件都符合规定要求的情况下,记录流量计读数(V_1)。

6.1.5.4 打开取样阀,调节到适宜的煤气流速。记录取样时的煤气平均温度(t_1)、大气压力(P)和煤气压力(P_1)。

6.1.5.5 取样到规定时间后,关闭取样阀,记下流量计读数(V_2)。

表 5 煤气中不同萘含量的取样时间和流速参考表

煤气萘含量/ (mg/m ³)	流速/(L/h)			
	24 h	8 h	4 h	2 h
10	400	—	—	—
20	200	—	—	—
30	140	—	—	—
40	100	—	—	—
60	70	200	400	—
80	50	150	300	—
150	—	80	160	320
200	—	60	120	240
300	—	—	80	160
400	—	—	60	120
500	—	—	—	100
600	—	—	—	80

由于煤气中萘含量随温度变化而变化,出厂煤气萘含量测定的取样周期宜为 24 h。

6.1.6 分析

将吸收瓶从取样点送到分析室过程中,时间应尽可能短,且要即刻抽滤。如需放置较长时间,且气温与吸收温度相差较大时,应将吸收系统保持在吸收温度之下。

6.1.6.1 将盛有苦味酸吸收液的三只洗气瓶中的沉淀用 No. 3 或 No. 4 砂芯漏斗吸滤。用滤液洗涤吸收瓶中粘附的沉淀物。并将其全部转移到漏斗中。

6.1.6.2 用 10 mL 洗涤液[$c(\text{苦味酸}) = 0.02 \text{ mol/L}$]洗涤漏斗中的沉淀,抽干。

6.1.6.3 将有沉淀的砂芯漏斗倒置于干燥的碘量瓶上,用 5 mL 移液管移取 10 mL 丙酮滴入砂芯漏斗尾部,共需 10 mL 丙酮以洗涤沉淀(根据需要可增至 15 mL 或 20 mL)。

为了便于洗净沉淀应将砂芯漏斗倾斜,不断转动使沉淀全部洗入碘量瓶中,且可用吸球将漏斗尾部中丙酮吹出。

6.1.6.4 在碘量瓶中加入 2~3 滴溴百里香酚蓝指示液(1 g/L),用氢氧化钠标准滴定溶液[$c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$]滴定,至果绿色即为终点,记录滴定消耗体积(V_3)。

6.1.6.5 在上述溶液中加入冰乙酸 50 mL,用移液管加入一氯化碘溶液 10 mL,避光静置 20 min,加入 10 mL KI 溶液(100 g/L),静置 5 min。

6.1.6.6 用硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.05 \text{ mol/L}$]滴定游离出来的碘,当滴定到微黄色时,加入 1 mL 淀粉指示液(5 g/L),继续滴定至原有苦味酸颜色为终点。在到达终点前加入 200 mL 蒸馏水冲淡之,使滴定终点更为明显,记录滴定消耗体积(V_4)。

6.1.6.7 苦味酸吸收液的空白试验

6.1.6.7.1 用 10 mL 洗涤液[$c(\text{苦味酸}) = 0.02 \text{ mol/L}$]洗涤通过 6.1.6.1 所用的砂芯漏斗且抽干。

6.1.6.7.2 同 6.1.6.3(空白的丙酮加入量应与测定中的丙酮加入量相同)。

6.1.6.7.3 同 6.1.6.4,并加 0.05 mL 洗涤液[$c(\text{苦味酸}) = 0.02 \text{ mol/L}$]以补偿沉淀中所夹带的苦味酸液,记录[$c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$]的滴定消耗体积(V_5)。

6.1.6.7.4 在上述溶液中加入蒸馏水,其量应是测定时与空白试验时氢氧化钠标准滴定溶液[$c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$]的滴定消耗体积之差($V_3 - V_5$)。

6.1.6.7.5 同 6.1.6.5。

6.1.6.7.6 同 6.1.6.6,记录硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.05 \text{ mol/L}$]的滴定消耗体

积 V_6 。

6.1.7 结果计算

人工煤气中萘含量以质量浓度 ρ_m 计,数值以毫克每立方米(mg/m^3)表示,按式(9)进行计算:

$$\rho_m = \frac{M[(V_3 - V_5)c_1 - \frac{1}{2}(V_6 - V_4)c_2] \times 10^3}{V_0} + \rho_0 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

V_3 ——氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_5 ——空白试验氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_4 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_6 ——空白试验硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——萘的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128$];

ρ_0 ——分解作用的萘含量损失校正值,可按苦味酸浓度及吸收时控制的温度由图 6 中查得,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

V_0 ——换算至标准状态下的取样体积的数值(计算公式见附录 A),单位为升(L)。

计算结果表示到小数点后两位。

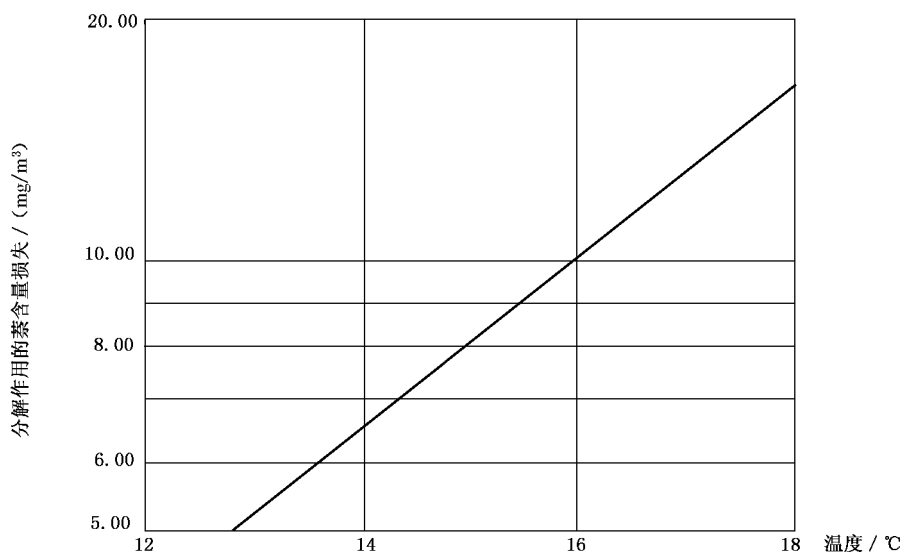


图 6 13 °C ~ 18 °C 下实测萘含量损失校正值图

6.1.8 精密度

精密度按表 6。

表 6 测量范围和重复性

测定范围	重复性
$< 50 \text{ mg}/\text{m}^3$	$3.00 \text{ mg}/\text{m}^3$
$(50 \sim 100) \text{ mg}/\text{m}^3$	3%
$> 100 \text{ mg}/\text{m}^3$	3%

6.1.9 试验报告

试验报告内容参见附录 B。

6.2 气相色谱法

6.2.1 分析范围

本标准适用于萘含量在 5 mg/m^3 以上的人工煤气。

6.2.2 原理

用二甲苯或甲苯吸收煤气中的萘及其他杂质(茚、硫茚、甲基萘等),吸收液中加入一定量的内标物正十六烷,用气相色谱法分离,测定萘的含量。

6.2.3 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

以(%)表示的均指体积分数,只有“萘含量 $\geq 99.8\%$ ”中的(%)为质量分数。

- a) 正十六烷($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$):色谱标准试剂;
- b) 萘(C_{10}H_8):结晶点不低于 79.9°C ,含量 $\geq 99.8\%$;
- c) 甲苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$);
- d) 二甲苯 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2]$;
- e) 色谱固定液:丁二酸乙二醇聚酯;
- f) 色谱载体:201 红色载体,酸洗, $0.25 \text{ mm} \sim 0.18 \text{ mm}$ (60 目 $\sim$ 80 目),或使用性能相似的其他载体;
- g) 三氯甲烷(CHCl_3);
- h) 氮气(N_2):含量 $\geq 99.9\%$;
- i) 氢气(H_2):含量 $\geq 99.9\%$;
- j) 净化空气:用活性炭、分子筛和硅胶净化过的压缩空气;
- k) 软质聚乙烯管或聚氯乙烯管或硅橡胶管: $5 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 或 $6 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$ 。

6.2.4 仪器

6.2.4.1 气相色谱仪:带有氢火焰离子化检测器。

6.2.4.2 积分仪或色谱微处理机:能采集、记录、储存以及处理色谱分析数据。

6.2.4.3 色谱柱

——柱管:长 2 m 、内径 3 mm 的不锈钢柱管。

——填充物

- a) 载体:201 红色载体,酸洗, $0.25 \text{ mm} \sim 0.18 \text{ mm}$ (60 目 $\sim$ 80 目),或使用性能相似的其他载体;
- b) 固定液:丁二酸乙二醇聚酯,液相载荷量 6.5% ;
- c) 制备方法:在 200 mL 烧杯中称入 0.70 g 丁二酸乙二醇聚酯,加入与 10 g 载体等体积的三氯甲烷,搅拌至完全溶解。称取 10.0 g 201 酸洗载体,倒入溶液中,混匀,在不时翻动下,在通风柜中使溶剂全部挥发。

——色谱柱的填充与老化:将制备好的填充物紧密装入洁净干燥的柱管内,两端各填少许玻璃棉。填充好的色谱柱安装在色谱仪中,柱出口端暂勿与检测器连接。通小流量氮气,在柱箱温度 160°C 下老化 4 h 以上,直至基线稳定。

——分离度

在 6.2.4.4 给定的条件下,正十六烷和萘的分离度不应小于 1.0 。

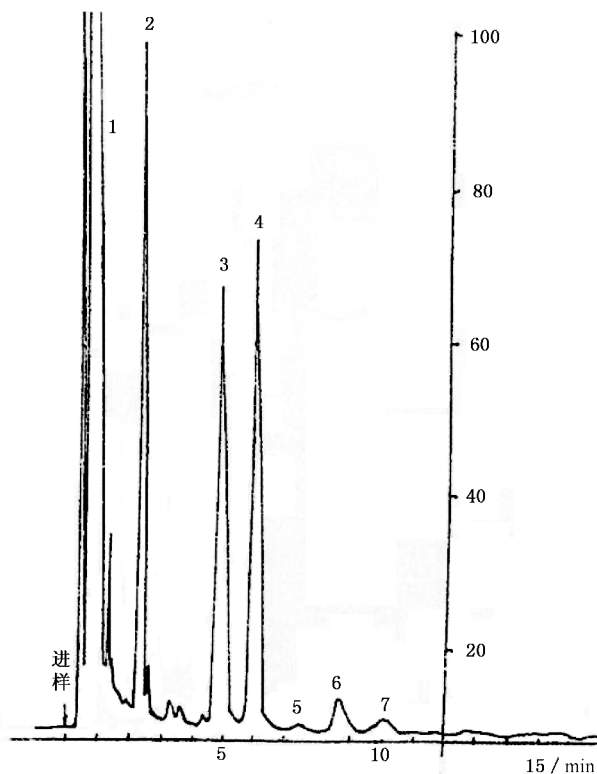
6.2.4.4 调整仪器

按下列条件调整仪器,允许根据实际情况作适当变动。典型色谱图如图 7 所示,各组分的相对保留值见表 7。

——汽化室温度: 250°C ;

——柱箱和色谱柱温度:恒温 130°C ;

- 载气为氮气:柱前压约 73.5 kPa,流速 35 mL/min,为柱后测量值;
- 检测器:氢火焰离子化检测器;
- 检测器温度:140 °C;
- 辅助气体流速:
- a) 氢气流速:40 mL/min;
- b) 空气流速:400 mL/min;
- 灵敏度和衰减的调节:在萘的绝对进样量为 2.5×10^{-8} g,产生的峰高不低于 10 mm。
- 注:也可采用能达到同等或更高分析效果的其他色谱工作条件。



- 1——溶剂;
- 2——萘;
- 3——内标物正十六烷;
- 4——萘;
- 5——硫萘;
- 6—— β -甲基萘;
- 7—— α -甲基萘。

图 7 典型色谱图

表 7 各组分相对保留值

组分名称	相对保留值
萘	0.41
正十六烷	0.84
萘	1.00(约 6 min)
硫萘	1.25
β -甲基萘	1.45
α -甲基萘	1.88

6.2.4.5 进样器:10 μL 、100 μL 微量注射器。

6.2.4.6 分析天平:分度值 0.1 mg。

6.2.4.7 吸收瓶:鼓泡式,60 mL,如图 8 所示。

单位为毫米

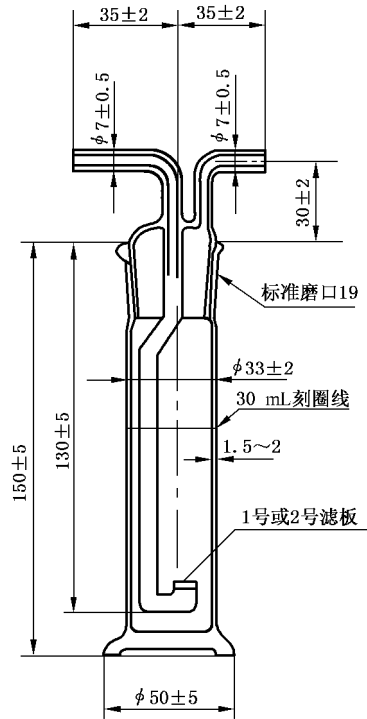


图 8 鼓泡式吸收瓶规格图

6.2.4.8 容量瓶:50 mL。

6.2.4.9 小口试剂瓶:50 mL。

6.2.4.10 量筒:50 mL。

6.2.4.11 湿式气体流量计:0.5 m^3/h ,分度值 0.02 L。

6.2.5 校准

6.2.5.1 标准样品的制备

- a) 正十六烷标准溶液:称取 7.5 g 正十六烷,准确到 0.2 mg,置于 50 mL 容量瓶中,用二甲苯稀释至刻度,混匀,密封贮存备用,溶液浓度应定期检查;
- b) 萘标准溶液:称取 7.5 g 萘,准确到 0.2 mg 置于 50 mL 容量瓶中,用二甲苯溶解并稀释至刻度,混匀,密封贮存备用;
- c) 校准用标准样品系列的制备:在 6 个 50 mL 小口试剂瓶中,用 50 mL 量筒各加 30 mL 二甲苯。用 100 μL 微量注射器各加 100 μL 正十六烷标准溶液,再分别加入 20, 60, 100, 150, 200, 300 μL 萘标准溶液,混匀,加盖保存备用。

6.2.5.2 校正曲线的确定

按 6.2.4.4 调整好色谱仪,用 10 μL 微量注射器分别抽取 6.2.5.1 c) 中校准用标准样品 0.4 μL ,注入色谱仪。测量正十六烷和萘的保留时间(s)和峰高(mm),以保留时间与峰高的乘积作峰面积,或用积分仪直接测量正十六烷和萘的峰面积。按式(10)、(11)分别计算各标准样品中萘和正十六烷的质量比 Y_i 和峰面积比 X_i 。

$$Y_i = \frac{m_1}{m_2} \times \frac{V_{1i}}{V_{2i}} \dots\dots\dots (10)$$

$$X_i = \frac{A_{1i}}{A_{2i}} \dots\dots\dots (11)$$

式中:

Y_i ——第 i 个标准试样中萘与正十六烷的质量比;

m_1 ——配制萘标准溶液时萘的质量的准确数值,单位为克(g);

m_2 ——配制正十六烷标准溶液时正十六烷的质量的准确数值,单位为克(g);

V_{1i} ——配制第 i 个标准试样时所用萘标准溶液的体积的数值,单位为微升(μL);

V_{2i} ——配制第 i 个标准试样时所用正十六烷标准溶液的体积的数值,单位为微升(μL);

X_i ——第 i 个标准试样的萘与正十六烷峰面积比;

A_{1i} ——第 i 个标准试样相应的萘的峰面积,以保留时间(s)与峰高(mm)之乘积表示或用积分仪测得的积分表示;

A_{2i} ——第 i 个标准试样相应的正十六烷的峰面积,以保留时间(s)与峰高(mm)之乘积表示或用积分仪测得的积分表示。

将 X 对 Y 作校准曲线,或用数学回归法建立式(12)的线性回归方程:

$$Y = a + bX \dots\dots\dots (12)$$

每个标准试样进样三次,计算三次峰面积比后,取算术平均值作图或进行数学回归。

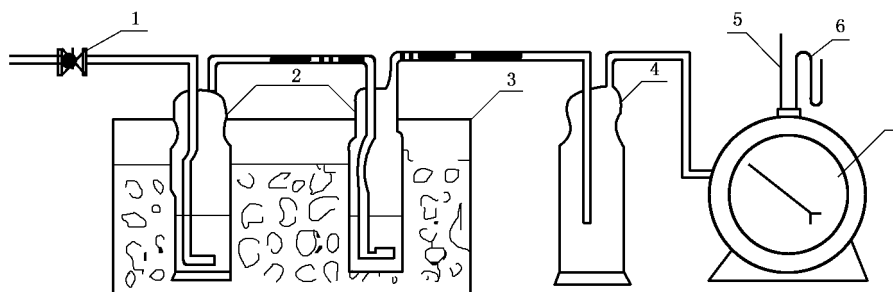
计算结果应保留到小数点后二位。

6.2.6 取样

6.2.6.1 取样位置及要求

同苦味酸法中的 6.1.4.1。

6.2.6.2 取样装置如图 9 所示。



- 1——取样阀;
- 2——吸收瓶;
- 3——冰水浴;
- 4——空瓶;
- 5——温度计;
- 6——U 型压力计;
- 7——湿式气体流量计。

图 9 色谱法测定萘含量的取样装置图

6.2.7 吸收

6.2.7.1 将两只各加有 30 mL 甲苯或二甲苯的吸收瓶置于加冰的冷水浴中,保证在取样时吸收液温度不高于 10℃。

6.2.7.2 按图 9 连接取样管、吸收瓶和湿式气体流量计,取样管与吸收瓶之间的连接,使用软质聚乙烯管,管口应尽量互相对接,避免气样与连接管接触,检查其气密性,确认系统严密后,记下流量计读数(V_1)。

6.2.7.3 打开取样阀,调节煤气流速为 0.5 L/min~1.0 L/min。记录取样时的煤气平均温度(t_1)、煤

气压力(P_1)及大气压力(P)。

6.2.7.4 当吸收的萘量在 2 mg~40 mg 之间时,关闭取样阀,记录流量计读数(V_2)。

6.2.7.5 取样过程中,应注意避免吸收瓶入口处形成萘的结晶。

6.2.8 分析

在二个吸收瓶中,用 100 μL 微量注射器各加入 100 μL 正十六烷标准溶液,充分混匀,用洗耳球对吸收瓶的吸收管吹气,使吸收液置换数次以保证混合均匀。调整仪器的操作条件与进行标准试样分析时的条件相同。用 10 μL 注射器抽取 0.4 μL 吸收液注入色谱仪进行分析。测量正十六烷和萘的保留时间(s)和峰高(mm),或用积分仪直接测量正十六烷和萘的峰面积。每个吸收液各作两次分析。第二个吸收瓶中所含萘应一并计算。

6.2.9 结果计算

6.2.9.1 按式(13)分别计算两吸收液中萘与正十六烷的峰面积比:

$$X = \frac{A_1}{A_2} \dots\dots\dots (13)$$

式中:

- X ——吸收液中萘与正十六烷的峰面积比;
- A_1 ——萘的峰面积,用保留时间(s)和峰高(mm)的乘积表示或积分仪的积分值表示;
- A_2 ——正十六烷的峰面积,用保留时间(s)和峰高(mm)的乘积表示或积分仪的积分值表示。

6.2.9.2 根据 X 从校正曲线上查出或用式(12)计算出 Y 值,即为吸收液中萘与正十六烷的质量比。

6.2.9.3 按式(14)分别计算两个吸收液瓶中的萘含量:

$$m = Y \times m_s \dots\dots\dots (14)$$

式中:

- m ——吸收液中萘的质量的数值,单位为毫克(mg);
- m_s ——加入吸收液中正十六烷的质量的数值,单位为毫克(mg);
- Y ——吸收液中萘与正十六烷的质量比。

6.2.9.4 人工煤气中萘的含量以质量浓度 ρ_m 计,数值以毫克每立方米(mg/m^3)表示,按式(15)计算:

$$\rho_m = \frac{m}{V_0} \times 1\,000 \dots\dots\dots (15)$$

式中:

- m ——吸收液中萘的质量的数值,单位为毫克(mg);
 - V_0 ——换算至标准状态下的取样体积的数值(计算公式见附录 A),单位为升(L)。
- 计算结果表示到小数点后二位。

6.2.10 精密度

精密度按表 8。

表 8 测定范围和重复性

测定范围	重复性
$\leq 200 \text{ mg}/\text{m}^3$	4.10 mg/m^3
200~400 mg/m^3	2.8%

6.2.11 试验报告

试验报告内容参见附录 B。

7 人工煤气中氨含量的测定

7.1 中和滴定法

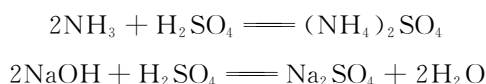
7.1.1 分析范围

本标准适用于氨含量在 10 mg/m^3 以上的人工煤气。

7.1.2 原理

把一定量的煤气通入硫酸溶液中,以吸收其中的氨,过剩的硫酸用氢氧化钠标准滴定溶液回滴,根据消耗的硫酸量,计算氨的含量。

7.1.3 反应式



7.1.4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

7.1.4.1 硫酸(H_2SO_4):密度为 1.84 g/mL ,含量 $95\% \sim 98\%$ 。

7.1.4.2 氢氧化钠(NaOH)。

7.1.4.3 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$:化学纯。

7.1.4.4 冰乙酸(CH_3COOH)。

7.1.4.5 甲基红($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$)。

7.1.4.6 亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

7.1.4.7 乙酸铅溶液(50 g/L):称取 5 g 乙酸铅,溶于 70 mL 水中,加 1 mL 冰乙酸,用水稀释至 100 mL 。

7.1.4.8 硫酸标准滴定溶液 $[c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}]$:按 GB/T 601—2002 中 4.3 配制。

7.1.4.9 氢氧化钠标准滴定溶液 $[c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}]$:按 GB/T 601—2002 中 4.1 配制。

7.1.4.10 甲基红-亚甲基蓝混合指示液:按 GB/T 603—2002 中 4.1.4.7 配制。

7.1.4.11 软质聚乙烯管或聚氯乙烯管或硅橡胶管: $5 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 或 $6 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$ 。

7.1.5 仪器

7.1.5.1 湿式气体流量计: $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$,分度值 0.02 L 。

7.1.5.2 滴定管: 50 mL ,分度值 0.1 mL 。

7.1.5.3 移液管: 50 mL 。

7.1.5.4 试剂瓶: 50 mL 。

7.1.5.5 锥形瓶: 500 mL 。

7.1.5.6 天平:分度值 0.1 g 。

7.1.5.7 大气压力计:分度值 0.1 kPa 。

7.1.5.8 洗气瓶: 125 mL ,如图 10 所示。

单位为毫米

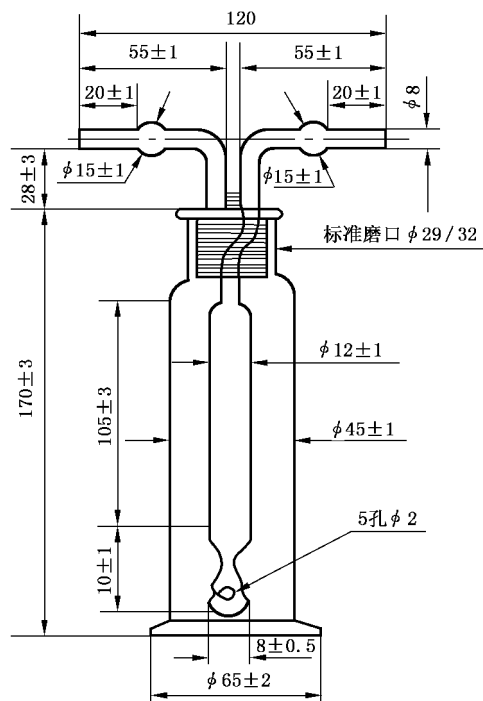


图 10 洗气瓶规格图

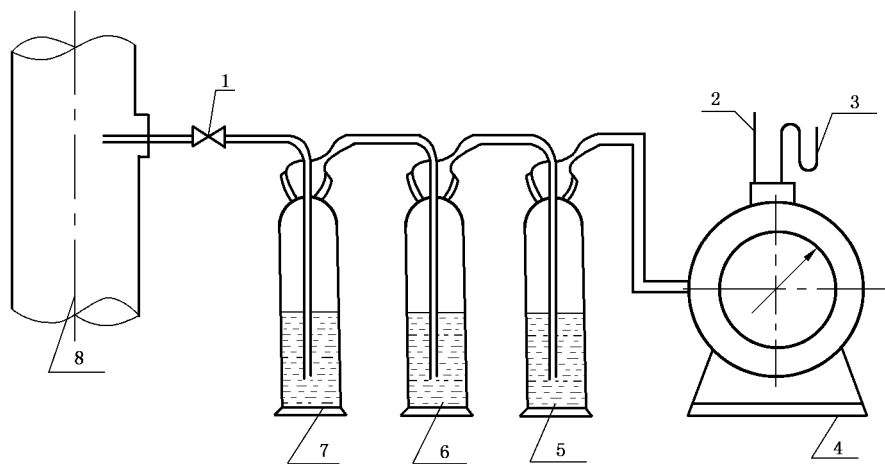
7.1.6 取样

7.1.6.1 取样位置及要求

取样点应选在气流平稳的直管段管道上,与管道弯曲部分和截面形状急剧变化部分的距离,不小于管道直径的 1.5 倍。将内径 8 mm,壁厚 1 mm 的不锈钢取样管,插入煤气主管中心 1/3 半径的断面内。取样管出口前装有取样阀。取样管到仪器之间用软质聚乙烯管或硅橡胶管连接,连接管应尽量短。

取样前,打开取样阀,放散 2 min 以上,直至排净取样管内残留的气体 and 水分。

7.1.6.2 取样装置如图 11 所示。



- 1——取样阀；
2——温度计；
3——U 型压力计；
4——湿式气体流量计；
5、6、7——洗气瓶；
8——煤气管道。

图 11 测定氨含量的取样装置图

7.1.7 吸收

7.1.7.1 在洗气瓶 6 和 7 中,用移液管各加入 50 mL 硫酸标准滴定溶液 $[c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}]$ 和 1~2 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液。

7.1.7.2 在洗气瓶 5 内加入 50 mL 乙酸铅溶液(50 g/L),以除去煤气中的硫化氢。

7.1.7.3 按图 11 连接,检查装置气密性,确认系统严密后,记下流量计读数(V_1)。

7.1.7.4 打开取样阀,调节煤气流速为 0.25 L/min~0.50 L/min。记录取样时的煤气平均温度(t_1)、大气压力(P)和煤气压力(P_1)。

7.1.7.5 当吸收的氨量在 2 mg~30 mg 之间时,关闭取样阀,记下流量计读数(V_2)。

7.1.8 分析

7.1.8.1 将洗气瓶 6 和 7 中的硫酸吸收液倒入 500 mL 锥形瓶中,用蒸馏水冲洗洗气瓶(取样管中如有冷凝液也应用蒸馏水冲洗干净),洗涤液并入锥形瓶中,用氢氧化钠标准滴定溶液 $[c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定,至呈绿色为终点,记录滴定消耗体积(V_3)。

7.1.8.2 同时作试样硫酸吸收液的空白试验,按 7.1.7.1 和 7.1.8.1 操作,记录滴定消耗体积(V_4)。

7.1.9 结果计算

人工煤气中氨含量以质量浓度 ρ_m 计,数值以毫克每立方米(mg/m^3)表示,按式(16)进行计算:

$$\rho_m = \frac{M \times c(V_4 - V_3) \times 1\,000}{V_0} \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_4 ——空白试验氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_3 ——氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——氨的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) $[M(\text{NH}_3) = 17.03]$;

V_0 ——换算至标准状态下的取样体积的数值(计算公式见附录 A),单位为升(L)。

计算结果表示到小数点后两位。

7.1.10 精密度

精密度按表 9。

表 9 测定范围和重复性

测定范围	重复性
$>10 \text{ mg}/\text{m}^3$	7%

7.1.11 试验报告

试验报告内容参见附录 B。

7.2 纳氏试剂分光光度法

7.2.1 分析范围

本标准适用于氨含量在 $50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以下的人工煤气。

7.2.2 原理

一定量的煤气通入硫酸溶液中,气样中的氨被硫酸吸收,被吸收的氨与纳氏试剂作用生成黄色化合物,用比色法测定。

7.2.3 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和无氨水。

7.2.3.1 硫酸(H_2SO_4):密度为 1.84 g/mL ,含量 95%~98%。

7.2.3.2 碘化钾(KI)。

7.2.3.3 二氯化汞(HgCl_2)。

7.2.3.4 氢氧化钾(KOH)。

7.2.3.5 酒石酸钾钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。

- 7.2.3.6 氯化铵(NH_4Cl):优级纯。
- 7.2.3.7 无氨水(所有试剂均用无氨水配制):按 GB/T 603—2002 的 4.1.1.3 配制。
- 7.2.3.8 氨标准溶液:称取 0.785 5 g 经 105 ℃干燥 1 h 的氯化氨,溶于少量水中,移入 250 mL 容量瓶后加水稀释至刻度,配成 1 mL 相当于 1 mg 氨标准贮备液。
- 临用时,吸收 5.00 mL 氨标准贮备液于 250 mL 容量瓶中加水稀释至刻度,此溶液 1 mL 相当于 20 μg 氨的标准溶液。
- 7.2.3.9 硫酸吸收液[$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$]:取硫酸 0.6 mL 缓慢注入 1 000 mL 水中,摇匀。
- 7.2.3.10 纳氏试剂:称取 5 g 碘化钾溶于 5 mL 水中。另称取 2.5 g 二氯化汞,溶于 10 mL 热水。将二氯化汞溶液缓慢加入碘化钾溶液中,不断搅拌,直到形成红色沉淀不溶为止。冷却后,加入 30 mL 氢氧化钾溶液(15 g 氢氧化钾溶于 30 mL 水),用水稀释至 100 mL,再加入上述配制的 0.5 mL 二氯化汞溶液,静置 1 d~2 d,将上部澄清液移入棕色瓶中,用橡皮塞塞紧保存备用。
- 7.2.3.11 酒石酸钾钠溶液(0.5 g/mL):称取 50 g 酒石酸钾钠,溶于水中,加热煮沸以驱除氨,冷却后,移入 100 mL 容量瓶中加水稀释至刻度。
- 7.2.3.12 乙酸铅溶液(50 g/L):配制同中和滴定法的 7.1.4.5。
- 7.2.3.13 软质聚乙烯管或聚氯乙烯管或硅橡胶管:5 mm×7 mm 或 6 mm×9 mm。

7.2.4 仪器

- 7.2.4.1 分光光度计。
- 7.2.4.2 湿式气体流量计:0.5 m^3/h ,分度值 0.02 L。
- 7.2.4.3 具塞比色管:10 mL。
- 7.2.4.4 洗气瓶:125 mL,如图 10 所示。
- 7.2.4.5 容量瓶:250 mL。
- 7.2.4.6 分度吸量管:容量 5 mL,分度值 0.02 mL。
- 7.2.4.7 大气压力计:分度值 0.1 kPa。

7.2.5 标准曲线的绘制

取 8 支比色管,按表 10 配制标准色列。

表 10 标准色列表

管号	1	2	3	4	5	6	7	8
氨标准溶液的体积/mL	0	0.10	0.20	0.40	0.70	1.00	1.50	1.70
水的体积/mL	10.00	9.90	9.80	9.60	9.30	9.00	8.50	8.30
氨含量/ μg	0	2.0	4.0	8.0	14.0	20.0	30.0	34.0

在各管中加入 0.20 mL 酒石酸钾钠溶液(0.5 g/mL),再加入 0.20 mL 纳氏试剂,摇匀放置 10 min,以空白液(管号 1)为参比液,用 1 cm 比色皿,于波长 420 nm 处,测定其吸光度。以氨含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

7.2.6 取样

7.2.6.1 取样位置及要求

同中和滴定法中的 7.1.6.1。

7.2.6.2 取样装置:如图 11 所示。

7.2.7 吸收

- 7.2.7.1 在洗气瓶 6 和 7 中,用移液管分别加入 50 mL 硫酸吸收液[$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$]。
- 7.2.7.2 在洗气瓶 5 中,加入 50 mL 乙酸铅溶液(50 g/L),以除去硫化氢。
- 7.2.7.3 按图 11 连接,检查气密性,确认系统严密后,记下流量计读数(V_1)。
- 7.2.7.4 打开取样阀,调节煤气流速为 0.25 L/min~0.5 L/min。记录取样时的煤气平均温度(t_1)、大气压力(P)和煤气压力(P_1)。
- 7.2.7.5 当吸收的氨量在 0.02 mg~0.85 mg 之间时,关闭取样阀,记下流量计读数(V_2)。

7.2.8 分析

将吸收液全部移入 250 mL(V_3)容量瓶内,用水洗净洗气瓶,洗涤液并入容量瓶中,加水至刻度,摇匀。吸取 10 mL(V_4)试样溶液注入干燥的比色管中,加入 0.20 mL 酒石酸钾钠溶液(0.5 g/mL)和 0.20 mL 纳氏试剂,摇匀放置 10 min,以空白液为参比液,用 1 cm 比色皿,于波长 420 nm 处,测定其吸光度,由标准曲线查得氨含量(m)。

7.2.9 结果计算

人工煤气中氨含量以质量浓度 ρ_m 计,数值以毫克每立方米(mg/m^3)表示,按式(17)进行计算:

$$\rho_m = \frac{m}{V_0} \times \frac{V_3}{V_4} \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中:

m ——在标准曲线上由吸光度查得的试液中氨含量的数值,单位为微克(μg);

V_3 ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_4 ——比色时取用试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——换算成标准状态下的采样体积的数值(计算公式见附录 A),单位为升(L)。

计算结果表示到小数点后两位。

7.2.10 精密度

精密度按表 11:

表 11 测定范围和重复性

测定范围 $\rho_m (\text{mg}/\text{m}^3)$	重复性 (mg/m^3)
$\rho_m < 1$	0.26
$1 \leq \rho_m < 10$	0.65
$10 \leq \rho_m < 25$	0.93
$25 \leq \rho_m \leq 50$	1.29

7.2.11 试验报告

试验报告内容参见附录 B。

8 人工煤气中硫化氢含量的测定

8.1 碘量法

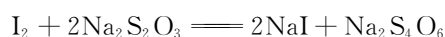
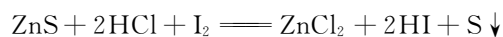
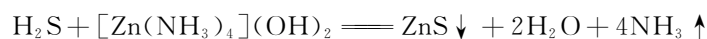
8.1.1 分析范围

本标准适用于硫化氢含量在 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以上的人工煤气。

8.1.2 原理

煤气中的硫化氢被锌氨络合溶液吸收后,形成硫化锌沉淀,在弱酸性条件下,同碘作用,过量的碘用硫代硫酸钠溶液滴定,根据硫代硫酸钠溶液的消耗量,计算硫化氢的含量。

8.1.3 反应式



8.1.4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

8.1.4.1 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

8.1.4.2 氢氧化钠(NaOH)。

8.1.4.3 硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 。

8.1.4.4 盐酸(HCl):密度为 $1.19 \text{ g}/\text{mL}$,含量 $\geq 36\% \sim 38\%$ 。

- 8.1.4.5 碘(I_2)。
- 8.1.4.6 碘化钾(KI)。
- 8.1.4.7 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)。
- 8.1.4.8 可溶性淀粉。
- 8.1.4.9 锌氨络合溶液:称取 5 g 硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)溶解于 500 mL 水中,另称取 6 g 氢氧化钠溶解于 300 mL 水中,将其混合,边搅拌边加入 70 g 硫酸铵,当氢氧化锌沉淀全部溶解后,用水稀释至 1 L。
- 8.1.4.10 盐酸溶液(1+1):将 1 体积的盐酸缓缓加入 1 体积的水中,混匀。
- 8.1.4.11 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(Na_2S_2O_3) = 0.1 \text{ mol/L}$]:按 GB/T 601—2002 中 4.6 配制。
- 8.1.4.12 碘标准滴定溶液 [$c(1/2I_2) = 0.1 \text{ mol/L}$]:按 GB/T 601—2002 中 4.9 配制。
- 8.1.4.13 淀粉指示液(5 g/L):配制同萘含量测定苦味酸法中 6.1.2.19。
- 8.1.4.14 中速定性滤纸。
- 8.1.4.15 软质聚乙烯管或聚氯乙烯管或硅橡胶管:5 mm×7 mm 或 6 mm×9 mm。
- 8.1.5 仪器
- 8.1.5.1 湿式气体流量计:0.5 m³/h,分度值 0.02 L。
- 8.1.5.2 筒形气体洗瓶:250 mL,如图 12 所示。

单位为毫米

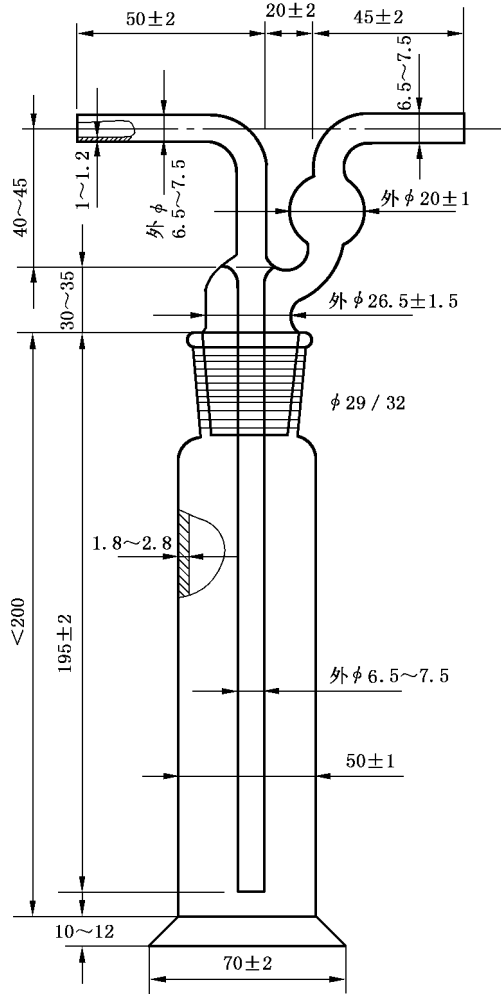


图 12 筒形气体洗瓶规格图

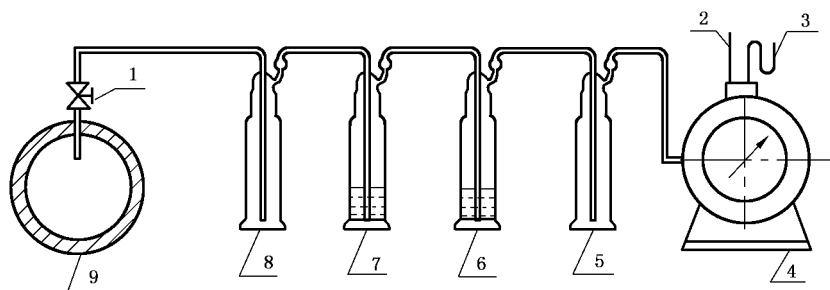
- 8.1.5.3 碘量瓶:500 mL。
 8.1.5.4 滴定管:25 mL,分度值 0.1 mL。
 8.1.5.5 短管漏斗:75 mm。
 8.1.5.6 漏斗架。
 8.1.5.7 移液管:25 mL。
 8.1.5.8 量筒:100 mL、250 mL。
 8.1.5.9 天平:分度值 0.1 g。
 8.1.5.10 大气压力计:分度值 0.1 kPa。

8.1.6 取样

8.1.6.1 取样位置及要求

同氨含量测定中和滴定法中 7.1.6.1。

8.1.6.2 取样装置:如图 13 所示。



- 1——取样阀;
 2——温度计;
 3——U 型压力计;
 4——湿式气体流量计;
 5、8——空瓶;
 6、7——洗气瓶;
 9——煤气管道。

图 13 碘量法测定硫化氢含量的取样装置图

8.1.7 吸收

- 8.1.7.1 在洗气瓶 6 和 7 中,各加入 100 mL 锌氨络合溶液。
 8.1.7.2 按图 13 连接,检查装置气密性,确认系统严密后,记下流量计读数(V_1)。
 8.1.7.3 打开取样阀,调节煤气速度为 0.5 L/min~1.0 L/min。记录取样时的煤气平均温度(t_1)、大气压力(P)和煤气压力(P_1)。
 8.1.7.4 当吸收的硫化氢量在 0.85 mg~35 mg 之间时,关闭取样阀,记下流量计读数(V_2)。

8.1.8 分析

- 8.1.8.1 取下装有锌氨络合溶液的洗气瓶 6 和 7,用水仔细冲洗两个洗气瓶的管口及瓶壁,并用中速定性滤纸过滤吸收液。
 8.1.8.2 用移液管吸取 25 mL 碘标准滴定溶液 [$c(1/2I_2) = 0.1 \text{ mol/L}$],放入 500 mL 碘量瓶中,加 200 mL 水、10 mL 盐酸溶液(1+1),立即加入带有沉淀的滤纸,盖上瓶塞,摇动碘量瓶至瓶内滤纸摇碎为止,碘量瓶用水封口,置于暗处 10 min 后,用少量水冲洗瓶壁及瓶塞,然后用硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$]滴定,待溶液呈淡黄色时,加 1 mL 淀粉指示液(5 g/L),继续滴定至溶液蓝色消失为终点,记录滴定消耗体积(V_3)。
 8.1.8.3 取同样量锌氨络合溶液按照 8.1.8.1~8.1.8.2 做空白试验,记录滴定消耗体积(V_4)。

8.1.9 结果计算

人工煤气中硫化氢含量以质量浓度 ρ_m 计,数值以毫克每立方米(mg/m^3)表示,按式(18)进行计算:

$$\rho_m = \frac{M \times c(V_4 - V_3)}{V_0} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

- c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_3 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_4 ——空白试验硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- M ——硫化氢的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(1/2\text{H}_2\text{S})=17.04$];
- V_0 ——换算至标准状态下的取样体积的数值(计算公式见附录 A),单位为升(L)。

计算结果表示到小数点后两位。

8.1.10 精密度

精密度按表 12:

表 12 测定范围和重复性

测定范围/ (mg/m^3)	重复性/ (mg/m^3)
10~25	2.65

8.1.11 试验报告

试验报告内容参见附录 B。

8.2 亚甲基蓝分光光度法

8.2.1 分析范围

本标准适用于硫化氢含量为 $(1\sim30)\text{mg}/\text{m}^3$ 的人工煤气。

8.2.2 原理

气样中的硫化氢被锌氨络合溶液吸收后,在三氯化铁存在下与盐酸对氨基二甲苯胺作用生成亚甲基蓝进行比色测定。

8.2.3 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或不含氧蒸馏水。

- 8.2.3.1 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。
- 8.2.3.2 氢氧化钠(NaOH)。
- 8.2.3.3 硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 。
- 8.2.3.4 盐酸(HCl):密度为 $1.19\text{ g}/\text{mL}$,含量 $\geq 36\%\sim 38\%$ 。
- 8.2.3.5 碘(I_2)。
- 8.2.3.6 碘化钾(KI)。
- 8.2.3.7 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 8.2.3.8 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。
- 8.2.3.9 硫酸(H_2SO_4):密度为 $1.84\text{ g}/\text{mL}$,含量 $95\%\sim 98\%$ 。
- 8.2.3.10 盐酸对氨基二甲苯胺 $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}]$ 。
- 8.2.3.11 硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。
- 8.2.3.12 可溶性淀粉。
- 8.2.3.13 不含氧的蒸馏水:按照 GB /T 603—2002 中 4.1.1.2 配制。
- 8.2.3.14 硫酸溶液(1+3):量取 1 体积硫酸,缓缓注入 3 体积水中,混匀。
- 8.2.3.15 硫酸溶液(1+100):量取 1 体积硫酸,缓缓注入 100 体积水中,混匀。
- 8.2.3.16 锌氨络合溶液:配制同碘量法的 8.1.4.9。

- 8.2.3.17 三氯化铁溶液(10 g/L):称取 1 g 三氯化铁,溶解于 100 mL 硫酸溶液(1+100)中。
- 8.2.3.18 盐酸对氨基二甲苯胺溶液(1 g/L):称取 0.1 g 盐酸对氨基二甲苯胺,溶解于 100 mL 硫酸溶液(1+3)中,于棕色瓶贮存(此溶液颜色变深时应及时更换,重新配制)。
- 8.2.3.19 碘标准滴定溶液 [$c(1/2I_2)=0.1 \text{ mol/L}$]:应按 GB/T 601—2002 中 4.9 配制。
- 8.2.3.20 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(Na_2S_2O_3)=0.1 \text{ mol/L}$]:按 GB/T 601—2002 中 4.6 配制。
- 8.2.3.21 淀粉指示液(5 g/L):配制同萘含量测定苦味酸法中 6.1.2.19。
- 8.2.3.22 软质聚乙烯管或聚氯乙烯管或硅橡胶管:5 mm×7 mm 或 6 mm×9 mm。
- 8.2.4 仪器及装置
- 8.2.4.1 分光光度计。
- 8.2.4.2 湿式气体流量计:0.5 m³/h,分度值 0.02 L。
- 8.2.4.3 全显色吸收瓶:50 mL,如图 14 所示。
- 8.2.4.4 具塞比色管:50 mL。
- 8.2.4.5 容量瓶:100 mL,1 000 mL。
- 8.2.4.6 滴定管:25 mL,分度值 0.1 mL。
- 8.2.4.7 移液管:5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、25 mL。
- 8.2.4.8 碘量瓶:250 mL。
- 8.2.4.9 量筒:50 mL。
- 8.2.4.10 天平:分度值 0.1 g。
- 8.2.4.11 大气压力计:分度值 0.1 kPa。

单位为毫米

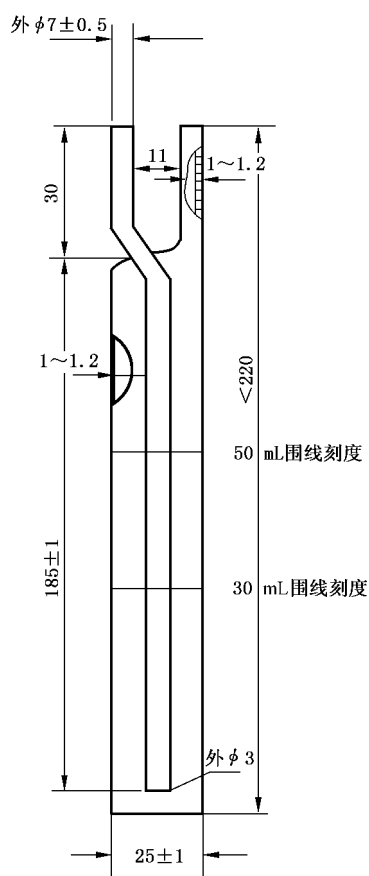


图 14 全显色吸收瓶规格图

8.2.5 标准曲线的绘制

8.2.5.1 硫化氢标准溶液的配制(此溶液于使用前现配现标,所用的水为不含氧的蒸馏水)。

8.2.5.1.1 硫化氢标准贮备液的配制

- 1) 硫化氢溶液(10 g/L):称取约 1 g 硫化钠于 100 mL 容量瓶中,用水溶解并稀释至刻度。
- 2) 吸取 10 mL 硫化氢溶液(10 g/L),加入到盛有 25 mL 碘标准滴定溶液 $[c(1/2I_2) = 0.1 \text{ mol/L}]$ 及 1 mL 盐酸(8.2.3.4)的 250 mL 碘量瓶中,摇匀,加塞于暗处放置 10 min 后,加入 1 mL 淀粉指示液(5 g/L),用硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(Na_2S_2O_3) = 0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定,至溶液蓝色消失,记录滴定消耗体积(V_3)。
- 3) 做空白试验:同 2),但不加硫化氢溶液。记录硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(Na_2S_2O_3) = 0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定消耗体积(V_4)。

所取硫化氢溶液的体积以 V 计,数值以毫升(mL)表示,按式(19)进行计算:

$$V = \frac{11.76}{(V_4 - V_3)c} \dots\dots\dots (19)$$

式中:

- V_3 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_4 ——空白试验硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

11.76——计算常数。

计算结果表示到小数点后两位。

- 4) 立即吸取体积为 V mL 的硫化氢溶液(10 g/L),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,即得到硫化氢标准贮备液(0.2 mg/mL)。

8.2.5.1.2 吸取 5 mL 硫化氢标准贮备液(0.2 mg/mL),置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,即得到硫化氢标准溶液(0.001 mg/mL)。

8.2.5.2 标准色列的配制

取 7 支 50 mL 比色管,先分别加入约 5 mL 锌氨络合溶液,按表 13 配制标准色列。

表 13 标准色列表

管 号	1	2	3	4	5	6	7
0.001 mg/mL 硫化氢标准溶液的体积/mL	0	5	10	15	20	25	30
硫化氢含量/mg	0	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03

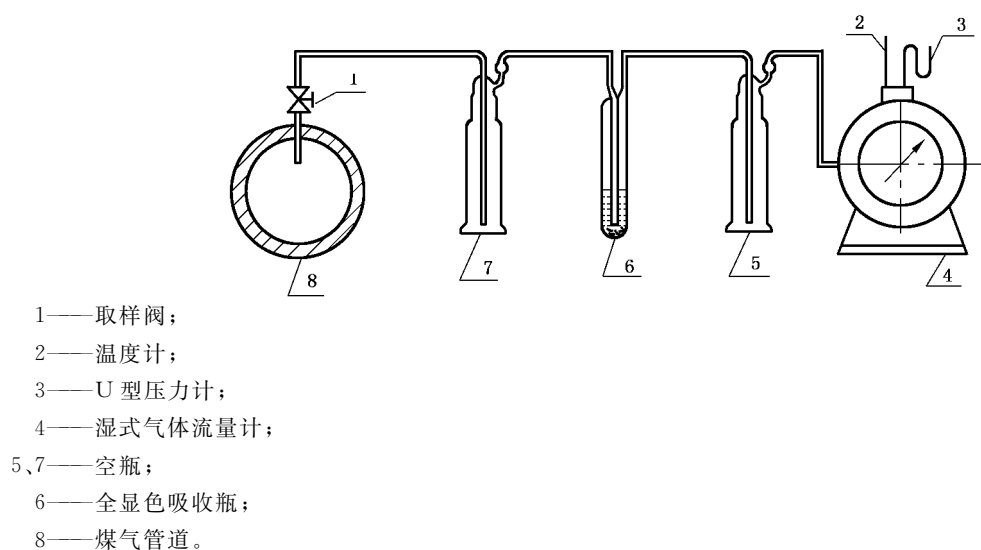
各个管中加入的锌氨络合溶液和硫化氢标准溶液的溶液量至 40 mL 时,盖塞,摇匀,沿管壁缓慢加入 4 mL 盐酸对氨基二甲苯胺溶液(1 g/L),2 mL 三氯化铁溶液(10 g/L),用锌氨络合溶液稀释至刻度,充分混合均匀,室温下放置 30 min 后,以空白液(管号 1)为参比液,用 1 cm 比色皿,于波长 670 nm 处,测定其吸光度。以硫化氢含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

8.2.6 取样

8.2.6.1 取样位置及要求

同氨含量测定中和滴定法中 7.1.6.1。

8.2.6.2 取样装置:如图 15 所示。

图 15 分光光度法测定 H_2S 含量取样装置图

8.2.7 吸收

在进行下述操作时,应避免阳光直射。

8.2.7.1 在全显色吸收瓶 6 中,加入 30 mL 锌氨络合溶液。

8.2.7.2 按图 15 连接,检查装置气密性,确认系统严密后,记下流量计读数(V_1)。

8.2.7.3 打开取样阀,调节煤气流速为 0.25 L/min~0.5 L/min。记录取样时的煤气平均温度(t_1)、大气压力(P)和煤气压力(P_1)。

8.2.7.4 当吸收的硫化氢量在 0.005 mg~0.03 mg 之间时,关闭取样阀,记下流量计读数(V_2)。

8.2.8 分析

取下吸收瓶,用少量水冲洗吸收瓶管壁,加入 4 mL 盐酸对氨基二甲苯胺溶液(1 g/L),2 mL 三氯化铁溶液(10 g/L),加蒸馏水稀释至 50 mL 刻度,用吸耳球轻轻地上下吹吸几次使显色液混合均匀。

同时用一支 50 mL 比色管取同样量的试剂做空白试验,室温下放置 30 min 后,用 1 cm 比色皿,于波长 670 nm 处,以试剂空白液为参比液,测定吸光度。根据吸光度从标准曲线上查出硫化氢含量(m)。

8.2.9 结果计算

人工煤气中硫化氢的含量以质量浓度 ρ_m 计,数值以毫克每立方米(mg/m^3)表示,按式(20)进行计算:

$$\rho_m = \frac{m}{V_0} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (20)$$

式中:

m ——在标准曲线上由吸光度查得的试液中硫化氢含量的数值,单位为毫克(mg);

V_0 ——换算至标准状态下的取样体积的数值(计算公式见附录 A),单位为升(L)。

计算结果表示到小数点后两位。

8.2.10 精密度

精密度按表 14:

表 14 测定范围和重复性

测定范围 $\rho_m/(\text{mg}/\text{m}^3)$	重复性/ (mg/m^3)
$1 < \rho_m < 5$	0.56
$5 \leq \rho_m < 15$	1.67
$15 \leq \rho_m \leq 30$	3.26

8.2.11 试验报告

试验报告内容参见附录 B。

附 录 A
(规范性附录)

换算至标准状态下的取样体积的公式

A.1 标准状态

温度:273.15 K;

大气压力:101.325 kPa。

A.2 换算至标准状态下的取样体积 V_0 的公式见式(A.1):

$$V_0 = (V_2 - V_1) \times f \times \frac{273.15}{t_1 + 273.15} \times \frac{P + P_1 - P_2}{101.325} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

V_1 ——取样前流量计读数,单位为升(L);

V_2 ——取样后流量计读数,单位为升(L);

f ——湿式气体流量计的校正系数;

t_1 ——取样时煤气的平均温度的数值,单位为摄氏度(℃);

P ——取样时大气压力的数值,单位为千帕(kPa);

P_1 ——取样时煤气压力的数值,单位为千帕(kPa);

P_2 ——取样时煤气温度的饱和水蒸气压力的数值,单位为千帕(kPa)。

附 录 B
(资料性附录)
试 验 报 告

B.1 试验报告应包括以下内容：试样名称、试样来源、试验方法标准、取样时间、试验结果、试验人员和试验日期(具体格式参见下表)。

试样名称		试样来源	
试验方法标准		取样时间	
试验人员		试验日期	
试验结果			

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
人工煤气组分与杂质含量测定方法
GB/T 12208—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

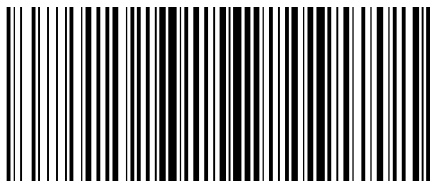
*

开本 880×1230 1/16 印张 2.25 字数 63 千字
2009年4月第一版 2009年4月第一次印刷

*

书号: 155066·1-35971

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 12208—2008