



中华人民共和国煤炭工业部部标准

MT/T 137.1—1986

矿井空气中有有害气体一氧化碳测定方法

本文件由矿山安全标准服务平台免费向社会提供，更多标准文件请关注矿山安全标准化技术委员会公众号，或通过国家矿山安全监察局-服务互动-矿山安全标准服务平台获取

根据国家矿山安全监察局公告（2026年 第2号），
自2026年4月21日起标准号变更为：KA/T 137.1-1986

1986-03-05 发布

1986-04-01 实施

中华人民共和国煤炭工业部 发布

目 次

1 一般规定 1

2 测定方法 1

矿井空气中有害气体一氧化碳测定方法

本标准适用于煤矿井下空气(或气体)中一氧化碳浓度的测定。

1 一般规定

- 1.1 一氧化碳浓度用 ppm(体积/体积)表示。
1 ppm=0.0001%。
- 1.2 校正用气体
 - 1.2.1 用静态配气法配制。配制方法按 MT 67—82《比长式一氧化碳检定管》附录 A 进行。
 - 1.2.2 根据测定范围订购一氧化碳标准气样。
- 1.3 当测定结果发生争议时,用一氧化碳标准气样进行仲裁。
- 1.4 用球胆采集气样时,自采样到测定完毕不得超过 12 小时。采样量 3 000~6 000 毫升。
- 1.5 用检定管法测定,当一氧化碳浓度超过《煤矿安全规程》有关规定或用检定管法测不出一氧化碳时,须采取气样带至地面化验室用本标准 2.2 条或 2.3 条规定的方法测定。
- 1.6 用汞置换法(氧化汞—碘试纸法)时,当碘试纸放置时间较长或使用的仪器与碘试纸标定时所用仪器的型式不同,碘试纸需重新用校正气体标定后再用。
- 1.7 使用气相色谱法,为了保证测定结果的精确度,不准重复进样(即前一气样色谱峰未出完前,不能进下一个气样)。采用校正曲线定量时,应经常用校正气体校验校正曲线的准确性。

2 测定方法

- 2.1 比长式检定管法
 - 2.1.1 方法原理:气样通过装有吸附五氧化二碘指示剂的玻璃管,一氧化碳即与五氧化二碘反应生成游离碘的棕褐色(或绿褐色)变色层,其变色层的高度即表示一氧化碳的浓度。
 - 2.1.2 器具
 - 2.1.2.1 检定管:检定管应符合 MT 67—82 的有关规定。按测定一氧化碳浓度的范围,检定管一般分三种型号(见表 1)。

表 1 检定管的型号

型 号	测 定 范 围 ppm	分 度 值 ppm
1	5~100	10
2	10~500	20
3	100~5 000	200

检定管在环境温度 15~35 ℃、大气压 700~800 毫米汞柱、并能除掉所含干扰气体的情况下使用。

检定管使用前用校正气体对其质量进行抽查,发现不符合 MT 67—82 的有关规定时,不得使用。

- 2.1.2.2 检定器:与检定管配套使用的检定器有四种(见图 1),可根据具体情况选用。检定器容积的相对偏差不得超过标称容积的±5%。
- 2.1.3 测定前的准备工作

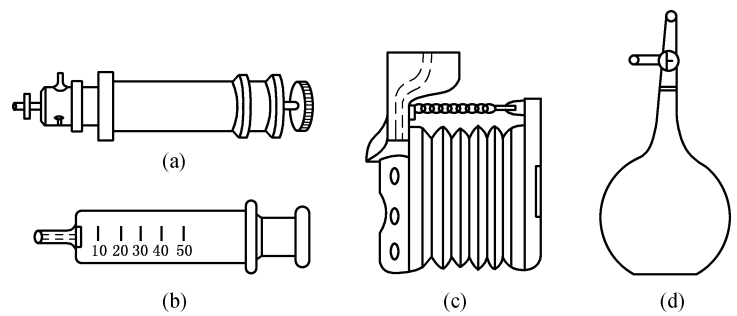


图 1 检定器示意图

2. 1. 3. 1 检定器的气密性检查:按照使用说明书规定的方法,把未打开的检定管插入检定器的排气(或进气)口进行检定器的气密性检查,如发现漏气不得使用。
2. 1. 3. 2 检定管的外观检查:使用时要检查检定管的管尖是否折断;药剂是否松动、掺混、变色;刻度是否清晰,零点标线是否同指示胶与隔离层界面重合。
2. 1. 4 测定步骤:测定步骤要严格按照使用说明书进行,每次测定要用两支检定管。
2. 1. 5 测定结果处理
2. 1. 5. 1 两支检定管测定值的允许差符合本标准表 2 规定时,取其算术平均值作为测定结果。如不符合表 2 规定时应进行第三支测定,取其在允差内的两个测定值的算术平均值。

表 2 检定管测值允许差

检 定 管 型 号	测 定 浓 度 ppm	允 许 差 ppm
1	<25	5
	25~50	10
	>50	15
2	<50	10
	50~250	20
	>250	40
3	<1 000	100
	>1 000	200

2. 1. 5. 2 平均值的取舍
- 1 型检定管计算到小数后一位,按数字修约规则修约后取整数报出。
- 2 型检定管计算到个位数,按数字修约规则修约后取十位数报出。
- 3 型检定管计算到十位数,按数字修约规则修约后取百位数报出。

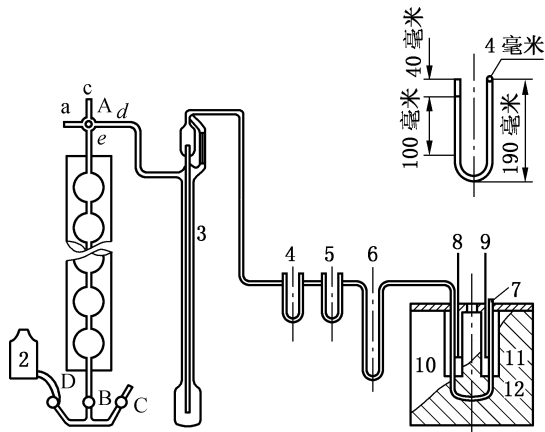
2. 2 汞置换法(氧化汞—硒试纸法)

2. 2. 1 方法原理:在一定温度下,一氧化碳与氧化汞反应生成汞蒸气,汞蒸气再与硒试纸条上的硒反应,生成硒化汞黑痕,测量黑痕长度,计算出气样中一氧化碳浓度。本法测定范围 0~100 ppm,灵敏度 2 ppm。

2. 2. 2 仪器装置

2. 2. 2. 1 固定式测定装置(图 2)。

气样量管 1 为带水套的八球量管,每球容积 50±1 毫升,量管上端有一 90°通路的四通活塞 A,量管的下端



1—气样量管；2—水准瓶；3—毛细管流量计；4、5—气体干燥管；6—活性炭管；
7—U 形反应管；8、9—水银温度计；10、11—管状加热炉；12—保温箱

图 2 固定式测定装置

有一三通管,管的向上支管有一两通活塞 B,上接量管,右支管有一两通活塞 C,接通水源用以输送气样。

水准瓶 2 容积 450~500 毫升。

气体干燥管 4 内装无水氯化钙。

气体干燥管 5 内装过氯酸镁。

活性炭管 6 内装粒状经活化的活性炭。

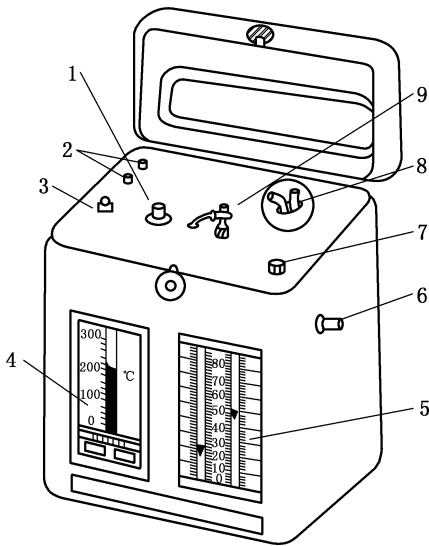
U 形反应管尺寸见图 2,左侧管放氧化汞,右侧管放硒试纸。

水银温度计 8、9 量程为 0~360 ℃。

管状加热炉 10、11 的内径 30 毫米、高 130 毫米,二炉中心距为 60 毫米,炉外包一层云母纸,外绕电热丝,二炉各有一变压器控制炉温。

保温箱 12 容积 250×180×180 毫米,内放石棉灰(或陶瓷棉)保温材料。

2.2.2.2 便携式测定装置(图 3)。



1—电源开关；2—接线柱；3—保险丝；4—温度调节仪；5—浮子流量计；
6—进气口；7—针形流量调节阀；8—U 形反应管；9—金属三通阀

图 3 便携式测定装置

温度调节仪 4 的调节范围为 $0\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 精度为 2.5 级。浮子流量计 5 的量程为 $0\sim 50$ 毫升/分、 $0\sim 500$ 毫升/分。

2.2.3 试剂与材料

2.2.3.1 试剂

- a. 无水氯化钙: 化学纯, 粒状;
- b. 过氯酸镁: 化学纯, 粒状;
- c. 活性炭: 工业用, 粒状;
- d. 氧化汞: 化学纯, 粒状, 色呈桔红色, 富疏孔, 无金属汞光泽;
- e. 变色硅胶: 工业用, 粒状。

2.2.3.2 材料

- a. 硒试纸: 硒试纸分活化用与测定用两种, 纸条长 140 毫米、宽 3 毫米;
- b. 乳胶管: 内径 $5\sim 7$ 毫米。

2.2.4 气密性检查: 测定装置装配完后, 堵塞系统的气体出口, 若流量计回零即说明气密性好。否则应分段检查进行处理。

2.2.5 测定操作

2.2.5.1 固定式测定装置的操作

a. 氧化汞的活化与空白测定: 将图 2 中的保温箱升温, 在纸管内插入一活化用浓硒试纸, 插入深度为自管端起 180 毫米, 随即开始通入净空气, 经由管 c、d 进入 U 形反应管, 控制气流速度约为 250 毫升/分。用变压器维持氧化汞管温度在 $250\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 试纸管温度在 $140\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。继续通净空气, 硒试纸条的黑痕将达顶端时, 更换新纸条。当黑痕生成极慢时是活化即将完成之征兆。然后使氧化汞管炉降温, 维持氧化汞管温度在 $180\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此时改变净空气的流速为 10 ± 0.5 毫升/分, 取出活化用的浓硒试纸条, 再插入测定用的硒试纸条(插入深度为自管端起 180 毫米), 继续通气 5 分钟, 如此连续测定三次, 纸条均无黑痕, 表示活化已经完成。

新装氧化汞一般 4~6 小时即可活化好, 以后在每天测定开始之前按上述方法活化 1 小时, 检查空白合格后, 即可进行测定工作。

不作测定时, 氧化汞每周应活化一次。在久停而重新使用时, 必须在前一天进行活化。

b. 气样测定: 氧化汞经活化后, 维持氧化汞管温度在 $180\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 纸管温度在 $140\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在测定气样时, 先要用该气样冲洗仪器, 从活塞 A 的支管 a 处, 吸入气样于量管 1 中, 用 350~400 毫升气样, 经由管 d 通过仪器, 排除残留的前一气样, 再吸入气样做正式测定。测定时, 先在试纸管插入一测定用硒试纸条, 以 10 ± 0.5 毫升/分的流速使 50 毫升气样通过氧化汞反应管后, 关闭 C, 停止气流, 取出反应完成的纸条, 插入另一硒试纸条, 如此继续再做测定。一般气样测定 3 条, 重要的气样测定 6 条。测量每条纸条的黑痕长度, 取其算术平均值。

每天最后一次测定完毕后, 停电降温, 以 40~50 毫升/分的净空气通过仪器, 排除管中的汞蒸气, 至氧化汞管温度降至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 停止气流, 并封闭试纸管。

2.2.5.2 便携式测定装置的操作

a. 氧化汞的活化与空白测定: 把装有氧化汞的 U 形反应管插入加热装置内, 然后将加热装置放入保温容器中。U 形反应管进气一端通过金属三通阀与流量计、针形阀相连, 从进气口以 250~270 毫升/分的流速通入净空气或纯氧。在 U 形管出口端插入一浓硒试纸条, 调节温度调节仪, 使温度指示 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 接通电源, 开始加热。经 2~3 分钟达到给定温度后, 停止加热, 并维持在给定温度。开始每隔几分钟更换一次试纸条, 以后更换纸条时间的间隔逐次加长。经过一定时间, 放入的试纸条呈淡灰色且稳定时, 即说明氧化汞活化已经完成。然后调节温度至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 经 15~20 分钟, 温度恒定后即可进行空白测定。测定时先转动三通阀, 使 U 形反应管进气一端与测定用流量计相通, 调节针形阀, 使净空气以 20 ± 1.0 毫升/分的流速进入氧化汞管。流速调好后关闭三通阀, 取出浓硒试纸条, 插入一条测定用的硒试

纸条(纸条下端距氧化汞 10 毫米),转动三通阀,并立即启动秒表,待 2.5 分钟通气 50 ± 2.5 毫升后,关闭三通阀,取出纸条,再插入另一碘试纸条继续测定。连续测定 3 条,当试纸条无黑痕时,即为空白合格,否则,需重新活化。

b. 气样测定:气样测定与空白测定相同。使进气口与待测气样相连,在 U 形管出口处插入一浓碘试纸条,调节针形阀,使气样以 80~100 毫升/分流速通入气样 5~8 分钟,排除残留在气路中的前一气体。然后,按空白测定方法测定 3(或 6)条,测量黑痕长度,取其算术平均值。

气样测定完毕即切断电源,用约 100 毫升/分流速通入净空气 15~20 分钟,关闭气路,放好仪器。

2.2.5.3 黑痕长度的测量

一氧化碳与氧化汞反应后,试纸条上显示黑痕的形状大致有以下几种(图 4)。

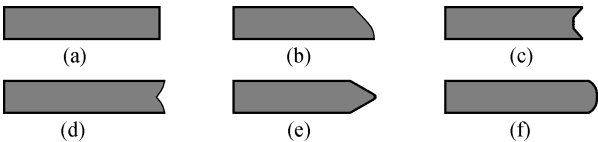


图 4 黑痕形状示意图

测量痕长时,将试纸条放在量尺上,仔细观察试纸条上黑痕的黑色与淡色处的正交区分线,除 a 形外,其他形状可估计使凸出黑痕面积足以补偿凹缺面积,折合为正交,以确定正交区分线。正交区分线的淡色尾线长度,测量时可折半加入黑痕长度。碘纸条正反面黑痕均需测量。

2.2.6 结果处理

2.2.6.1 黑痕测量读取到 0.5 毫米。平均值取至小数后一位。

2.2.6.2 将测得的平均黑痕长度代入试纸标定式中,即可计算出气样中一氧化碳的浓度。计算值取小数后一位,按数字修约规则修约后,取整数报出。

注:试纸标定式由生产厂家给出。

2.3 气相色谱法

2.3.1 方法原理:气样在氢气流中由色谱柱分离后,进入充填有镍催化剂的转化炉中,一氧化碳与氢反应转化成甲烷,用氢火焰电离检测器测定。本法测定范围 0~100 ppm 和 0~1 000 ppm,灵敏度分别为 0.5 ppm 和 5 ppm。

2.3.2 装置:具有氢火焰电离检测器和附有一氧化碳转化炉的气相色谱仪。其测定流程如图 5 所示。

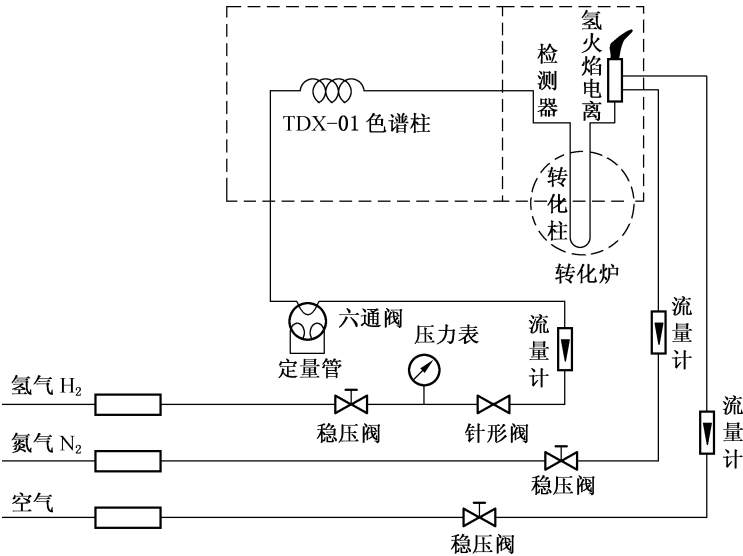


图 5 色谱法测定流程示意图

2.3.3 测定参考条件

色谱柱:内径 3 毫米、长 1.0 米不锈钢管,内装 60~80 目 TDX-01(碳分子筛),柱温为 50 ℃;
检测室温度:120 ℃;
转化柱:内径 3 毫米、长 250 毫米 U 形不锈钢管,内装镍催化剂,柱温 360 ℃;
柱前压:1.9 千克/厘米²;
载气氢流量:42 毫升/分;
助燃气空气流量:600 毫升/分;
辅助气氮流量:34 毫升/分;
进样量:1 毫升;
记录纸速度:300 毫米/时。

2.3.4 测定操作

- a. 当仪器稳定后,将校正气样与流程系统(图 5)的六通阀相连,使用 1 毫升定量管,用校正气样冲洗进样气路后,转动六通阀,使校正气样进入色谱柱和转化柱,测量色谱峰高(连续测定 3 次,取算术平均值),用一氧化碳浓度除以峰高,得定量校正值。
- b. 按上述步骤,在同样测定条件下使欲测气样进入色谱柱和转化柱,测量色谱峰高。

2.3.5 结果计算

$$C=h \cdot k$$

式中: C ——气样中一氧化碳浓度,ppm;
 h ——气样色谱峰高,毫米;
 k ——定量校正值。

2.3.6 测定结果处理

2.3.6.1 每个气样测定两次,测值允许差符合表 3 规定时取算术平均值作为测定结果。否则,须进行第三次测定,取其在允许差内的两个测定值的算术平均值。

表 3 色谱法测定允许差

测定范围,ppm	测定值,ppm	允许差,ppm
0~100	<10	1.0
	10~50	2.5
	>50	5.0
0~1 000	<100	10
	100~500	25
	>500	50

2.3.6.2 平均值的取舍

测定范围在 0~100 ppm 时,平均值计算到小数后两位,按数字修约规则修约后取小数后一位报出。
测定范围在 0~1 000 ppm 时,平均值计算到小数后一位,按数字修约规则修约后取整数报出。

附加说明：

本标准由煤炭科学研究院抚顺研究所提出。

本标准由煤炭科学研究院抚顺研究所和鹤壁矿务局负责起草。

本标准主要起草人杨文正、陈兴业、叶占英、周纪聪、常淑华。

