

50.151073

269

12

化验室常用分析测试操作 技术标准应用手册

主 编 李 斯

中
卷

万方数据电子出版社

第五篇

化验室分析测试操作 与化工分析技术

第一章 化工分析概论

第一节 化工分析的任务和方法

一、化工分析的任务与作用

化工分析是以分析化学的基本原理和方法为基础,解决化工生产和产品检验中实际分析任务的学科。

分析化学是研究物质组成、含量、结构及其他多种信息的一门科学,主要包括定性分析和定量分析。定性分析的任务是检测物质中原子、原子团、分子等成分的种类;定量分析的任务是测定物质化学成分的含量。

化工生产控制分析和化工商品检验工作,在物料基本组成已知的情况下,主要是对原料、中间产物和产品进行定量分析,以检验原料和产品的质量,监督生产或商品流通过程是否正常。对于产品检验,国家颁布了各种化工产品的质量标准和合格产品的纯度、杂质的允许含量及分析检验方法,分析工作者必须严格遵照执行。另一方面,为了确保产品质量还必须对生产过程进行严格的中间控制分析。例如,用离子膜法生产烧碱的工艺过程中,要求精制食盐水中 NaCl 含量为 $(310 \pm 5) \text{ g/L}$,而盐水中杂质 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量 $\leq 20 \times 10^{-9} \text{ g/L}$ 。在分子化学工业中,为了生产高质量的聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶和顺丁橡胶,需要高纯单体——聚合级乙烯、丙烯和丁二烯等,要求它们仅含有极微量的杂质。这些工艺指标的测定就是靠化工分析来完成的。通过分析检验评定原料和产品的质量,检查工艺过程是否在正常进行,从而使我们在生产上能最经济地使用原料和燃料,减免废品和次品,及时消除生产事故,保护环境。因此,化工技术人员必须掌握化工分析的要点和方法,才能熟悉整个生产过程的全貌,根据各控制点的分析数据进行有效地调节,以保证优质、高产、低耗和安全地进行生产。

应当指出,分析检验不仅在化学、化工领域起着重要的作用,而且对国民经济和科学技术的发展都具有重大的实际意义。例如,农业生产中土壤性质、农作物生长过程营养和毒物的研究;在工业生产的各个方面,如资源的勘探开发与利用、新产品试制、新工艺的探索、以及三废(废水、废气、废渣)处理和综合利用等,都必须以分析检验的结果为重要依据;在商品流通领域,需要对商品质量及其变化进行监督与评估;在科学

技术领域,凡是涉及化学变化的内容,几乎都离不开分析检验。可以说分析检验是人们认识物质世界和指导生产实践的眼睛。

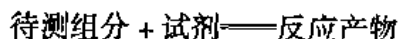
在中等职业学校化工工艺类各专业中,化工分析是一门实践性很强的学科,实验占有一定的比例。学生要在实验技能方面取得成功,必须付出艰苦劳动,准确树立量的概念,一丝不苟,正确掌握分析实验的基本操作,养成良好的实验习惯。通过本课程的学习,能够培养学生严格执行国家标准,自觉遵守行业法规和实事求是的科学态度,认真观察、分析和解决问题的能力。为从事化工生产控制、产品分析检验,以及在物质化学组成和结构的信息科学领域的再学习,打下良好基础。

二、定量分析的方法

按照分析原理和操作技术不同,定量分析方法可分为化学分析法和仪器分析法两大类。

(一) 化学分析法

化学分析法是以物质的化学计量反应为基础的分析方法,可用通式表示为:



由于采取的具体测定方法不同,又分为滴定分析法和称量分析法。

(1) 滴定分析法。将一种已知准确浓度的试剂溶液滴加到待测物质溶液中,直到所加试剂恰好与待测组分定量反应为止。根据试剂溶液的用量和浓度计算待测组分的含量。这种分析方法称为滴定分析法或称容量分析法。例如,用酸碱滴定法可以测定酸性或碱性物质的含量;用氧化还原滴定法可以测定还原性或氧化性物质的含量等。

(2) 称量分析法。根据称量反应产物的质量来计算待测组分含量的方法称为称量分析法。例如,测定试样中硫酸盐含量时,在试液中加入稍过量的 BaCl_2 溶液,使 SO_4^{2-} 生成难溶的 BaSO_4 沉淀,经过滤、洗涤、灼烧后,称量 BaSO_4 的质量,便可求出试样中硫酸盐的含量。

化学分析通常用于试样中常量组分(1%以上)的测定。其中,称量分析准确度较高,但操作繁琐费时,目前应用较少;滴定分析操作简便、快速,准确度亦较高,是广泛应用的一种定量分析技术。

(二) 仪器分析法

仪器分析法是以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法。因这类方法需要使用光、电、电磁、热、放射能等测量仪器,故称为仪器分析法。现代仪器分析包括多种检测方法,本书只介绍化工分析中常用的几种。

(1) 电化学分析法。以物质的电学或电化学性质为基础建立起来的分析方法称为电化学分析法。如果一项滴定分析不是靠指示剂变色来指示滴定终点,而是借助于溶液电导或电极电位的变化找出滴定终点,则分别称为电导滴定和电位滴定。属于电化学分析

的还有直接电位法、库仑分析法和极谱分析法等。

(2) 光学分析法。以物质的光学性质为基础建立起来的分析方法称为光学分析法。如高锰酸钾溶液，浓度越大，颜色越深，吸光度越大，利用溶液的这种吸光性质可作锰的比色或分光光度分析。属于这类分析法的还有紫外分光光度法、红外分光光度法和原子吸收光谱法等。

(3) 色谱分析法。以物质在不同的两相中吸附或分配特性为基础建立起来的分析方法称为色谱分析法。例如，流动的氢气携带少量空气样品通过一根装有分子筛吸附剂的柱管后，可将空气分离为氧和氮，并能对各组分进行定性、定量分析，这种方法就是气相色谱法。属于这类分析方法的还有高效液相色谱法、纸层和薄层色谱法等。

仪器分析灵敏度高，分析速度快，适宜于低含量组分的测定。例如，化工产品中某些杂质的定量分析，如果用化学分析法因其含量太少难以进行，而用比色或分光光度法就能够测得比较满意的结果。

随着科学技术和现代化生产的迅速发展，对分析方法不断提出更高更新的要求，尤其是石油化工的飞跃发展，促进了分析方法的不断改革，许多经典的化学分析项目已被先进的仪器分析所代替。近年来，我国分析仪器的大批生产和广泛应用已取得了令人鼓舞的成绩，特别是电子计算机（或微处理机）与分析仪器联用，不但可以自动报出分析数据，对生产工艺进行自动调节，而且还可以控制分析工作的程序和仪器的操作条件，使分析过程自动化。由于仪器分析法中关于试样处理、方法准确度的校验等往往需要应用化学分析法的内容，因此化学分析仍是所有分析方法的基础，各种分析方法必须互相配合，互相补充。

三、定量分析的一般过程

进行定量分析，首先需要从批量的物料中采出少量有代表性的试样，并将试样处理成可供分析的状态。固体样品通常需要溶解制成溶液。若试样中含有影响测定的干扰物质，还需要预先分离，然后才能对指定成分进行测定。因此，定量分析的全过程一般包括：

- (1) 采样与制样（包括粉碎、缩分等）；
- (2) 试样处理（包括试样的溶解、必要的分离等）；
- (3) 对指定成分进行定量测定；
- (4) 计算和报告分析结果。

第二节 分析试样的采取与处理

采样的基本要求是从大宗物料中，在机会均等的情况下采取少量样品，而获得良好的代表性。化工分析可能遇到的分析对象是多种多样的，有固体、液体和气体；有均匀

的和不均匀的等等。显然,应根据分析对象的性质、均匀程度、数量等决定具体的采样和制样步骤。这些步骤的细节可参阅有关产品的标准。本节仅讨论液体试样、气体试样的采取,固体试样采取、制备及溶解的基本原则。

一、液体试样的采取

对于水、酸碱溶液、石油产品、有机溶剂等液体物料,任意采取一部分或稍加混合后取一部分,即成为具有代表性的分析试样。尽管如此,还应根据物料性质和贮存容器的不同,力求避免产生不均匀的一些因素。

自大型贮罐或槽车中取样,一般应在不同深度取几个样品混合后作为分析试样。取样工具可以使用装在金属架上的玻璃瓶,或特制的采样器。用绳索将取样容器沉入液面下一定深度,然后拉绳拔塞,让液体灌入瓶中,取出。

自小型容器中取样,可以使用长玻璃管,插入容器底部后塞紧管的上口,抽出取样管,将液体样品转移到试样瓶中。

对于化工生产过程控制分析,经常需要测定管道中正在输送的液体物料,这种情况下要通过装在管道上的取样阀取样。根据分析目的,按有关规程每隔一定时间打开取样阀,最初流出的液体弃去,然后取样。取样量按规定或实际需要确定。

应当指出,采取液体试样前,取样容器必须洗净,且要用少量欲采取的试样润冲几次,以防止取样容器玷污样品。

二、气体试样的采取

化工分析中一般通过安装在设备或管道上的取样阀采取气体试样。设备或管道中的气体可能处于常压、正压或负压状态,对于不同状态的气体,应该采取不同的采样方式。

(1) 常压下取样。当气体压力近于大气压力时,常用改变封闭液面位置的方法引入气体试样,或用流水抽气管抽取,如图 5-1-1 (a)、(b) 所示。封闭液一般采用氯化钠或硫酸钠的酸性溶液,以降低气体在封闭液中的溶解度。

(2) 正压下取样。当气体压力高于大气压力时,只须开放取样阀,气体就会流入取样容器中。如气体压力过大,在取样管和取样容器之间应接入缓冲器。正压下联样常用的取样容器是橡皮球胆或塑料薄膜球。

(3) 负压下取样。负压较小的气体,可用流水抽气管吸取气体试样。当负压较大时,必须用真空瓶取样。图 5-1-1 (c) 为常用的真空瓶。取样前先用真空泵将瓶内空气抽出(压力降至 8~13KPa),称量空瓶质量。取完气样以后再称量,增加的质量即为气体试样的质量。精密的气体分析应对瓶内残余空气进行校正,或经多次置换后再吸取气体试样。

采取气体试样时,必须注意:采样前要用样气多次置换取样容器;用改变封闭液液

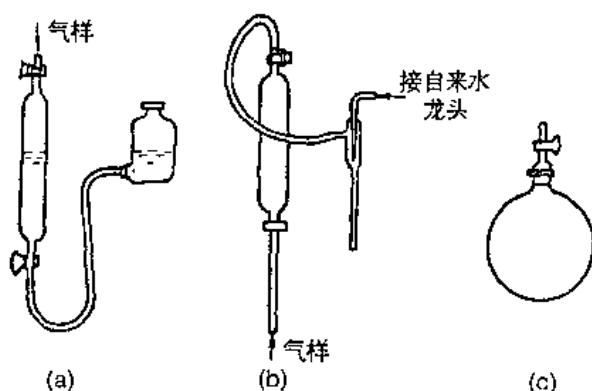


图 5-1-1 气体取样容器

(a) 封闭液吸气管; (b) 流水抽气管; (c) 真空瓶

面位置的方法采样时，封闭液事先要用被分析的气体进行饱和处理；取样容器要严密，不得漏气；采取气样以后，要立即进行分析。

三、固体试样的采取、制备及溶解

对于组成较为均匀的固体化工产品、金属等取样比较简单。对一些颗粒大小均匀、组成不均匀的物料，如矿石、煤炭等，选取具有代表性的试样是一项既复杂又困难的工作。现以采取煤样为例来说明。

第一步是采取大量的“粗样”。采取粗样的量取决于颗粒大小和颗粒的均匀性。粗样是不均匀的，但应能代表整体的平均组成。如果煤是在传送带上移动着的，可以在一个固定的位置，每隔一定时间取一定分量的试样；如果煤是堆放着的，应根据堆放情况，从不同部位和不同深度各取一定分量的试样。

粗样经破碎、过筛、混合和缩分后，制成分析试样。常用的缩分法为四分法：将试样混匀后，堆成圆锥形，略为压平，通过中心分为四等分，把任意对角的两份弃去，其余对角的两份收集在一起混匀，如图 5-1-2 所示。这样每经一次处理，试样就缩减了一半。根据需要可将试样再粉碎和缩分，直到留下所需量为止。在试样粉碎过程中，应避免混入杂质，过筛时不能弃去未通过筛孔的粗颗粒，而应再磨细后使其通过筛孔，以保证所得试样能代表整个物料的平均组成。

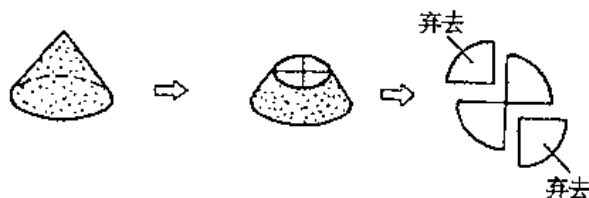


图 5-1-2 四分法缩分试样

定量分析的大多数方法都需要把试样制成溶液。有些样品溶解于水；有些可溶于酸；有些可溶于有机溶剂；有些既不溶于水、酸、又不溶于有机溶剂，则需经熔融，使待测组分转变为可溶于水或酸的化合物。

(1) 水。多数分析项目是在水溶液中进行的，水又最易纯制，不引进干扰杂质。因此，凡是能在水中溶解的样品，如多数无机盐和部分有机物，应尽可能用水作溶剂，将样品制成水溶液。有时在水中加入少量酸，以防止某些金属阳离子水解而产生沉淀。

(2) 有机溶剂。许多有机样品易溶于有机溶剂。例如，有机酸类易溶于碱性有机溶剂，有机碱类易溶于酸性有机溶剂；极性有机化合物易溶于极性有机溶剂，非极性有机化合物易溶于非极性有机溶剂。常用的有机溶剂有醇类、酮类、芳香烃和卤代烃等。

(3) 无机酸。各种无机酸常用于溶解金属、合金、碳酸盐、硫化物和一些氧化物。常用的酸有盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸、氢氟酸等。在金属活动性顺序中，氢以前的金属以及多数金属的氧化物和碳酸盐，皆可溶于盐酸。盐酸中的 Cl^- 可与很多金属离子生成稳定的配离子。硝酸具有氧化性，它可以溶解金属活动性顺序中氢以后的多数金属，几乎所有的硫化物及其矿石皆可溶于硝酸。硫酸沸点高 (338°C)，可在高温下分解矿石、有机物或用以逐去易挥发的酸。用一种酸难以溶解的样品，可以采用混合酸，如 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 等。

(4) 熔剂。对于难溶于酸的样品，可加入某种固体熔剂，在高温下熔融，使其转化为易溶于水或酸的化合物。常用的碱性熔剂有 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaOH 、 Na_2O_2 或其混合物，它们用于分解酸性试样，如硅酸盐、硫酸盐等。常用的酸性溶剂有 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 或 KHSO_4 ，它们用于分解碱性或中性试样，如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 等，可使其转化为可溶性硫酸盐。

第三节 分析天平和称量方法

分析天平是定量分析最重要的仪器之一，称量的准确度直接影响测定结果。因此了解分析天平的种类、结构，掌握正确的称量方法非常重要。

常用的分析天平有阻尼天平，部分机械加码天平，全机械加码天平，单盘天平和电子天平等。现以目前国内广泛使用的等臂双盘部分机械加码分析天平为例，介绍分析天平的工作原理、结构和称量方法。

一、天平称量原理

部分机械加码分析天平又称半自动电光分析天平，它是依据杠杆原理设计的。图 5-1-3 为等臂天平原理。设天平两臂长 $l_1 = l_2$ ，质量为 m_1 的物体与质量为 m_2 的砝码分别放在天平左、右秤盘上。当达到平衡时，支点两边的力矩相等。

$$m_1 g l_1 = m_2 g l_2$$

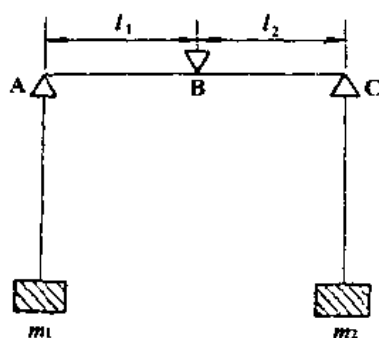


图 5-1-3 等臂天平原理

式中 g 为重力加速度，在同一地点 g 相同，即 $m_1 = m_2$ ，砝码的质量等于被称物的质量。

分析天平的灵敏度是指天平指针偏移的分度数与添加的小砝码质量之比，以 E 表示。例如，将 10mg 砝码加于天平的一盘中，引起指针偏移 100 格，其灵敏度即为 $E = 10$ 分度/ mg 。也可以用分度值 e （或称感量）表示天平的灵敏度。分度值是灵敏度的倒数，上例中分度值 $e = \frac{1}{E} = 0.1\text{mg/分度}$ 。

要达到准确称量的目的，分析天平应具有一定的灵敏度。如称量误差允许 $\pm 0.1\text{mg}$ ，则 $e = 0.1\text{mg/分度}$ 才能满足要求。但是灵敏度并非越高越好，灵敏度过高时天平难达到平衡，稳定性较差。

二、部分机械加码分析天平的构造

双盘部分机械加码分析天平的构造如图 5-1-4 所示。下面简单说明各部分的结构和作用。

（一）外框

天平为木制外框架、镶有玻璃。底部为大理石或玻璃底板，用以固定立柱、天平脚和制动器座架。天平前门可升降供安装、清洁、修理天平用。天平两个旁门供称量用。天平底板下有三个脚，前两个可调节水平，后一个不可调。

（二）立柱

空心柱体固定在天平底板上。天平制动器的升降拉杆通过立柱空心孔带动能升降的托梁架，关闭天平时托住天平梁，使刀口脱离接触，减少磨损，立柱上方嵌有玛瑙平板（中刀垫），开启天平时与支点刀口接触。天平水准器一般采用水平泡，安装在立柱后面。

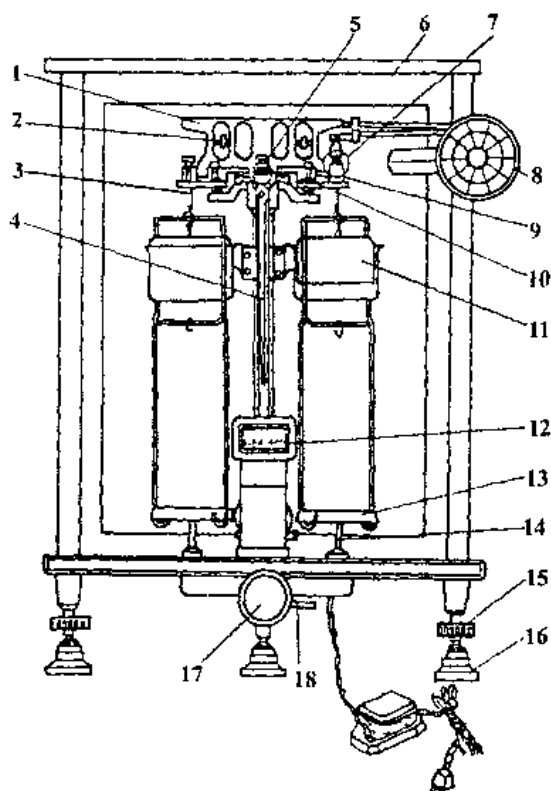


图 5-1-4 部分机械加码分析天平

1—横梁；2—平衡铊；3—吊耳；4—指针；5—支点刀；6—框罩；
7—圈形砝码；8—指数盘；9—支力销；10—折叶；11—阻尼内筒；12—投影屏；13—秤盘；
14—盘托；15—螺旋脚；16—垫脚；17—升降旋钮；18—投影屏调节杆

(三) 横梁部分

横梁部分由横梁、刀子、重心铊、平衡螺丝、指针组成。

横梁上装有三个玛瑙刀，中间为支点刀（中刀），刀刃向下。两边为承重刀（边刀），刀刃向上，刀刃要求锋利，无崩缺。要特别注意保护天平刀刃，使其不受外力冲击和减少磨损。

横梁下部中央有指针，可用来观察天平的倾斜情况，指针的下端装有微分标尺，经光学读数系统放大后，可成像于投影屏上。

横梁上还有重心铊，可以上下移动，用于调节天平的灵敏度。横梁左右对称的孔内装有平衡调节螺丝，用以调节天平零点。

(四) 悬挂系统

悬挂系统由吊耳、阻尼器、秤盘组成。吊耳下面挂着阻尼器内筒，它与固定在立柱上的外筒之间保持均匀的间隙，当天平摆动时，空气运动的摩擦阻力能使天平迅速静止

下来,便于读数。秤盘挂于吊钩上,盘下装有盘托,不称量时称盘即被托起。

(五) 制动系统

制动系统的作用是保护天平刀刃,减少磨损。不使用天平时,用旋钮(也称升降钮)控制升降拉杆带动托翼向上运动,将横梁和吊耳托起,使天平处于“休止”状态。称量时慢慢旋转升降钮,托翼下降,横梁落下,各刀刃分别与刀承接触,天平处于工作状态。

(六) 光学读数系统

开启天平接通电源后,灯泡亮,光源通过光学系统将微分标尺上的分度线放大并反射到光屏上,读出标尺投影。标尺刻度线中间为零左负右正。光屏中央有一条垂直刻度线,标尺投影与该线重合,即为天平的平衡点。通过移动投影屏调节杆可以进行小范围的零点调节。微分标尺刻度线有10个大格(双向刻度的天平有 $-10 \sim +10$ 共20个大格),1大格相当于1mg,每一大格又分为10小格,因此光屏上可读出0.1mg值。

(七) 砝码与机械加码装置

部分机械加码分析天平1g以上的砝码装在配套的砝码盒中,其组合形式多为1, 2, 2, 5型,即有1g、2g、2g、5g、10g、20g、20g、50g、100g共9个砝码,使用时要用镊子夹取。

1g以下的砝码做成环状,放在天平的加码杆上。环码共有10mg、10mg、20mg、50mg、100mg、100mg、200mg、500mg等8个。转动机械加码指数盘,使加码杆按指数盘的读数把环码加到吊耳上的环码承受片上。指数盘读数为内层10~99mg,外层100~900mg。

所有砝码都由机械加码装置进行加减的天平就是全机械加码天平,它的机械加码装置在天平左侧,自上而下分为三组,其结构与部分机械加码天平相似。

三、称量的一般程序和规则

(一) 准备工作

取下天平罩,折叠整齐放在规定的地方。操作者戴上细纱手套,面对天平端坐。记录本放在天平前面,存放和接受称量物的器皿放在物盘一侧的台面上,砝码盒放在指数盘一侧的台面上。

(二) 清洁和检查

(1) 检查天平各个部件是否都处于正常位置,指数盘是否对准零位,砝码是否齐全。

(2) 察看天平称盘和底板是否清洁。若不清洁可用软毛刷轻轻扫净,或用细布擦拭。

(3) 检查天平是否处于水平位置。从正上方向下目视水平仪,若气泡不在水平仪的中心,可旋转底板下面前两个螺丝脚,调好水平。

(4) 调整天平零点。关闭天平门,接通电源,旋转升降枢旋钮,观察投影光屏,若微分标尺上的“0”刻度不与光屏上的标线重合,可拨动投影屏调节杆使其重合。使用拨杆不能调至零点时,可细心调整天平横梁上的平衡螺丝,直至微分标尺上的“0”刻度对准光屏上的标线为止。

(三) 预称(粗称)

对于初学者或要求控制称量范围时,应将被称物如装有试样的称量瓶,先用托盘天平进行预称。预称一般能准确到 0.2g,参照预称的质量可以缩短用分析天平的称量时间。

(四) 称量

将被称物放在左盘中央,按预称质量用镊子夹取砝码放在右盘中央,关上左右天平门。用左手轻轻开启升降旋钮半开天平,以指针偏移方向或光标移动方向判断两盘轻重。要记住“指针总是偏向轻盘”,“光屏上的光标总是向重盘方向移动”。然后,关好升降枢,按照“由大到小、中间截取、逐级试验”的原则,更换砝码。每次试加砝码时都应缓慢半开天平进行试验。当砝码与被称物质量相差 1g 以下时,关闭侧门,一挡一挡转动机械加码装置的指数盘试毫克组环码,先试几百毫克组(外圈),再试几十毫克组(内圈),注意每次转动指数盘时也要休止天平。直至砝码、环码与被称物质量相差 10mg 以下,指针摆动较缓慢时,再将升降枢旋钮全部打开,准备读数。

(五) 读数与记录

待指针停止摆动后,在投影光屏上读取微分标尺读数(0~10mg 范围)。根据克组砝码读数(先读盒中空位,再看盘中砝码核对),加码指数盘读数和微分标尺读数,得出被称物质量,立即用钢笔或圆珠笔记在记录本上。例如,一次称量中克组砝码用了 1, 5, 10 三个;环码指数盘读数为 430mg,光屏读数为 +6.8mg,则被称物的质量应记为 16.4368g。

(六) 关闭天平

关闭天平升降旋钮,取出天平盘上的物体和砝码,砝码放在规定的空位中,将指数盘回零。这时应检查一下天平零点变动情况,如果超过 2 小格,则应重称。

(七) 切断电源

切断电源,将砝码盒放回天平箱顶部,罩好天平布罩,将天平台收拾干净。

四、称量试样的方法

(一) 直接称样法

某些在空气中没有吸湿性、不与空气反应的试样，如邻苯二甲酸氢钾等，可以用直接称样法称量。

按照前述称量的一般程序检查调整好天平之后，先称出清洁干燥的表面皿（或称样纸）的质量，再用牛角匙取试样放入表面皿，称出表面皿和试样的总质量。两次称量质量之差即为试样的质量。然后将试样全部转移到接受容器中。

(二) 递减称样法（减量法或差减法）

对于易吸湿、易氧化、易与空气中 CO_2 反应的样品，如碳酸钠等，宜用递减称样法称量。

首先将盛装一定量试样的称量瓶放在分析天平上准确称量。然后从天平盘上取出称量瓶（注意必须戴细纱手套），拿到接受器上方，右手打开瓶盖，将瓶身慢慢向下倾斜，用瓶盖轻轻敲击瓶的上方，让试样慢慢落入接受容器中，如图 5-1-5 所示。当倾出试样接近需要量时，一边继续敲击瓶口，一边渐将瓶身竖直。盖好瓶盖，放回天平盘上再准确称其质量。两次质量之差即为倾入接受容器里的试样质量。称量时应检查所倾出的试样质量是否在称量范围内，如不足应重复上面的操作。

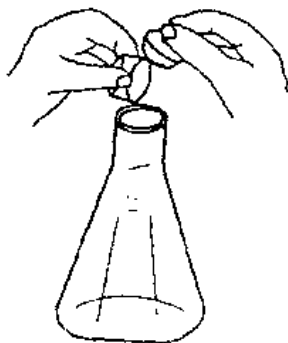


图 5-1-5 减量法倾出试样

递减称样法简便、快速，若称取三份试样，只需连续称量四次。

(三) 指定质量称样法

有时为了配制准确浓度的标准溶液或为了计算方便，对于在空气中稳定的样品，可以通过调整样品的量，称得指定的准确质量。

先在天平上准确称出洁净干燥的表面皿的质量，加好所需样品量的砝码，用小药匙

或窄纸条慢慢将试样加到表面皿上。在接近所需量时，应用食指轻弹小药匙，使试样一点点地落入表面皿中，直至所指定的质量为止（若不慎加多了试样，必须关闭升降枢，用药匙取出多余试样，重复以上操作）。取出表面皿，将试样全部转入小烧杯中。

第四节 分析数据与误差问题

一、定量分析结果的表示

定量分析的结果，有多种表示方法。按照我国现行国家标准的规定，应采用质量分数、体积分数或质量浓度加以表示。

（一）质量分数（ ω_B ）

物质中某组分 B 的质量（ m_B ）与物质总质量（ m ）之比，称为 B 的质量分数。

$$\omega_B = \frac{m_B}{m} \quad (5-1-1)$$

其比值可用小数或百分数表示。例如，某纯碱中碳酸钠的质量分数为 0.9820 或 98.20%。

（二）体积分数（ φ_B ）

气体或液体混合物中某组分 B 的体积（ V_B ）与混合物总体积（ V ）之比，称为 B 的体积分数。

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (5-1-2)$$

其比值可用小数或百分数表示。例如，某天然气中甲烷的体积分数为 0.93 或 93%；工业乙醇中乙醇的体积分数为 95.0%。

（三）质量浓度（ ρ_B ）

气体或液体混合物中某组分 B 的质量（ m_B ）与混合物总体积（ V ）之比，称为 B 的质量浓度。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (5-1-3)$$

其常用单位为克每升（g/L）或毫克每升（mg/L）。例如，乙酸溶液中乙酸的质量浓度为 360g/L，生活用水中铁含量一般 < 0.3mg/L。在化工分析中，一些杂质标准溶液的含量和辅助溶液的含量也常用质量浓度表示。

二、分析的准确度与精密度

(一) 准确度与误差

分析结果的准确度是指测得值与真实值或标准值^①之间相符合的程度,通常用误差的大小来表示。

$$\text{绝对误差} = \text{测得值} - \text{真实值} \quad (5-1-4)$$

显然,绝对误差越小,测定结果越准确。但绝对误差不能反映误差在真实值中所占的比例。例如,用分析天平称量两个样品的质量各为 2.1750g 和 0.2175g,假定这两个样品的真实质量各为 2.1751g 和 0.2176g,则二者称量的绝对误差都是 -0.0001g;而这个绝对误差在第一个样品质量中所占的比例,仅为第二个样品质量中所占比例的 1/10。也就是说,当被称量的量较大时,称量的准确程度就比较高。因此用绝对误差在真实值中所占的百分数可以更确切的比较测定结果的准确度。这种表示误差的方法称为相对误差,即

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\% \quad (5-1-5)$$

因为测得值可能大于或小于真实值,所以绝对误差和相对误差都有正、负之分。为了避免与被测组分百分含量相混淆,有时用千分数(‰)表示相对误差。

(二) 精密度与偏差

在定量分析中,待测组分的真实值一般是不知道的。这样,衡量测定结果是否准确就有困难。因此常用测得值的重现性又叫精密度来表示分析结果的可靠程度。精密度是指在相同条件下,对同一试样进行几次测定(平行测定)所得值互相符合的程度,通常用偏差的大小表示精密度。

设测定次数为 n ,其各次测得值($x_1, x_2, \dots, x_n$)的算术平均值为 $\bar{x}$,则个别绝对偏差(d_i)是各次测得值(x_i)与它们的平均值之差。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (5-1-6)$$

平均偏差($\bar{d}$)是各次测定的个别绝对偏差的绝对值的平均值,即

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (5-1-7)$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 1000\text{‰} \quad (5-1-8)$$

滴定分析测定常量组分时,分析结果的相对平均偏差一般小于 0.2%。

在确定标准溶液准确浓度时,常用“极差”表示精密度。“极差”是指一组平行测

^① 标准值是采用多种可靠的分析方法,由具有丰富经验的分析人员,经过反复多次测得的准确结果。如国家技术监督局批准的铁与钢的标准物质,化工产品标准物质等。

定值中最大值与最小值之差。

在化工产品标准中，常常见到关于“允许差”（或称公差）的规定。一般要求某一项指标的平行测定结果之间的绝对偏差不得大于某一数值，这个数值就是“允许差”，它实际上是对测定精密度的要求。在规定试验次数的测定中，每次测定结果均应符合允许差要求。若超出允许差范围应在短时间内增加测定次数，至测定结果与前面几次（或其中几次）测定结果之差值符合允许差规定时，再取其平均值。否则应查找原因，重新按规定进行分析。

（三）分析结果的报告

不同的分析任务，对分析结果准确度要求不同，平行测定次数和分析结果的报告也不同。

（1）例常分析。在例常分析和生产中间控制分析中，一个试样一般做 2 个平行测定。如果两次分析结果之差不超过允许差的 2 倍，则取平均值报告分析结果；如果超过允许差的 2 倍，则须再做一份分析，最后取两个差值小于允许差 2 倍的数据，以平均值报告结果。

例 1 某化工产品中微量水的规定，若允许差为 0.05%，而样品平行测定结果分别为 0.50%、0.66%，应如何报告分析结果？

解因 $0.66\% - 0.50\% = 0.16\% > 2 \times 0.05\%$

故应再做一份分析，若这次分析结果为 0.60%

$0.66\% - 0.60\% = 0.06\% < 2 \times 0.05\%$

则应取 0.66% 与 0.60% 的平均值 0.63% 报告分析结果。

（2）多次测定结果。在严格的商品检验或开发性实验中，往往需要对同一试样进行多次测定。这种情况下应以多次测定的算术平均值或中位值报告结果，并报告平均偏差及相对平均偏差。

中位值 (x_m) 是指一组测定值按大小顺序排列时中间项的数值，当 n 为奇数时，正中间的数只有一个；当 n 为偶数时，正中间的数有两个，中位值是指这两个值的平均值。采用中位值的优点是，计算方法简单，它与两个极端值的变化无关。

例 2 分析某化肥含氮量时，测得下列数据：34.45%，34.30%，34.20%，34.50%，34.25%。计算这组数据的算术平均值、中位值、平均偏差和相对平均偏差。

解 将测得数据按大小顺序列成下表

顺 序	$x/\%$	$d = x - \bar{x}$
1	34.50	+ 0.16
2	34.45	+ 0.11
3	34.30	- 0.04
4	34.25	- 0.09
5	34.20	- 0.14
$n = 5$	$\sum x = 171.70\%$	$\sum d = 0.54$

由此得出

$$\begin{aligned}
 &\text{中位值} && x_m = 34.30\% \\
 &\text{算术平均值} && \bar{x} = \frac{\sum x}{n} = \frac{171.70\%}{5} = 34.34\% \\
 &\text{平均偏差} && \bar{d} = \frac{\sum |d|}{n} = \frac{0.54}{5} = 0.11 (\%) \\
 &\text{相对平均偏差} && \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.11}{34.34} \times 100\% = 3.2\%
 \end{aligned}$$

三、误差的来源及减免方法

定量分析中的误差，按其来源和性质可分为系统误差和随机误差两类。

由于某些固定的原因产生的分析误差叫系统误差，其显著特点是朝一个方向偏离。造成系统误差的原因可能是试剂不纯、测量仪器不准、分析方法不妥、操作技术较差等。只要找到产生系统误差的原因，就能设法纠正和克服。

由于某些难以控制的偶然因素造成的误差叫随机误差或偶然误差。实验环境温度、湿度和气压的波动，仪器性能微小变化等都会产生随机误差。

从误差产生的原因来看，只有消除或减小系统误差和随机误差，才能提高分析结果的准确度。通常采用下列方法。

(一) 对照试验

对照试验是检验系统误差的有效方法。将已知准确含量的标准样，按照待测试样同样的方法进行分析，所得测定值与标准值比较，得一分析误差。用此误差校正待测试样的测定值，就可使测定结果更接近真值。

(二) 空白试验

不加试样，但用与有试样时同样的操作进行的试验，叫做空白试验。所得结果称为空白值。从试样的测定值扣除空白值，就能得到更准确的结果。例如，确定标准溶液准确浓度的试验，国家标准规定必须做空白试验。

(三) 校准仪器

对于分析的准确度要求较高的场合，应对测量仪器进行校正，并利用校正值计算分析结果。例如，滴定管未加校正造成测定结果偏低，校正了滴定管即可加以补正。

(四) 增加平行测定份数

取同一试样几份，在相同的操作条件下对它们进行测定，叫做平行测定。增加平行测定份数，可以减小随机误差。对同一试样，一般要求平行测定 2~4 份，以获得较准确的结果。

(五) 减小测量误差

一般分析天平称量的绝对偏差为 $\pm 0.0001\text{g}$ 。为减小相对偏差，试样的质量不宜过少。用滴定分析法测定化工产品主成分含量时，消耗标准溶液的体积一般设计在 35mL 左右，也是为了减小滴定管读数所造成的相对偏差。此外，在数据记录和计算过程中，必须严格按照有效数字的运算和修约规则进行。

四、有效数字及其处理规则

定量分析需要经过若干测量环节，读取若干次实验数据，再经过一定的运算才能获得最终分析结果。为使记录、运算的数据与测量仪器的精度相适应，必须注意有效数字的处理问题。

(一) 有效数字的意义

有效数字是指分析仪器实际能够测量到的数字。在有效数字中只有最末一位数字是可疑的，可能有 ± 1 的偏差。例如，在分度值为 0.1mg 的分析天平上称一试样质量为 0.6050g，这样记录是正确的，与该天平所能达到的准确度相适应。这个结果有四位有效数字，它表明试样质量在 0.6049 ~ 0.6051g 之间。如果把结果记为 0.605g 是错误的，因为后者表明试样质量在 0.604 ~ 0.606g 之间，显然损失了仪器的精度。可见，数据的位数不仅表示数量的大小，而且反映了测量的准确程度。现将定量分析中经常遇到的各类数据，举例如下：

试样的质量	0.6050g	四位有效数字	(用分析天平称量)
溶液的体积	35.36mL	四位有效数字	(用滴定管计量)
	25.00mL	四位有效数字	(用移液管量取)
	25mL	二位有效数字	(用量筒量取)
溶液的浓度	0.1000mol/L	四位有效数字	
	0.2mol/L	一位有效数字	
质量分数	34.34%	四位有效数字	
pH	4.30	二位有效数字	
离解常数 K	1.8×10^{-5}	二位有效数字	

注意，“0”在数字中有几种意义。数字前面的 0 只起定位作用，本身不算有效数字，数字之间的 0 和小数末尾的 0 都是有效数字；以 0 结尾的整数，最好用 10 的幂指数表示，这时前面的系数代表有效数字。由于 pH 为氢离子浓度的负对数值，所以 pH 的小数部分才为有效数字。

(二) 有效数字的处理规则

(1) 直接测量值应保留一位可疑值，记录原始数据时也只有最后一位是可疑的。例

如，用分析天平称量要称到0.000mg，普通滴定管读数要读到0.0mL，其最末一位有 ± 1 的偏差。

(2) 几个数字相加、减时，应以各数字中小数点后位数最少（相对误差最大）的数字为依据决定结果的有效位数。

(3) 几个数字相乘、除时，应以各数字中有效数字位数最少（相对误差最大）的数字为依据决定结果的有效位数。若某个数字的第一位有效数字 ≥ 8 ，则有效数字的位数应多算一位（相对误差接近）。

例3 计算

$$0.015 + 34.37 + 4.3235 = 38.7085 \xrightarrow{\text{修约}} 38.71$$

$$\frac{15.3 \times 0.1232}{9.3} = 0.2026838 \xrightarrow{\text{修约}} 0.203$$

(4) 计算中遇到常数、倍数、系数等，可视为无限多位有效数字。弃去多余的或不正确的数字，应按“四舍六入五取双”原则，即当尾数 ≥ 6 时，进入；尾数 ≤ 4 时，舍去；当尾数恰为5而后面数为0时，若5的前一位是奇数则入，是偶数（包括0）则舍；若5后面还有不是0的任何数皆入。注意，数字修约时只能对原始数据进行一次修约到需要的位数，不能逐级修约。

例4 将下列数据修约到二位有效数字：

$$3.148 \longrightarrow 3.1$$

$$0.736 \longrightarrow 0.74$$

$$75.50 \longrightarrow 76$$

$$8.050 \longrightarrow 8.0$$

$$46.51 \longrightarrow 47$$

$$7.5489 \longrightarrow 7.5$$

(5) 分析结果的数据应与技术要求量值的有效位数一致。对于高含量组分（ $> 10\%$ ）一般要求以四位有效数字报出结果；对中等含量的组分（ $1\% \sim 10\%$ ）一般要求以三位有效数字报出；对于微量组分（ $< 1\%$ ）一般只以二位有效数字报出结果。测定杂质含量时，若实际测得值低于技术指标一个或几个数量级，可用“小于”该技术指标来报结果。

第二章 化工分析化验室分析天平

第一节 分析天平概述

一、概述

分析天平是分析中最重要、最常用的一种精密计量仪器。分析工作中，时时要准确称量一些物质的质量，称量的准确度将直接影响到测定的准确度。因此，化验人员必须熟悉分析天平的构造和性能，掌握其正确的使用和简单的维护保养方法。

随着科学技术的发展，天平的制造水平在不断提高，在工业发达国家，电子天平已经普及或正在普及，而我国，电子天平还处于起步阶段，大多数的厂矿学校仍在广泛使用杠杆天平。

二、分类

从天平的构造和原理来分类，天平可分为机械式天平（杠杆天平）和电子天平两大类。杠杆天平又可以分为等臂双盘天平 and 不等臂双刀单盘天平。原始的双盘天平又可以根据是否带有阻尼器分为摆动天平和阻尼天平。在阻尼天平的基础上增加了光学读数装置和机械加码、又可分为部分机械加码电光天平和全部机械加码电光天平。目前我国使用的机械天平是部分机械加码和全部机械加码的电光天平。50、60 年代使用的阻尼天平已淘汰。

表 5-2-1 列出了部分国产天平的型号和规格，可供选用参考。

三、称量原理

（一）双盘杠杆天平称量原理

双盘杠杆天平是依据第一杠杆原理设计的即通常所说的“力乘力臂等于重乘重臂”。天平的横梁就是一个等臂杠杆，横梁的中心有一个支点，是将被称物体和已知质量的物

体(砝码)在天平上进行比较而得出被称物体的质量。在天平上测出的是质量,而不是重量,所以天平的准确度与地域无关。

表 5-2-1 国产天平型号规格一览表

类别	产品名称	型号	规格和主要技术数据			主要用途	生产厂
			最大称量 g	分度值 mg			
双盘天平	微量天平	TG-332	20	0.01		微量分析, 检定较高精度砝码	上海天平仪器厂
	全机械加码分析天平	TG-328A	200	0.1		精密衡量, 分析测定	上海、宁波、温州天平仪器厂 湖南仪器仪表总厂
	部分机械加码分析天平	TG-328B	200	0.1			
单盘天平	单盘微量天平	DWT-1 TD-15	20	0.01		精密分析及有机物微量分析	上海天平仪器厂 湖南仪器仪表总厂
	单盘精密分析天平	TD-12 D6-100	109.9 100	0.1 0.1		精密定量分析	湖南仪器仪表总厂 北京光学仪器厂
	单盘分析天平	TG-729C	100	1		精密称量	上海天平仪器厂 湖南仪器仪表总厂
		DTQ-160 TD-18	160 160	0.1 0.1			
电子天平	电子分析天平	AEL-200	200	最小读数 0.1 mg	内部分辨率 0.01 mg	精密定量分析打印输出	湖南仪器仪表总厂
	上皿电子天平	MD100-1 MD100-2	100 100	1 0.1		快速质量测定	上海天平仪器厂

(二) 单盘杠杆天平的称量原理

这种天平同样是依据杠杆原理设计制造的, 与双盘天平不同的是臂长不等, 但在横梁两端重物的质量配置上同样满足所谓“力乘力臂等于重乘重臂”。但其力矩固定, 称量物体质量时使减去的砝码质量等于被称物体的质量来达到称量目的, 因此又叫做减码式天平。

(三) 电子天平称量原理

电子天平是依据电磁力平衡原理设计制造的。这种天平有一个由磁钢组成的固定磁场，称盘与线圈连接，线圈置于磁场中，通电时，线圈产生的电磁力与固定磁场的磁力平衡。当称盘上放置被称物体时，物体的重力向下传给线圈，线圈为了抵消向下的重力而保持原有的平衡就必须产生相应的向上的电磁力，因而线圈中的电流强度就要增加，增加的电流强度转换成数字从而显示出物体的质量。

第二节 双盘分析天平

我国普遍使用的双盘分析天平有两种，一种是全部机械加码，即所有的砝码都由转动加码旋钮带动加码杆添加，型号 328A，最大称量 200g，能读数至 0.0001g；另一种为部分机械加码，即 1g 以上的砝码由手工加，1g 以下的由机械添加，型号 328B，最大称量 200g，能读至 0.0001g。二者性能之差别仅仅就是 1g 以上砝码的添加方式。全机械加码是在半机械加码的基础上发展起来的、具有整体性能好、操作使用方便、砝码不易沾污损坏等优点。但由于在使用过程中，机械加码部分易发生故障，往往不如半机械加码式使用起来可靠，且价格又相对较贵、所以我国的厂矿学校目前使用的天平多数还是 328B 型。但随着天平行业机械加工水平的提高，做工越来越精细，328A 型的市场占有率正在逐年上升。328A 型和 328B 型分析天平如图 5-2-1，5-2-2 所示。

一、结构

双盘分析天平的构造主要由外框部分、立柱部分，横梁部分、悬挂系统、光学投影装置、机械加码装置等 7 个部分组成。

(一) 外框部分

外框由底板和框罩组成。底板是一块平整光滑的大理石板、是天平的基座，天平脚、立柱、框罩、制动器座等全都固定在上而。天平有 3 只脚，前面两只可以调节长短，后面一只不可调节。脚为锥形，下面应装上防震用的橡皮脚垫。框罩为硬木和玻璃结构、开启极为方便。

(二) 立柱部分

立柱是一个空心金属柱，垂直固定于底板中央，是整个天平的支柱和核心。立柱上的主要部件有：

(1) 阻尼器支架。固定于立柱中上部，用于固定两个外阻尼筒。

(2) 气泡水准器。装于立柱背后阻尼器的支架上、用以指示天平底板是否调至水

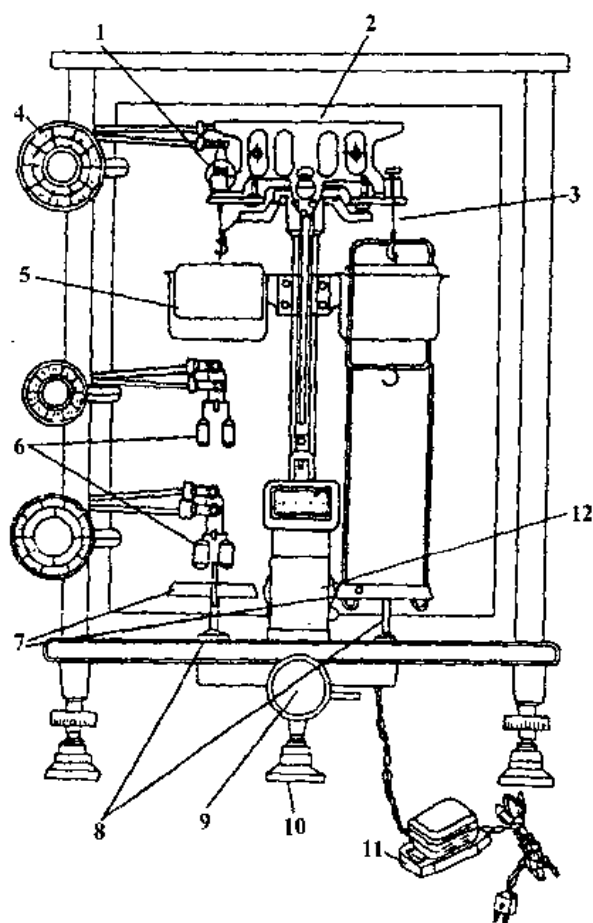


图 5-2-1 328A 型全部机械加码分析天平

1—圆形挂砝码；2—横梁；3—吊耳；4—读数盘；5—阻尼器；6—马鞍形砝码；
7—秤盘；8—盘托；9—天平开关；10—防震脚垫；
11—变压器；12—光学读数装置

平。

(3) 翼翘板。装于立柱顶端，大翼翘板托放在小翼翘板上，升降受小翼翘板控制，小翼翘板由穿过空心立柱与升降枢旋钮连接的升降拉杆控制。大翼翘板上，向上立着 7 个支销（螺钉），用来在天平休止时承接横梁吊耳用。

(4) 中刀垫。立柱顶端装有一块由玛瑙或宝石制作的光滑平板，用以承接横梁上的承重刀用。立柱的构造如图 5-2-3 所示。

（三）横梁部分

横梁一般由铝合金或不锈钢制成，对材料的要求是：质量轻、强度高、热膨胀系数小。所以横梁都多孔，以达到既保证强度又使自重尽可能轻的目的。横梁如图 5-2-4 所示。

横梁上安装的零件主要有 4 种。

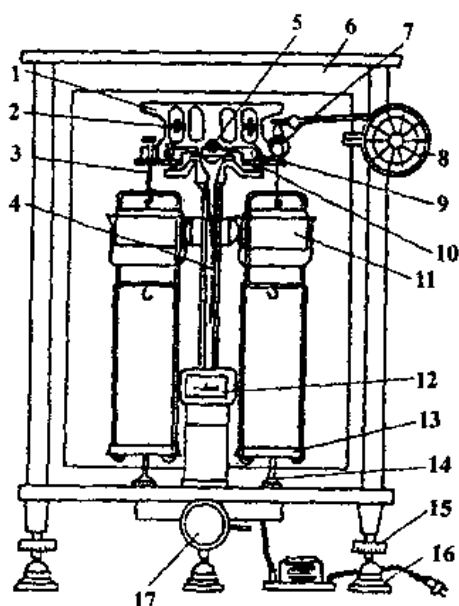


图 5-2-2 328B 型部分机械加码分析天平

1—天平梁；2—平衡调节螺丝；3—吊耳；4—指针；5—支点刀；6—框罩；
7—环码；8—指数盘；9—支柱；10—托叶；11—阻尼器；12—投影屏；13—秤盘；
14—盘托；15—天平足；16—垫脚；17—升降旋钮

(1) 三把棱形刀。横梁上装有 3 把玛瑙或宝石棱形刀。中间 1 把固定、刀口向下，架在立柱顶端的玛瑙平板上，称为支点刀或中刀。两边的棱形刀嵌在可调整的边刀盒上，刀口向上。

(2) 平衡调节螺丝。在横梁两侧外端对称的孔内装有两个平衡调节螺丝，用来调节天平空载时的平衡位置——零点。

(3) 重心调节螺丝。在横梁背面的螺杆上装有一个由两半球组成的球形螺丝。调节螺丝的高低可适当改变横梁的重心，借以改变天平的灵敏度，又叫作感量调节螺丝。

(4) 指针。在横梁上装有一长而垂直的指针，指针下端装有微分标牌，标牌上的刻度经光学系统放大后、可在投影屏上读数。

(四) 悬挂系统

悬挂系统主要由吊耳、阻尼筒、秤盘组成。

(1) 吊耳。又称挂钩或蹬形架，吊耳承重板底面嵌有玛瑙或宝石平板，是边刀（承重刀）的刀承（边刀垫）。

(2) 阻尼器。阻尼器由内外两个阻尼筒构成，外筒固定在立柱上，内筒挂于吊耳下层吊钩上。横梁摆动时、阻尼内筒随之上下运动，压缩筒内空气产生阻力使横梁较快静止而读数。内外筒之间的间隙要均匀，二者不得摩擦。

(3) 秤盘。秤盘挂在吊耳上层吊钩上，用以盛放待称物品或砝码。吊耳、阻尼内筒、秤盘都有左右之分，在零件上刻有记号，一般是左 1 右 2，装配时不可弄错。

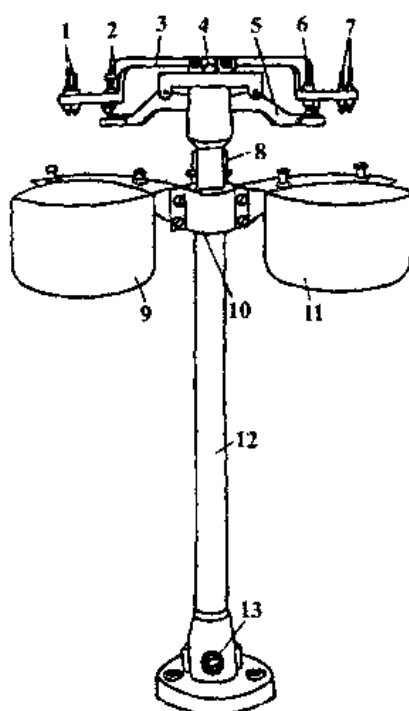


图 5-2-3 立柱及安装在其上的零件

1, 7—托吊耳支柱螺丝; 2, 6—4 托横梁支柱螺丝; 3—大翼翅板; 4—土字头; 5—小翼翅板;
8—气泡水准器 (立柱背后); 9, 11—外阻尼筒; 10—阻尼器支架; 12—立柱; 13—通光孔

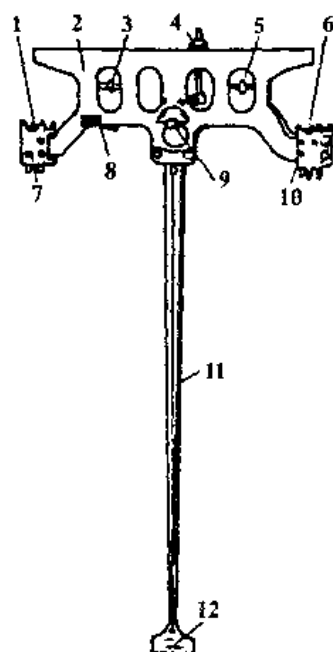


图 5-2-4 横梁及安装在其上的零件

1, 6—承重刀 (边刀); 2—横梁; 3, 5—平衡螺丝; 4—重心球; 7, 10—边刀盒;
8—横梁小平板; 9—支点刀 (中刀); 11—指针; 12—微分标牌

(五) 制动系统

制动系统用于控制天平的工作和休止。它由装于天平底座外侧正中的升降枢旋钮控制。由装于底板下面的开关轴、弹簧开关，装在底板上面的盘托，装在主柱内的拉杆和装在立柱上方的托梁架等组成。

顺时针旋转升降枢旋钮开启天平时，托梁架下降，横梁下降，刀口刀垫接触，盘托同时下降，秤盘游离，光源灯亮，天平处于工作状态。逆时针旋转升降枢旋钮至端点休止天平时，托梁架上升，横梁被架空、刀口刀垫脱离接触，盘托同时上升托住秤盘，光源灯熄，天平处于休止状态。

(六) 光学读数装置

天平的光学读数装置是将指针下端的微分标尺进行放大的一套装置，其结构如图 5-2-5 所示。

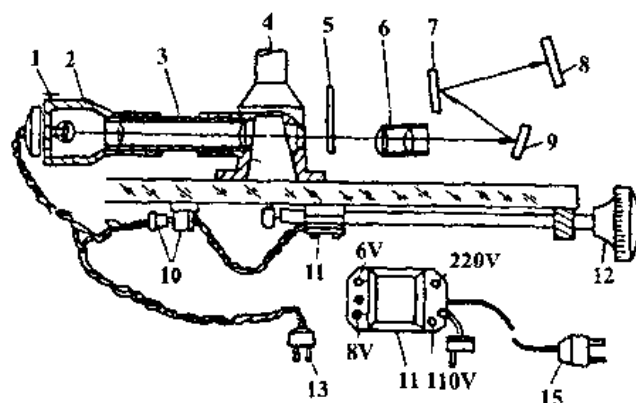


图 5-2-5 光学读数装置

- 1—灯座固定螺丝；2—照明筒；3—聚光管；4—立柱；5—微分标牌；6—放大镜筒；
7—二次反射镜；8—投影屏；9—一次反射镜；10—插头插座（连接弹簧开关）；11—弹簧开关；
12—天平开关；13—灯泡插头；14—变压器；15—电源插头

它是由一只变压器将 220V 电源降至 8V 和 6V 供光源灯泡用。开启天平时，弹簧开关接通灯光，灯泡亮，光线经聚光管聚光后成为平行光束照射到微分标牌上，微分标牌为透明，其刻度投影经放大镜放大，再经过两次反射，成像在投影屏上。投影屏光幕是一块毛玻璃，中央有一根竖直刻线，用来确定零点和指示读数。投影屏可做左右小范围的移动，由底座下面的调节杆控制，用于微调天平零点。微分标牌上刻有 $-10 \sim 0 \sim +10\text{mg}$ 共 20 大格，一大格相当于 1mg ，有的天平只有单向刻度，即 $0 \sim +10\text{mg}$ 。每一大格又分为 10 小格，每一小格为 0.1mg 。微分标牌刻度经放大的像在投影屏上可读出 0.1mg 的值，读数的方法如图 5-2-6 所示。

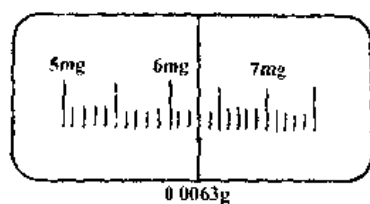


图 5-2-6 读数的方法

读数为 6.3mg 即为 0.0063g

(七) 机械加码装置

机械加码装置主要由指数盘、加码杆和砝码承受架等组成。转动指数盘，就可将一定质量的砝码通过加码杆加到砝码承受架上或从承受架上提起砝码。

部分机械加码天平只有一套加码装置，供加取 1g 以下的砝码用。1g 以下的砝码为了制作和加取方便通常都制成圆筒形，叫圈码或环码，环码共 8 个，质量为：10, 10, 20, 50, 100, 100, 200, 500mg。通过指数盘，可得到从 10mg 到 990mg 的任意组合。

全部机械加码天平有 3 套加码装置，除上述的一套相同外，另外两套分别供加取 10g 以下和 10g 以上的砝码用。

二、砝码

一台天平配置一套砝码，砝码和天平是经过相对校准的，不允许随便更换。砝码的组合有两种形式，一种为 5221 式，一种为 5211 式。上述环码的组合就是 5211 式。砝码都是 9 颗，一种为：1, 1, 2, 5, 10, 10, 20, 50, 100g；另一种为 1, 2, 2, 5, 10, 20, 20, 50, 100g。质量相同的砝码其中一个注有记号，以便识别。

全部机械加码式天平的砝码全部悬挂在天平框内，分 3 层，上层是环码，质量和个数完全与部分机械加码式天平相同。中间一层有 1, 1, 2, 5g 共 4 颗鞍柱型砝码，由中指数盘控制，可组成 1~9g 的任意质量。下面一层有 5, 5, 5, 5, 10, 10, 50, 50, 50g 共 9 颗鞍柱形砝码，由下指数盘控制，可组成 10~190g 的任意组合。

第三节 双盘分析天平的使用和称样方法

分析天平最好安装在离地面高 100cm 左右的水泥平台上，平台内边靠墙以便安装电源插座。每台天平配置一个可旋转升降的独橙以方便称量者调节身体与天平的高差，减小称量疲劳。必要时还可以站着称量。若安装在离地面 80cm 左右的台面或桌面上，并配置一般的办公座椅，则操作时身体倦曲，不仅要影响操作的灵活性而且长期下去对健康也不利。通过多年实践，认为天平高度以离地面 100~105cm 为最适宜。

一、使用方法

(一) 使用前的检查

检查天平是否水平、秤盘是否清洁、有灰尘应用软毛刷刷净。检查横梁、吊耳、环码安放是否正确，砝码是否齐整，电源是否接通。

(二) 调整天平零点

天平的零点，定义为无负载（空载）时天平处于平衡状态时指针所处的位置。慢慢旋转升降枢旋钮、开启天平，待指针摆动停止后，投影屏上的读数即为零点。若投影屏上的刻线与微分标尺上的零不重合，可调节横梁上的平衡调节螺丝和底板下面的投影屏微调拉杆，使之重合。

(三) 调整天平灵敏度

天平的灵敏度为在天平的一个盘上增加 1mg 质量时所引起指针偏移的程度。天平的灵敏度会随着载重量的增加而降低，这里所说的灵敏度，实际上是空载时的灵敏度。测定灵敏度时，先调节微分标尺零点与投影屏刻线重合，休止天平，在天平载物盘上放置一个经校准了的 10mg 环码或砝码，开启天平，观察天平的平衡点，若平衡点在 100 ± 2 格之内，即 9.8 ~ 10.2mg 以内，该天平的灵敏度为合格。若灵敏度过高（大于 102 格）或过低（小于 98 格），可适当调整重心砣（感量调节螺丝），调高，重心升高，灵敏度增加，反之则减小。经调节使灵敏度达到合格。旋动了重心砣后，必须重新调整零点，然后再复测灵敏度，如此反复直至零点和灵敏度都达到要求为止。天平的灵敏度常用其倒数感量来表示。感量就是天平能够感知的量或者能够感觉到的量。若天平的灵敏度为 1mg/10 格，那么它的感量就是其倒数 1 格/0.1mg 即 10 格/mg，即天平对 0.1mg 的质量增减都能够感知，能够称得出 0.1mg 的质量变化。

称量次数过多，使用时间过长而使玛瑙刀口磨钝，平板磨毛，或刀口因使用不当撞击受损的天平，灵敏度无论怎样调节都已达不到要求，对此类天平要么降级使用，要么进行大修，更换玛瑙刀口和平板。

(四) 称量方法

将已在台秤上粗称的待称物放在载物盘中央（有机械加码一边为砝码盘、另一边为载物盘），为了延长天平使用寿命，提倡粗称。用镊子夹取相应的砝码置于载码盘中央（全机械加码式转动克码旋钮加码），关门。旋转环码指数盘百位毫克圈试加百位毫克环码，慢慢部分开启天平，观察指针或微分标尺投影移动情况，投影向那边移就是那边重，而指针是向轻的一边摆动。关闭天平、再调整百位毫克环码，再半开天平，如此反复直至百位毫克调整合适。再转动环码指数盘十位毫克圈，同样半开天平，调整至砝码

质量比被称物的质量小 10mg 时, 将升降枢旋钮完全打开, 待投影屏上的标尺慢慢停止移动后即可读数。物体的质量等于克码加环码加投影屏示值。记录数值、休止天平、取下物体, 砝码环码各回其位。关闭天平门, 切断电源, 罩好布罩。

二、使用规则

- (1) 同一实验室使用同一台天平和砝码。砝码不允许互换。
- (2) 称量前后都要检查清理天平, 使天平始终清洁完好。
- (3) 被称物体和砝码均应放在秤盘中央。开门、取放物体、加减砝码和圈码都必须休止天平。转动升降枢旋钮要缓慢均匀, 以减少磨损, 延长使用寿命。
- (4) 天平严禁超载。被称物应有合适的器皿盛装。挥发性、腐蚀性的物品必须密封加盖。为了保护秤盘、最好配置两个等重的并与秤盘等径的玻璃表皿。
- (5) 不允许将过热或过冷的物体拿到天平上去称量。
- (6) 天平框内放置硅胶干燥剂、硅胶应定时烘干。
- (7) 搬动天平时应卸下秤盘、吊耳、横梁。重新装配后应检查天平性能, 合格后方可使用。

三、称样方法

(一) 直接称量法

直接称量即直接称取被称物体的质量, 是最简单的称量方法。将需要称量的物体如铂坩埚、瓷坩埚、烧杯及其他器皿, 有容器盛装的药品, 金属丝、金属片以及金银首饰等先上台称粗称, 调整天平零点为零, 即可上天平称量。

(二) 指定质量称样法 (固定称样法)

在分析工作中, 经常要求准确称取指定质量的试样。例如水泥厂的化验室, 为了便于计算和比较, 每次称取的生、熟料样都固定为 0.3000g。又如需要准确配制 $c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = 0.1000mol/L$ 的重铬酸钾标准溶液 1000mL, 就需要准确称取 4.904g 基准重铬酸钾。此法要求试样在空气中稳定, 操作要领如下:

在天平上准确称出容器的质量, 容器可以是小表面皿、不锈钢小簸箕、碗形容器等。然后在天平上增加欲称取质量数的砝码, 用药勺盛试样, 在容器上方轻轻振动, 使试样徐徐落入容器, 数次半开天平、进行试重, 若试样过量, 休止天平后用药勺取出部分试样, 再试重, 增减试样直至达到指定质量。称量完毕, 将试样全部无损地转移入实验容器中。

(三) 递减称样法

递减称样法又名减量法或差减法，它的核心就是前后两次称量的质量差即为取出的试样质量。操作要领如下。

选择高矮和容积合适的称量瓶洗净干燥后盛装试样。先上台秤粗称，记录粗约质量。然后用一条宽约 15mm 的纸片夹起称量瓶移至天平载物盘上，准确称量，记录读数后休止天平。左手用纸片夹取称量瓶，移至盛样一号容器上方，右手取另一小纸片夹住瓶盖、瓶身倾斜、用瓶盖敲打瓶的上口边沿使试样徐徐掉入承受容器中，待抖出的试样足量后，瓶身拿正，瓶盖继续敲打瓶口，使试样落入瓶底，盖好瓶盖，称量瓶移入天平载物盘，准确称量，记录读数。前后两次称量之差值即为取出试样的质量。若取出的试样质量比要求值大，可弃去不要或将盛样容器冲洗干净后重称。若取出的试样质量比要求值小，可再取第 2 次，一般一个样品的取样次数不得超过 3 次，以避免因称量时间过长而引入较大的误差。如此反复，可平行称取多份试样。

由于用纸片夹取称量瓶的操作不方便，称量操作中可戴上白色细纱手套操作，这样也可以避免手指的汗液影响称量结果的准确度。对于在称量过程中不易吸潮的固体样品，称量瓶可不必加盖，而在瓶中配置一把约高于瓶口的小角匙用于转移试样非常方便。

递减称量法的注意事项。

- (1) 盛样容器外壁必须干燥，两个以上的容器必须编号。
- (2) 手必须干燥，夹取称量瓶的纸片和手套必须洁净干燥。
- (3) 称量瓶从台称移入天平载物盘后，只能在手和载物盘之间移动停留，在最后一份样品称量完毕前不得放在其他任何地方，以免瓶底沾污而影响称量结果。
- (4) 转移试样必须在盛样容器上方进行，移样过程严防试样丢失，一有丢失此号样即告报废。

- (5) 称量瓶试样不可盛得太满，一般占容器高度的 $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ 为佳。

递减法和直接法比较特点是：不必像直接法那样必须调整微分标尺的零与光幕毛玻璃上的刻线重合。因试样质量是前后两次称量之差，不重合部分已在两次读数中相互抵消，丝毫不影响试样质量的准确性。但零和刻线的距离最好控制在 10 小格 ($\pm 1\text{mg}$) 之内，以避免天平零点过大，横梁不水平而引入误差。

递减称量法示例：

称取某种在空气中不易吸潮的试样 3 个，每个要求在 0.3g 左右，称量结果记录是：称量瓶、角匙、试样总重 15.9625g，取出一号试样后又称，重 15.6733g，移取二号样品后再称，重 15.3657g，再取出三号样品，再称重 15.0586g。称量毕，3 个样品的质量分别为：

一号	15.9625	二号	15.6733	三号	15.3657
	- 15.6733		- 15.3657		- 15.0586
	0.2892g		0.3076g		0.3071g

第四节 单盘分析天平和电子天平

一、单盘分析天平

单盘分析天平又称作单盘减码式天平或双刀单盘天平。具有全部机械减码装置和光学读数机构，与双盘天平比较，具有感量恒定，无不等臂性误差，称量速度快等优点，已逐步在工矿企业和科研单位中普遍使用。

（一）单盘分析天平的结构特点和性能特点。

1. 结构特点

这种天平只有一个秤盘，横梁上有两把刀，一把支点刀，一把承重刀，全部砝码和秤盘在同一悬挂系统中，这个悬挂系统作用在承重刀上。横梁的另一端装有固定质量的配重砣和阻尼器，其质量恰好与悬挂系统上的秤盘和全部砝码相平衡。空载时，天平处于平衡状态。称量时，秤盘上放置被称物体在悬挂系统中减去相同质量的砝码，即用物体的质量替代砝码的质量，使天平始终处于全载平衡状态。所以这种方法又叫作替代称量法。

2. 性能特点

（1）感量恒定。由于天平在工作中始终处于全载状态，不存在像双盘天平那种因载荷增加而使天平灵敏度降低的问题，单盘分析天平的灵敏度始终不变，即感量恒定。

（2）不存在不等臂性误差。双盘天平的支点刀到两把承重刀间的距离不可能调节到绝对相等，因此双盘天平的不等臂性客观存在，会影响称量的准确度。而单盘天平的被称物和砝码在同一臂上，所以不存在不等臂性这个问题。

（3）操作简便，称量速度快。单盘分析天平具有全部机械减码装置和“半开”机构，加减砝码时不需要反复休止开启天平，同时还附加“预称机构”，这就大大地缩短了称量时间。有的还设有“去皮”机构，可直接得出被称物品的质量。此外，这种天平的维修保养也较方便。

（二）单盘天平的结构

单盘天平由外框部分、起升部分、横梁部分、悬挂系统、光学读数装置和机械减码装置等6个部分组成。天平结构如图5-2-7所示。

1. 外框部分

由底板和框罩组成，框罩固定在底板上。底板下面安装有电源变压器、电源转换开关、停动轴、减码装置、调零装置及微读机构。停动旋钮左右两边各一个，控制同一个停动轴，左右两边都可以开启和休止天平。秤盘在中央，左右都有玻璃推门供取放被称

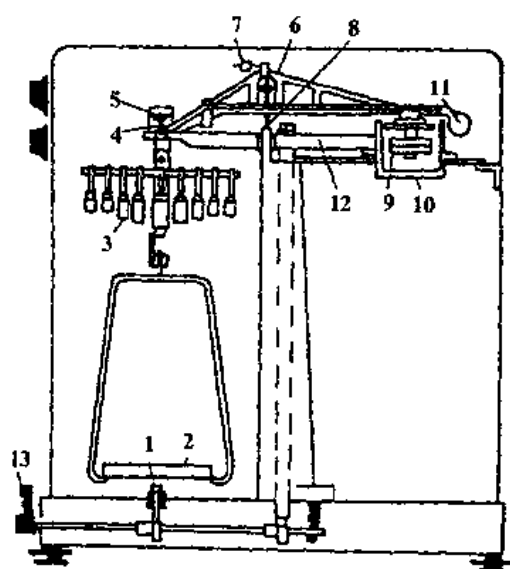


图 5-2-7 单盘分析天平

- 1—盘托；2—称盘；3—砝码；4—承重力；5—吊耳；6—感量调节螺丝；
7—平衡调节螺丝；8—支点刀；9—平衡锤；10—阻尼器；11—光学刻度标尺；
12—天平梁托架；13—升降旋钮

物用。框罩起隔气流、防尘、保持天平温度稳定的作用。天平顶盖可以向上举起而打开，上有隔开的小室及散热孔，可防止因灯泡发热引起横梁温度变化。底板下面装有 3 只脚，脚安放在减震脚套上，前面两只可以调节长短，后一只固定。水准器位于底板前面。

2. 起升部分

起升部分的作用是支撑横梁和悬挂系统，实现天平的开关动作。停动手钮向操作者方向转 90 度，天平全开，横梁可在 0 ~ 100 分度范围内自由摆动。停动手钮向后转 30 度，横梁可在一个很小（10 ~ 15 分度）的范围内摆动，这种状态称为“半开”，天平“半开”时转动减码手钮进行减码操作，天平刀子不会受到损伤。

3. 横梁部分

横梁由硬铝合金制成，支点刀和承重力由人造白宝石制成，硬度比天然玛瑙大，使用寿命也较长。横梁尾是微分标尺，微分标尺前面是配重砣，配重砣上有阻尼片。横梁上垂直方向的螺丝是感量砣，水平方向的螺丝是平衡砣，分别用于调整天平的感量和零点。

4. 悬挂系统

悬挂系统由承重板（下有承重刀垫）、砝码架、称盘组成。砝码架的槽中可放置 16 个圆柱形砝码，可组合成 99.9g 以内的任意质量。砝码为整块实心结构以保证其质量稳定。

5. 光学读数装置

光学读数装置是将微分标尺进行放大大方便读数的机构。其光路如图 5-2-8 所示。光源 1，经聚光镜 2，聚焦在 天平横梁一端的微分标尺 3 上，标尺读数放大镜 4 放大约 68 倍，再经直角棱镜 5，1 次反射，五角棱镜 6，2 次反射，最后由调零反射镜 7，微读反射镜 8，两次反射后成像于投影屏 9 上。

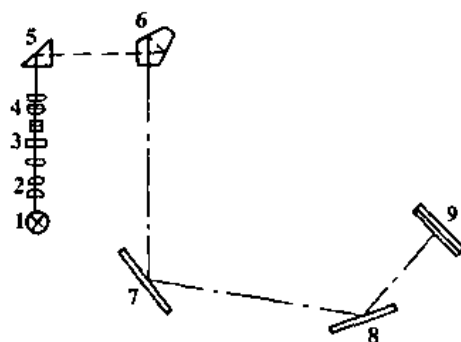


图 5-2-8 DT-100 型单盘电光天平光学系统示意图

1—光源；2—聚光镜；3—微分标尺；4—放大镜；
5—直角棱镜；6—五角棱镜；7—调零镜；8—微读镜；9—投影屏

转动调零手钮可改变调零反射镜角度，在 6 分度以内调整零点，如超过此范围，则需转动平衡砣调整。通过调零微读手钮改变微读镜的角度可以读出标尺上 1 分度的 $1/10$ 的读值（1 分度代表 1mg ， $1/10$ 即 0.1mg ），即微读轮转 0~10 分度相当于投影屏上标尺的 1 个分度。

6. 机械减码装置

由 3 个减码手钮控制 3 组不同几何形状的凸轮，凸轮转动使减码杆起落，托起砝码实现减码，同时在读数窗口示出减去的砝码质量。

（三）单盘天平的使用方法

1. 检查和调整天平

2. 检查和调整零点

调整各数及微读轮指数为零，电源转换开关向上扳，把停动手钮向操作者方向旋转 90 度，使天平全开。待天平横梁摆动停稳后，旋动调零手钮，使投影屏上微分标尺的“00”刻线位于黑双线正中位置。

3. 称量方法

在天平休止的前提下，将称量物放在秤盘中央，将停动手钮向后旋转 30 度（遇阻不可硬转），在天平半开的状态下进行减码操作，减码操作遵循由大到小逐级试验的原则，先转动十克位的大手钮（10~90g），继而转动个克位的中手钮（1~9g），最后转动百毫克位的小手钮（100~900mg），转动手钮时，当标尺上的数值由正偏移出现向负偏移时，即表示砝码加得过大，应退回一个数。

例如，称量质量为 18.4232g 的物体时，先转动大手钮，由 10 转至 20 时，投影屏微

分标尺象的负数夹入黑双线，表示该物体不足 20g，应退回到 10g，判定称量物在 10 ~ 20g 之间。同样依次转动中手钮和小手钮，待确定减码手钮放在 18.42 合适后，关闭天平，随即将停动手钮向前缓慢旋转 90 度全开天平，待微分标尺停稳后，转动微读手钮，23 刻度夹入黑双线，微读轮读数为 1.5，称量读数为 18.42315g，如图 5-2-9 所示。

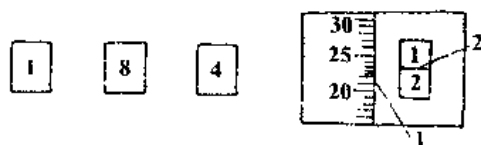


图 5-2-9 DT-100 型单盘天平读数

1—23 夹入黑双线；2—微轮读数 1.5

因为 DT-100 型单盘天平的示值变动性为微读机构 1 分度，相当于 0.1mg，即只能称至 0.0001g。虽然微读机构的读数能力是 0.05mg，但读至 0.01mg 即 0.00001g 已经没有意义，所以读数应按数字修约原则进行修约，应读成 18.4232g。

二、电子天平

电子天平是将现代电子技术应用到天平上而制成的计量仪器，它的最大特点是称量快速准确，能在瞬间显示出被称物体的质量，在快节奏的现代社会越来越显示出它的优越性。电子天平有多种规格，一般以载何大小区分，大的有几千克的，小的有几十毫克的。还有最小读数值为 0.001mg 即百万分之一克的超微量天平。

（一）结构特点

电子天平的称量原理都是电磁力平衡原理，现以 MD 系列电子天平为例作一简单说明。

将一通电线圈放入磁场中，通电线圈将产生电磁力，当磁场强度不变时，力的大小与流过线圈的电流强度成正比。如果使重物方向向下，电磁力的方向向上并与之相平衡，则通过线圈的电流与被称物体的质量成正比。电子天平结构见图 5-2-10 所示。

由图 5-2-10 可见，秤盘通过支架连杆与线圈相连，线圈置于磁场中，秤盘及被称物体的重力通过连杆支架作用于线圈上，方向向下。线圈内通以电流后，产生一个向上作用的电磁力，与秤盘重力方向相反，大小相等。位移传感器处于预定的中心位置，当秤盘上加入物体或取走物体时，重力发生变化，线圈产生位移、位移传感器检出位移信号，经调节器和放大器动作，改变线圈的电流强度直至线圈回到中心位置为止，改变的电流强度转换成数字显示出物体的质量。

（二）性能特点

(1) 电子天平支承点采用弹性簧片，没有机械天平的宝石或玛瑙易损件，没有升降

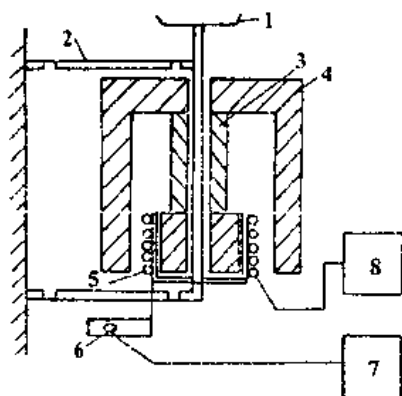


图 5-2-10 MD 系列电子天平结构示意图

1—秤盘；2—簧片；3—磁钢；4—磁回路体；5—线圈及线圈架；
6—位移传感器；7—放大器；8—电流控制电路

装置，用数字显示代替指针刻度式显示。因而使用寿命长，性能稳定，灵敏度高和操作使用极简便等特点。

(2) 采用电磁力平衡原理，不需要砝码，放上被称物体后，数秒钟即能达到平衡、显示读数，因而速度快，精密度高。

(3) 具有自动校正、超载指示、故障报警、自动去皮等功能。

(4) 具有质量电信号输出，可与打印机、计算机连接。

由于电子天平具有机械天平不可比拟的优点，所以它是质量测量工具的发展方向，在先进工业国家已被普遍采用，我国目前还处于起步阶段，已有上海、湖南等少数天平生产厂家在生产。由于它可以连接打印机、计算机，可以实现称量、记录、计算自动化，随着电子天平的普及，传统的称量方法将逐渐被淘汰，质量测量领域将会经历一场彻底的革命。

第五节 天平计量性能检定及常见故障的排除

一、天平的性能指标和砝码的允差

天平和砝码作为精密的计量器具，在出厂时都按国家规定的性能指标进行了检定，生产厂家只能保证出厂时的性能指标符合国家标准，但通过运输，使用单位重新装配调试后，是否还符合国家标准，这就要由计量管理部门进行检定。天平和砝码使用一段时间后性能肯定有一定的改变，是否还符合国家标准，也要进行检定，所以一般每使用 1 年计量管理部门都要重新进行检定。表 5-2-2 和 5-2-3 分别列出了国家规定的天平性质指标和砝码的允许误差，以供参考。

表 5-2-2 天平的性能指标^①

精度级别	示值变动性分度	分度值误差, 分度			横梁不等臂性误差分度	
		空秤和全称量之差		左盘和右盘之差	新生产, 修理后	使用中
		新生产, 修理后	使用中	新生产, 修理后, 使用中		
① ₁ 至 ① ₁₀ 级	1	空秤 ± 1 , 全称量 $\pm \frac{2}{1}$	空秤 $\pm \frac{1}{2}$, 全称量 ± 2	2	3	9

①本表引自 JJG 98—90, 中华人民共和国国家计量检定规程, 《非自动天平 (试行)》, 表中所列项目及指标系指具有阻尼器的微分标尺和数字标尺的天平。

表 5-2-3 各级砝码质量允差表^①

质量 允差, mg ($\pm$)	准确度 级别	1 级 (E1)	2 级 (E2)	3 级 (F1)	4 级 (F2)	5 级 (M1)	5 ₁ ~ 7 级
		标称质量值					
100g		0.05	0.15	0.5	1.5	5	略
50g		0.030	0.10	0.30	1.0	3	
20g		0.025	0.08	0.25	0.8	2.5	
10g		0.020	0.06	0.20	0.6	2.0	
5g		0.015	0.05	0.15	0.5	1.5	
2g		0.012	0.04	0.12	0.4	1.2	
1g		0.010	0.03	0.10	0.3	1.0	
500mg		0.008	0.025	0.08	0.25	0.8	
200mg		0.006	0.020	0.06	0.20	0.6	
100mg		0.005	0.015	0.05	0.15	0.5	
50mg		0.004	0.012	0.04	0.12	0.4	
20mg		0.003	0.010	0.03	0.10	0.3	
10mg		0.002	0.006	0.02	0.06	0.2	

①JJG99—90, 中华人民共和国国家计量检定规程, 《砝码 (试行)》。

二、天平常见故障的排除

检修天平是一项复杂而细致的工作，要求检修人员具有丰富的经验和过硬的技术，决不允许瞎碰乱动。如果天平需要大修，最好请专门人员进行修理，也可由本单位经验丰富者修理。要完全了解和掌握天平的修理技术和知识，可查阅计量出版社有关天平修理的专门书籍。天平的一般常见小故障列表介绍于表 5-2-4，5-2-5，以供使用天平者参考。

表 5-2-4 等臂双盘天平常见故障及其调修

天平故障	产生原因	修理方法
一、天平灵敏度过高或过低（即感量过小或过大）	1. 天平梁的重心过高或过低 2. 天平刀刃磨损变钝，使灵敏度降低	1. 略微调整重心螺丝的高低，调一次测一次平衡位置及感量，至合适为止 2. 此时提高重心螺丝无效，只能更换刀子
二、无刀缝（易使天平刀刃损坏及产生变动性）		调节翼子板上支放横梁的螺丝及支放吊耳的顶尖螺丝，使中刀缝为 0.3 ~ 0.25mm，边刀缝为 0.2 ~ 0.15mm
三、跳针——开启天平时指针下端向前或向后跳动	1. 中刀刀缝前后不等 2. 如果取下吊耳不跳针，安上又跳，这是吊耳前后耳折引起的	取下两边的吊耳，调节支放横梁的水平板上的螺丝，至无跳针现象，再将紧固螺丝固定
四、耳折及吊耳脱落	1. 吊耳在开启天平时左右折是翼子板上支放吊耳的顶尖靠里或靠外，使吊耳在刀刃上不能平衡 2. 前后折是两顶尖高度不合适使前后刀缝不等 3. 吊耳脱落是因操作太重或太不平衡时全开天平或严重耳折引起 4. 托盘太高	1. 少许拧松固定顶尖的螺母，左右移动顶尖（向外拆时向里移）至不折为止，再小心紧固 2. 用拨棍升高或降低顶尖螺丝 3. 调节托盘至适当位置

天平故障	产生原因	修理方法
五、带针——开启开平时指针总是先向一边偏移之后再逐渐进入正常摆动	1. 横梁不水平 2. 边刀缝不等 中刀缝小于边刀缝, 致使某一边刀刃先接触 3. 翼子板上各顶尖及支放横梁的螺丝及横梁上的各点、槽面有灰尘及脏物, 或加工粗糙 4. 某一边盘托太高, 使秤盘不能及时下降	1. 用量刀尺量两边刀到底板的高度, 调整之 2. 调节刀缝 3. 用酒精小棉棍擦各接触点, 注意勿留下棉花毛, 也可用麂皮擦 4. 加工粗糙的可以再加工或更换零件 5. 调整盘托 6. 有时是横梁两边不一样重不易消除带针
六、盘托高低不合适, 过高易使吊耳脱落及造成变动性大, 过低则不起盘托作用, 使用时秤盘不断摆动		取下秤盘, 取出托盘器, 调节下端的螺丝母, 再安上试, 直至用手轻推秤盘晃动几下后即停止摆动, 盘托微托住秤盘止
七、横梁摆动受阻: 开启天平后, 指针不摆动或摆动不灵活, 光电天平的标尺时动时不动, 或摆到某一位置突然受阻	天平活动部分和固定部分发生摩擦引起, 主要有: 1. 水平不对 2. 活动阻尼筒与固定阻尼筒之间有纸毛或摩擦 3. 吊耳与刀盒或翼子板间相碰 4. 指针微分标牌与物镜相碰 5. 盘托杆与孔壁摩擦盘托落不下去 6. 圈码和加码槽或加码杆及钩相碰, 或圈码变形导致相碰	1. 检查并调整水平, 必要时另取一水平仪放于天平底板上校验天平的水平泡 2. ①刷去内外阻尼筒的灰尘杂物; ②将内筒旋转 180°再挂上试之; ③从上部观察两阻尼筒之间的间隙, 松开固定外阻尼筒的螺丝, 移动外筒位置, 使内外筒间隙相等后紧固 3. 调动支放吊耳的顶尖 4. 移动物镜使其不相碰 5. 检查盘托是否左右放错, 修整盘托杆使其光滑易下落 6. 调整加码杆的高低长短位置, 细致纠正加码钩的位置。整复圈码
八、加码器失灵	1. 加码器指数盘互相摩擦产生连动 2. 加码杆起落失灵	1. 拧松固定螺丝, 略向外移动小指数盘, 再拧紧螺丝 2. 取下加码装置的外罩, 检查是否有螺丝松动或位置不对, 调节之, 适当上机油

天平故障	产生原因	修理方法
九、光电天平开启天平后灯泡不亮	1. 插销或灯泡接触不良 2. 灯泡坏 3. 由升降枢控制的微动开关触点长锈, 接触不良或未接触上	1. 检查插头、小变压器接头、灯座 2. 更换灯泡 3. 卸下天平梁、挂码等活动零件横放天平 (注意垫好, 勿压坏玻璃框) 用砂纸打磨接触点, 或弯曲接触片使其位置合适
十、光幕上光线暗淡或有黑影缺陷	1. 光源与聚光管不在一条直线上 2. 第一、二反射镜位置不对	1. 使灯常亮 (便于调节) 取下灯光罩, 调整灯座位置使小灯泡射出最亮光, 再插上聚光管, 调整聚光管前后位置, 使 40mm 处成一圆形光最亮为止 (此为精细调整, 一般也可按前面安装天平中介绍的方法调) 2. 调动第一反射镜角度使光充满窗
十一、标尺刻度模糊无标尺或标尺偏上偏下或倾斜	1. 物镜焦距不对 2. 第一、二反射镜角度不对 3. 标尺不在光路上 4. 跳针引起开启天平时标尺模糊	1. 拧松物镜固定螺丝, 把物镜筒推前, 再渐渐向后推动至标尺清晰为止, 拧紧固定螺丝 2. 拧动第一反射镜的调节钮 3. 如横梁安装合适, 此时只能将紧固标尺的小螺丝小心拧松调动微分标尺的上下位置至有标尺为止 4. 调跳针
十二、变动性大检定变动性超出允许误差 (1 分度), 或在称量前后零点变动超过 1 分度	1. 外因引起的变动性包括: 天平桌不稳、天平受震动、阳光、暖气等使室内温度改变, 开关过猛, 称过冷、过热的物体等 2. 刀垫不平或光洁度不够, 刀刃不平或有严重崩缺 3. 刀刃或刀垫上灰尘过多 4. 横梁上部件松动, 如重心砣、感量砣、指针、微分标牌、刀盒螺丝等松动 5. 安装不符合要求, 如上述的刀缝不合适, 跳针、耳折、带针、盘托过高均可引起, 三刀刃不平行也引起变动性 6. 阻尼筒间有脏物, 阻尼筒四周间隙不一样大 7. 立柱不正, 刀垫安装不水平, 立柱松动, 翼子板松动	1. 采取相应措施消除 2. 更换新刀 3. 可用软毛刷刷去, 用麂皮或酒精棉轻擦刀垫和刀刃 4. 小心紧固螺丝, 在紧刀盒螺丝时一定要对称用力紧同样程度 (一般人不要动) 5. 修理安装上的毛病 6. 清洁阻尼筒并调整位置 7. 检查立柱及刀垫, 调整紧固翼子板的螺丝

表 5-2-5

单盘天平常见故障及其调修

天平故障	产生原因	修理方法
一、光学读数系统 1. “半开”或“全开”天平时灯不亮 2. 光不满窗(半明半暗) 投影屏上有彩条 3. 标尺刻度模糊甚至无标尺线 4. 标尺短线露出夹线长度不在 2mm 范围内 5. 刻度倾斜(移动轨迹相同) 6. 投影屏上有污痕, (1) 污痕不随标尺移动; (2) 随标尺移动	微动开关触点与开关凸轮位置不合适 光源灯光与聚光管光轴不重合 聚光管位置不当 物镜位置不对 棱镜折射角度不对 (1) 密封玻璃或零调、微读镜上有脏物; (2) 标尺上有脏物	1. 打开天平后活板, 松开开关固定板调整钉, 前后调整, 如转动停动手钮费力应向后调 2. 松开光源灯调整螺母, 慢慢转动或上下前后移动光源灯, 至光满窗时紧固 松开聚光管固定钉, 调整其位置, 紧固 3. 松开物镜固定钉, 转动调焦手钮使刻线清晰, 紧固 4. 稍松开棱镜架下部固定钉, 调整棱镜架位置至夹线合适, 紧固 5. 松开棱镜上面的固定钉, 稍转动直角棱镜座至合适。紧固 6. 用沾有酒精或乙醚的棉棍擦去光学部件上的脏物
二、标尺歪斜(移动轨迹不同)	标尺安装歪斜	调整横梁后端标尺的两个调整钉(松一个, 紧一个, 勿用力过大)
三、天平开启瞬间标尺先向上移后向下移(喘气)	天平关闭状态时, 停动凸轮未在最高点	将减码手钮转至 99.9g 或用原塑料包装固定砝码, 也可取下砝码架, 向后放倒天平, 打开底板罩, 调整停动凸轮至关闭天平时最高点对准滚轮
四、1. 关闭天平时标尺不指零(超过 $\pm 3 \sim 5$ 分度) 2. 关闭天平时, 标尺清晰, 开启天平时不清晰	1. 横梁安装不水平 2. 标尺面与刀刃线不垂直, 支点刀缝不均匀	1. 调整支放横梁的 3 个支力销的高低, 同时保持中刀缝为开启天平时, 标尺移动 5~7 分度, 边刀缝不大于中刀缝且刀缝均匀 2. 垫标尺座 调整支点刀缝使其均匀
五、开启天平标尺向相反方向移, 超过 10 个分度(带针)	主要是支销或玛瑙支承有脏物 托盘压力太大	用酒精或乙醚擦去脏物 调整托盘弹簧的压力

天平故障	产生原因	修理方法
六、微读轮两端 0 或 10 旋不到刻线位置 微读轮旋不动	微读手钮用力过大, 撞击定位销使其原位置发生变化 微读轮圆柱销掉入工艺孔缺口	向相反方向旋微读手钮使其撞击另一定位销, 恢复原位 打开底板罩, 将定位销从工艺孔缺口中提出, 复位, 拧紧定位套螺丝
七、秤盘晃, 标尺停不下来	1. 吊耳重心未落在承重刀刃上 (耳折) 2. 托盘压力不够或力的方向不垂直	调整承重板两支销位置, 微小耳折可调吊耳十字头支承钉, 向哪边折降哪边支承钉或升另一边支承钉
八、悬挂系统 1. 砝码架歪斜 2. 砝码架晃动 (1) 前后晃; (2) 左右晃 3. 砝码落槽时滚动	1. (1) 耳折; (2) 承重刀缝不均匀 2. 砝码托位置没对准砝码中线	1. 水平歪斜调整吊耳卡箍及支承钉, 垂直歪斜调整挂勾 2. (1) 按“七”、“耳折”调整; (2) 调整承重板支销高低 3. 用叉式扳手矫正减码托位置
九、机码减码机构 1. 带轮 旋动一个减码轮另两个数字也跟着变 2. 数字轮与减码情况不对应	1. 减码手轮端面摩擦减码凸轮组间无间隙 2. 数字轮位置不对 伞齿轮顶丝松动, 传动齿轮未咬合	1. 松开紧固手轮的螺丝, 调整间隙, 调出凸轮组间隙约 0.2~0.3mm 调整时不可将凸轮组轴抽出 2. 松开数字轮顶丝, 调整位置 调整伞齿轮与复合齿轮咬合间隙
十、标尺不能在 0~100 分度内自由移动	1. 阻尼片与阻尼筒擦靠 2. 砝码托、砝码架、砝码之间互相擦靠或其他部位擦靠	从顶部观察阻尼片与阻尼筒间隙 1. 如不均匀, 松开阻尼筒固定螺钉, 移动阻尼筒使间隙均匀, 紧固 2. 调整位置, 消除擦靠
十一、天平灵敏度过高或过低		调整重心铰, 测定感量至合适, 注意两个半圆铰要互相拧紧

天平故障	产生原因	修理方法
十二、变动性大零点向一方向 漂移	1. 刀子松动, 零部件松动 2. 横梁刀子、刀垫、支销、阻尼片等部位有灰尘、纤维等 3. 起升机构松动, 定位不准, 即横梁起落位置不重视环境因素影响 温度太低或操作时灯常亮	1. 取下横梁, 一手拿住配重砣用手指轻敲横梁, 找出松动部位, 紧固 2. 用绸布沾少量酒精或乙醚擦净 3. 查找松动部分, 紧固定位钉 (同双盘天平) 室温应在 18℃ 以上, 操作时应将电源转换开关向上, 不使灯常亮

第三章 化工分析技术

第一节 重量分析法

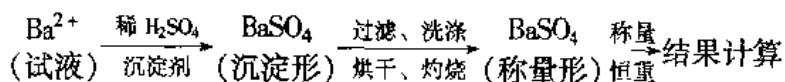
一、概述

重量分析常是将被测组分与其它组分分离后，用称量物质质量的方法，求得被测组分的含量，故又称为称量分析法。根据分离方法的不同，重量分析常用的是沉淀法和气化法。

(一) 重量分析法的分类和特点

1. 沉淀法

此法是利用沉淀反应使被测组分生成难溶化合物沉淀，然后，经一系列操作步骤，使难溶化合物由沉淀形变为称量形，最后根据称量形的质量，求出被测组分的含量。例如，测定 Ba^{2+} 含量时，在试液中加入稀 H_2SO_4 ，生成 BaSO_4 沉淀，经过滤、洗涤、烘干、灼烧、恒重等步骤，使含有水分、杂质的 BaSO_4 沉淀变为组成恒定的 BaSO_4 ，然后，根据称量 BaSO_4 的质量，计算试样中 Ba^{2+} 的含量。其测定步骤可简化为：



2. 气化法

此法是利用加热或其它方法使被测组分从试样中气化逸出，然后根据气体逸出前后试样质量之差，求出被测组分的含量。例如， $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的测定，就是在 $120 \sim 125^\circ\text{C}$ 下加热，使其结晶水失去，根据加热前后试样质量之差，求得结晶水的含量。有时还可将逸出的被测组分，用某一吸收剂吸收，根据吸收前后吸收剂质量之差，求得被测组分的含量。例如，试样中的碳酸盐经分解逸出 CO_2 被碱石棉所吸收，根据吸收前后，碱石棉质量之差，可求得试样中碳酸盐的含量。

此外，重量分析中还有电解法和萃取法。但最重要的是沉淀法。

重量分析是用直接称量的方法而不需基准物作比较，所以可获得较准确的分析结果。因此只要分析方法可靠，细心操作；通常可得到相对误差为 $0.1 \sim 0.2\%$ 的准确度。

但重量分析操作较繁，费时较长，也不适于微量组分的测定。然而，利用重量分析的沉淀理论和操作技术来分离和富集微量组分仍有实际价值。

(二) 重量分析对沉淀的要求

为了保证分析结果的准确度和便于操作，在重量分析中，对沉淀形和称量形都有一定的要求。

1. 对沉淀形的要求

- (1) 沉淀的溶解度越小越好，才能保证沉淀分离完全。
- (2) 沉淀的纯度要高，才能获得准确的结果。
- (3) 沉淀要易于过滤和洗涤，才便于操作，提高分析速度。

2. 对称量形的要求

- (1) 称量形的化学组成要固定，才能进行结果计算。
- (2) 称量形的性质要稳定（如不与 H_2O 、 CO_2 等作用）才能保证结果的准确度。
- (3) 称量形的分子量要大，才能减少称量误差，提高分析的准确度。

为了满足对沉淀形和称量形的要求，在重量分析中，还应注意沉淀剂的选择。

3. 沉淀剂的选择

选择沉淀剂时，应从以下几方面考虑：

(1) 选择生成沉淀溶解度小的沉淀剂。例如， Ba^{2+} 可生成 $BaCO_3$ 、 BaC_2O_4 、 $BaCrO_4$ 和 $BaSO_4$ 等沉淀，其中以 $BaSO_4$ 的溶解度最小，显然，选用稀 H_2SO_4 为沉淀剂最好。

(2) 选用易挥发的沉淀剂。以便在烘干或灼烧时，除去过量的沉淀剂。如 Fe^{3+} 生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀，选用氨水而不用 $NaOH$ 作沉淀剂。

(3) 沉淀剂的溶解度要大。以便在洗涤时将过量的沉淀剂洗去。如果 Ba^{2+} 沉淀 SO_4^{2-} 时，用 $BaCl_2$ 而不用 $Ba(NO_3)_2$ 为沉淀剂，因为在 $20^\circ C$ 时， $BaCl_2$ 和 $Ba(NO_3)_2$ 在每 100g 水中的溶解量分别为 69.1g 和 9.1g。

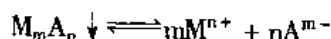
(4) 沉淀剂应具有较高的选择性。即沉淀剂只与欲测组分生成沉淀，而不与试液中其它离子作用。例如，在测 Ni^{2+} 时，常用丁二酮肟而不用 H_2S 做沉淀剂，因 H_2S 能与许多阳离子作用，可见丁二酮肟比 H_2S 的选择性高，故目前有机沉淀剂广泛被应用。

二、沉淀的溶解度及其影响因素

(一) 溶解度和溶度积的换算

利用沉淀反应进行重量分析时，沉淀的溶解度越小越好，以便使沉淀作用完全。而沉淀溶解度的大小，可从它的溶度积换算面得。

对于一般类型沉淀 $M_m A_n$ 来说，则其溶解度 S 和溶度积 $K_{sp}(M_m A_n)$ 的换算关系可推导如下：



$$\begin{aligned}
 K_{sp}(M_m A_n) &= [M^{n+}]^m \times [A^{m-}]^n \\
 &= [mS]^m \times [nS]^n \\
 &= m^m \times n^n \times S^{m+n}
 \end{aligned}$$

所以

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}(M_m A_n)}{m^m \cdot n^n}}$$

例1 在20℃时, AgCl的溶解度为 1.9×10^{-3} g/L, 求 AgCl 的 $K_{sp}(\text{AgCl})$ (已知 $M_{\text{AgCl}} = 143.3 \text{ g/mol}$)。

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = \left[\frac{1.9 \times 10^{-3}}{143.3} \right]^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

例2 在25℃时, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$, 求 Ag_2CrO_4 的溶解度 S 。

$$\begin{aligned}
 S &= \sqrt[2+1]{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{2^2 \times 1}} = \sqrt[3]{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{4}} \\
 &= 7.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

可见, 由难溶化合物的 K_{sp} 可求出它的溶解度, 反之亦然。

(二) 影响沉淀溶解度的因素

各种难溶化合物的溶解度是不同的, 这是由于沉淀的本性所决定的。但是, 同一难溶物质在不同的外界条件下, 其溶解度也有差别, 下面就讨论影响沉淀溶解度的各种因素。

1. 同离子效应

当沉淀反应达到平衡后, 又向溶液中加入过量的沉淀剂, 使组成沉淀的离子浓度增加, 以减少沉淀溶解度的效应, 就称为同离子效应。

例如, 在25℃时, BaSO_4 在200mL水中溶解损失量可计算如下: 设 BaSO_4 的溶解度为 S 。

$$\begin{aligned}
 S &= [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_{sp}(\text{BaSO}_4)} \\
 &= \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

则在200mL水中的溶解损失量为:

$$1.05 \times 10^{-5} \times 233.4 \times \frac{200}{1000} = 0.0005 \text{ g} = 0.5 \text{ mg}$$

显然, 此量已超过分析天平称量的允许误差, 达不到定量分析的要求。但是如果加入过量的 H_2SO_4 , 使溶液中 SO_4^{2-} 的浓度增加至 0.01 mol/L , 假设溶液的总体积仍为200mL, 这时 BaSO_4 的溶解度为:

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{sp}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

溶解损失量为:

$$1.1 \times 10^{-8} \times 233.4 \times \frac{200}{1000} = 5 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.0005 \text{ mg}$$

此量远小于一般分析天平的允许称量误差，可认为 Ba^{2+} 已沉淀完全。

由上可见，在重量分析中，常加入过量的沉淀剂，借同离子效应来降低沉淀的溶解度，以使沉淀完全。沉淀剂过量多少，应视沉淀剂性质而定。若是不易挥发沉淀剂，应过量少些，如过量 20~30%；易挥发的沉淀剂，则可过量多些，如过量 50~100%。

应该注意，沉淀剂不是越多越好，因为过多的沉淀剂可能会引起盐效应或络合效应，反使沉淀的溶解度增加。

2. 盐效应

沉淀的溶解度随易溶强电解质浓度的增加，而比同温度下在纯水中溶解度增大的现象，称为盐效应。例如在 KNO_3 的存在下， PbSO_4 的溶解度比在纯水中大。又如 PbSO_4 在不同浓度 Na_2SO_4 溶液中的溶解度见表 5-3-1。

表 5-3-1 PbSO_4 在不同浓度 Na_2SO_4 溶液中的溶解度

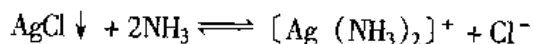
Na_2SO_4 , mol/L	0	0.001	0.01	0.02	0.04	0.100	0.200
PbSO_4 溶解度 m mol/L	0.15	0.024	0.016	0.014	0.013	0.016	0.023

由上表可知，当 Na_2SO_4 浓度增至 0.04mol/L 时，同离子效应起主要作用；当 Na_2SO_4 浓度大于 0.04mol/L，则盐效应加强，它超过了同离子效应的影响，故 PbSO_4 的溶解度反而增加，这就说明沉淀剂并非越多越好。

产生盐效应的原因是在溶液中加入易溶的强电解质后，由于离子间力的影响，使得 Pb^{2+} 和 SO_4^{2-} 运动困难，它们与 PbSO_4 结晶表面碰撞次数减少，造成了溶解过程超过了它们从溶液中析出沉淀的过程，于是 PbSO_4 溶解度增大。

3. 络合效应

在溶液中如有络合剂，它与生成沉淀的离子形成络合物，而使沉淀的溶解度增大，甚至不生成沉淀，这种现象称为络合效应。例如， Cl^- 与 Ag^+ 作用生成 AgCl 沉淀时，若溶液中含有少量的 NH_3 ，则：



此时 AgCl 的溶解度比在纯水中的溶解度大。若氨水的浓度足够大，则不能生成 AgCl 沉淀。又如，用 Cl^- 沉淀 Ag^+ 时，当 HCl 的浓度为 0.01mol/L 时， AgCl 的溶解度比在纯水中的溶解度小，这时同离子效应起主要作用。当 Cl^- 浓度增至 0.5mol/L，由于生成 AgCl_2^- 络离子，则 AgCl 的溶解度大于纯水中的溶解度，这时络合效应是主要的。因此用 Cl^- 沉淀 Ag^+ 时，应严格控制沉淀剂 Cl^- 的用量。

4. 酸效应

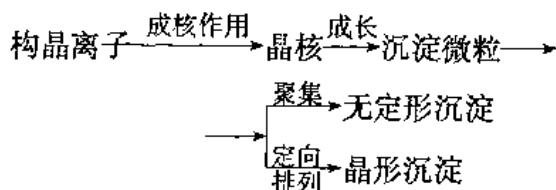
溶液的酸度对沉淀溶解度的影响称为酸效应。若沉淀为强酸盐（如 BaSO_4 、 AgCl 等），则溶液的酸度对沉淀溶解度的影响不大；若沉淀为弱酸盐或多元酸盐，则酸度对沉淀溶解度的影响就大。这是由于 H^+ 与组成沉淀的阴离子结合，降低了阴离子的浓

从沉淀的外形看,晶形沉淀内部排列规则、结构紧密,故沉淀体积小,易沉降。无定形沉淀疏松、沉淀颗粒的排列不规则,并含有若干量的水分子,所以整个体积庞大,不易沉降。

在生成沉淀时,究竟属哪种类型?这主要由沉淀物的本性所决定,但与沉淀进行的条件也有密切的关系。因此了解沉淀的形成过程和沉淀条件对颗粒大小的影响是很有必要的。

(二) 沉淀的形成过程

沉淀的形成,一般经历如下的过程:



在试液中加入沉淀剂时,当形成沉淀的离子浓度的乘积超过该沉淀的溶度积时,离子间相互碰撞而构成微小的晶核后,溶液中的构晶离子由于热运动而向晶核表面扩散,并沉积在晶核上,晶核就逐渐成长为沉淀微粒。这种由离子聚集成晶核进而积集成沉淀微粒的速度称聚集速度。在聚集的同时,构晶离子在静电引力的作用下,按一定规则排列于晶格结点上,这种定向排列的速度称为定向速度。当聚集速度大于定向速度时,离子来不及进行晶格排列,此时就得到无定形的沉淀。当定向速度大于聚集速度时,则得到晶形沉淀。

聚集速度(又称形成沉淀的初始速度)与溶液的相对过饱和度成正比。其经验式为:

$$v = K \times \frac{Q-S}{S} \quad (5-3-1)$$

式中 v ——形成沉淀的初始速度(聚集速度);

Q ——加入沉淀剂的瞬间,生成沉淀物质的浓度;

S ——沉淀的溶解度;

$Q-S$ ——沉淀物的过饱和度;

$\frac{Q-S}{S}$ ——相对过饱和度;

K ——比例常数。

K 值与沉淀的性质、温度、介质等因素有关。由上式可知,当沉淀的溶解度 S 大,而瞬间生成沉淀物质的浓度 Q 不太大,这时相对过饱和度就小,则 v 也小,就可获得晶形沉淀。反之,当 S 很小, Q 值很大,则形成无定形沉淀,甚至成胶体。可见(5-3-1)式对选择沉淀条件具有一定的指导意义。

定向速度与沉淀物质的本性有关。一般极性较强的盐类,如 BaSO_4 、 MgNH_4PO_4 、 CaC_2O_4 等定向速度较大,易生成晶形沉淀。金属离子的氢氧化物,如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Al

(OH)₃ 等, 结合的 OH⁻ 愈多, 定向排列愈难, 定向速度愈小, 且它们的溶解度很小, 聚集速度就大, 因而就易生成无定形沉淀, 或是生成胶状沉淀。二价金属离子 (Mg²⁺、Zn²⁺ 等) 氢氧化物含 OH⁻ 较少, 若沉淀条件适当, 可能形成晶形沉淀。例如, 在稀、热的溶液中沉淀 Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ 经放置后, 可能得到晶形沉淀。可见, 沉淀的类型不仅取决于沉淀的本性, 也与沉淀时的条件有关。

(三) 沉淀条件的选择

1. 晶形沉淀的条件

根据 (5-3-1) 式可知, 当 Q 值小, S 值大时, 相对过饱和度 $Q - S/S$ 就小, 聚集速度 v 则小, 就有利于晶形沉淀的生成因此晶形沉淀的条件是:

- (1) 在适当稀的溶液中进行沉淀, 才能使 Q 小。
- (2) 在热溶液中进行沉淀, 才能使 S 略有增加。同时, 温度升高, 吸附杂质的能力减小。为防止热溶液中沉淀溶解度增加所造成的溶解损失, 沉淀完毕后, 经冷却再行过滤和洗涤。
- (3) 在不断搅拌下, 慢慢地滴加沉淀剂, 以防局部过浓现象, 方能使 Q 值变小。
- (4) 沉淀作用完毕后, 应放置一段时间, 使小晶粒溶解, 大晶粒变大, 以获得完整、纯净的晶形沉淀。这个过程称陈化。产生此现象的原因是: 因为小晶粒的溶解度比大晶粒大, 因此, 在同一溶液中, 对大晶粒为饱和溶液时, 对小晶粒则为未饱和, 小晶粒就要溶解, 此时对大晶粒则成过饱和, 于是溶液中的构晶离子就沉积在大晶粒上, 随着这一过程的不断进行, 小晶粒就不断溶解, 大晶粒不断长大, 直至小晶粒全部溶解为止。在小晶粒溶解过程中, 原吸附或包藏在沉淀中的杂质, 将进入溶液, 因而提高了沉淀的纯度。

2. 无定形沉淀的条件

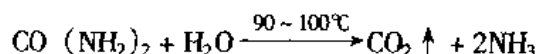
当无定形沉淀的溶解度很小时, 就很难通过减小 $Q - S/S$ 来改变沉淀的物理性质, 因此, 它沉淀的条件应为:

- (1) 在较浓的溶液中进行。沉淀剂加入速度可适当快些, 因浓度大, 离子的水化程度小, 得到的沉淀含水量少体积也较小, 结构紧密, 易于凝聚。但溶液浓度较大, 被吸附的杂质增加, 故在沉淀反应完毕后, 需加热水稀释、搅拌, 使部分吸附的杂质转入溶液。
- (2) 在热溶液中进行。以防胶体生成, 减少杂质吸附, 又使沉淀紧密。
- (3) 溶液中加入适当的强电解质, 可防止胶体生成。但加入的电解质应是可挥发的盐类 (如铵盐)。
- (4) 不陈化。因无定形沉淀放置后, 将失去水分而聚集得更加紧密, 不易洗去已吸附的杂质, 故在沉淀完毕后, 应趁热过滤。

3. 均匀沉淀法

例如, 用 (NH₄)₂C₂O₄ 沉淀 Ca²⁺ 时, 先将溶液酸化, 使 C₂O₄²⁻ 主要以 HC₂O₄⁻ 或 H₂C₂O₄ 形式存在, 这时不生成 CaC₂O₄ 沉淀。但加入尿素 (CO(NH₂)₂) 加热煮沸时,

尿素逐渐水解：



生成的 NH_3 逐渐中和溶液中的 H^+ ，使 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度逐渐增加，以致超过草酸钙的溶度积值，这时就缓慢地析出 CaC_2O_4 晶形沉淀。

这种通过化学反应，使沉淀剂从溶液中缓慢而均匀地产生出来，使沉淀从溶液中缓慢而均匀地析出的方法，称为均匀沉淀法。此法可避免局部过浓现象，获得颗粒较大，杂质较少，易于过滤和洗涤的晶形沉淀。

四、沉淀的纯度

为了提高重量分析的准确度，人们总希望得到纯净的沉淀，这就应该了解影响沉淀纯度的因素及提高沉淀纯度的方法。

(一) 影响沉淀纯度的因素

1. 共沉淀

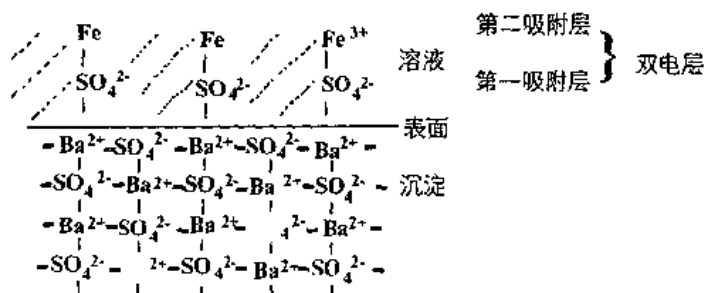
在沉淀过程中，某些可溶性杂质伴随沉淀的生成而一起析出现象，称为共沉淀。例如，用稀 H_2SO_4 沉淀 Ba^{2+} 时，若试液中有 Fe^{3+} ，则由于共沉淀，在 BaSO_4 沉淀中常含有 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，因而，灼烧后的 BaSO_4 略带棕色（即 Fe_2O_3 的颜色），可见共沉淀使纯白色的 BaSO_4 被玷污。产生共沉淀的原因有：

(1) 表面吸附。

是在沉淀的表面上吸附了杂质。这是由于沉淀表面上的离子电荷没有完全被平衡，溶液中带相反电荷的离子就被吸引到沉淀表面上。然而，沉淀表面吸附离子具有选择性，凡与被沉淀的离子相同、大小相似、电荷相等的离子，或能与被沉淀的离子生成难离解物质的离子优先被吸附。例如，加过量的稀 H_2SO_4 于含有 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 离子的试液中，则生成 BaSO_4 沉淀的同时，由于 BaSO_4 沉淀表面离子 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 的静电引力未被平衡，尤其是棱角上的离子更为显著，于是在沉淀表面因静电引力而吸附溶液中带相反电荷的离子。在沉淀剂稀 H_2SO_4 过量的情况下，沉淀表面上的 Ba^{2+} 先吸附溶液中的 SO_4^{2-} 形成第一吸附层（如图 5-3-1 所示），结果使 BaSO_4 沉淀表面带负电荷，由于静电引力，第一吸附层中的 SO_4^{2-} 又吸引了溶液中的 Fe^{3+} 形成第二吸附层，第一、二层吸附层就构成了双电层。这样在 BaSO_4 沉淀表面就吸附了硫酸铁分子而被共沉淀下来，造成沉淀的不纯。

若溶液中还含有 NO_3^- 、 Cl^- ，则在加入稀 H_2SO_4 不足时， BaSO_4 沉淀后，在其表面先是吸附 Ba^{2+} 而带正电，然后再吸附 NO_3^- ，而不易吸附 Cl^- ，因 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的溶解度比 BaCl_2 小。

另外，沉淀的总表面积愈大，杂质离子的浓度愈浓，沉淀表面吸附杂质的量就愈多。但溶液的温度愈高，吸附杂质的量愈少，因为吸附作用是放热过程。

图 5-3-1 BaSO_4 晶体表面吸附过程示意图

(2) 吸留。

在沉淀过程中,当沉淀剂浓度较大,加入速度较快时,沉淀迅速生成,被吸附的杂质离子还来不及离开沉淀表面,就陷入沉淀的内部,造成沉淀的不纯,这种现象称为吸留或包藏。

(3) 混晶。

如果杂质离子和构晶离子具有相同的电子层结构,相近的离子半径,且形成的晶体结构也相同,它们就可生成混晶。如 BaSO_4 和 PbSO_4 , AgCl 和 AgBr , $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等。另有一些物质如立方体的 NaCl 和四方体的 Ag_2CrO_4 晶体结构不同,也可生成异形混晶。将混晶沉淀与溶液一起放置时,杂质离子将逐渐除去,将晶形完整些,沉淀纯净些。

共沉淀可使杂质带入沉淀中,给分析带来不利因素,但利用共沉淀可富集分离溶液中的微量组分,这又是有利因素。

2. 后沉淀

当沉淀与溶液一起放置一段时间后,溶液中的杂质离子也可能在沉淀上慢慢析出的现象,称为后沉淀。例如,在 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子的酸性溶液中,通入 H_2S ,先生成 CuS 沉淀,若将其沉淀与溶液长时间放置,则由于 CuS 表面吸附了溶液中的 S^{2-} ,使 CuS 表面的 S^{2-} 浓度增加,致使 $[\text{S}^{2-}] \times [\text{Zn}^{2+}] > K_{\text{sp}}(\text{ZnS})$,于是在 CuS 的表面上就析出 ZnS 沉淀。因此,某些沉淀陈化的时间不宜过长。以防后沉淀的发生。

(二) 提高沉淀纯度的方法

由于共沉淀和后沉淀而引起沉淀的不纯,是造成重量分析误差的主要原因,为此,应采取下列方法来提高沉淀的纯度。

1. 选择合适的分析程序

例如,要测定试样中少量的组分,就不应先沉淀主要的组分,因为大量组分一沉淀,少量组分随之共沉淀,而引起分析误差。

2. 除去易吸附的杂质离子

方法有二:一是将易被吸附的杂质离子分离掉;二是改变杂质离子的存在形式。例

如, 沉淀 BaSO_4 时, 将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 或用掩蔽剂将它掩蔽, 即可避免或减少 Fe^{3+} 的共沉淀。

3. 选用合适的沉淀条件

沉淀的吸附作用与溶液中杂质离子的浓度和沉淀条件等有关。因此, 要得到纯净的沉淀, 不仅要设法除去杂质离子, 还应根据沉淀类型的不同, 采取合适的沉淀条件, 以减少沉淀吸附的发生。

4. 选用合适的洗涤剂

吸附作用是种可逆过程。所以洗涤可以使吸附在沉淀表面上的杂质进入洗涤液中, 从而提高了沉淀的纯度, 显然, 选用的洗涤剂应是易除去的物质。例如, BaSO_4 沉淀吸附了杂质 Na_2SO_4 , 形成 $\text{BaSO}_4 \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot 2\text{Na}^+$, 当用稀 H_2SO_4 反复洗涤时, 被吸附的 Na^+ , 可被 H^+ 所置换而成为 $\text{BaSO}_4 \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot 2\text{H}^+$, 在灼烧 BaSO_4 过程中, 被吸附的 H_2SO_4 就分解除去。

5. 再沉淀

将沉淀过滤、洗涤后, 重新溶解, 再沉淀一次, 这种操作称为再沉淀。再沉淀时, 由于杂质重新进入溶液, 使其浓度大大降低, 共沉淀或后沉淀现象必然减少。

6. 选用合适的沉淀剂

如选用有机沉淀剂, 常可减少共沉淀现象。

五、有机沉淀剂

(一) 有机沉淀剂的特点

1. 选择性高

在一定的反应条件下, 有机沉淀剂往往只与少数或个别离子发生沉淀反应。

2. 沉淀的溶解度小

因有机沉淀的憎水性强, 故在水溶液中的溶解度小, 有利于沉淀完全。

3. 沉淀吸附杂质少

因沉淀表面不带电荷, 故吸附杂质的能力小, 沉淀易纯净。

4. 沉淀的分子量大

使被测组分在称量形中所占的百分比小, 可减少称量误差, 提高分析结果的准确度。

5. 沉淀的组成恒定

这种沉淀在烘干后即可称量, 操作简便, 可提高分析速度。

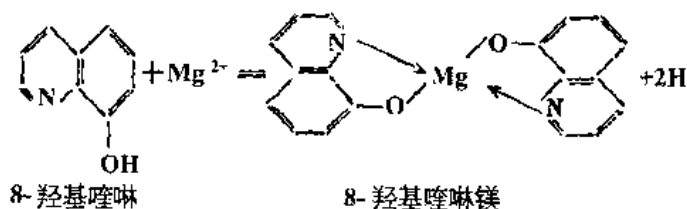
但是, 有机沉淀剂也有不足之处。例如, 它在水中的溶解度一般较小, 有待改进。

(二) 有机沉淀剂的分类和应用

有机沉淀剂可分为生成螯合物和离子缔合物两种类型的沉淀剂。

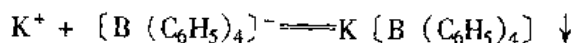
1. 生成螯合物的沉淀剂

所谓螯合物是具有环状结构的络合物。能生成螯合物沉淀的有机沉淀剂具有酸性官能团（如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $=\text{NOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等）和碱性官能团（如 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 等）。酸性官能团中的 H^+ 可被金属离子置换；而碱性官能团中具有未被共用的电子对，可与金属离子形成配位键而络合。例如，8-羟基喹啉与 Mg^{2+} 离子作用生成难溶于水的8-羟基喹啉镁。反应如下：



2. 生成缔合物的沉淀剂

阴、阳离子以静电引力相结合而形成的化合物，称为缔合物。例如四苯硼酸钠在水中可电离成四苯硼酸根阴离子，它与溶液中被测的 K^+ 离子作用生成溶解度很小的四苯硼酸钾缔合物沉淀。反应式如下：



此沉淀组成恒定，沉淀经过过滤、洗涤、烘干后即可直接称量，所以 $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 是 K^+ 的较好沉淀剂。

六、沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧

重量分析中，使沉淀完全、纯净、易于分离固然重要，然而在沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧等步骤操作不当，同样影响分析结果的准确度。下面就这些问题作一概述。

(一) 沉淀的过滤

过滤是将沉淀与母液分离。常用滤纸或微孔玻璃坩埚来过滤。

1. 滤纸

分为定性滤纸和定量滤纸。前者灰分多，只用于定性分析过滤用，后者经盐酸和氢氟酸处理，灼烧后灰分很少（不超过 0.1mg ），故常称为无灰滤纸，适于定量分析过滤用。它分为快、中、慢三种滤速，在包装盒上分别有蓝、白、红带表示。根据沉淀类型，选用不同的滤纸。如无定形沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等，应选用疏松的快速滤纸，以防过滤太慢；粗粒的晶体沉淀，如 MgNH_4PO_4 、 CaC_2O_4 等，应选用较紧密的中速滤纸；细粒的晶形沉淀，如 BaSO_4 ，则应用最紧密的慢速滤纸，以防沉淀穿过滤纸。

选用滤纸的大小，应根据沉淀量的多少而定。过滤时，将滤纸放在漏斗中，并低于漏斗口的 $0.5 \sim 1\text{cm}$ ，沉淀不应超过滤纸圆锥高度的 $1/2$ ，否则洗涤沉淀时将造成困难。

2. 漏斗

有长短颈之分。重量分析中应用长颈漏斗，颈长为 $15 \sim 20\text{cm}$ ，漏斗锥形顶角应为

60°, 颈的直径一般为 3~5mm, 过滤时, 滤纸紧贴漏斗, 这样可使漏斗颈内充满液柱, 加快过滤速度, 漏斗颈的出口处磨成 45°, 并与盛滤液的烧杯壁相接触, 以防有用的滤液溅失。

为提高过滤速度防止沉淀过早堵塞滤纸孔隙常采用倾泻法过滤, 即先将沉淀上部澄清液沿玻璃棒倒入漏斗中, 而最后把沉淀转移到漏斗中过滤的方法。

3. 微孔玻璃坩埚

用烘干法称量沉淀时, 一般选用微孔玻璃坩埚 (又称玻璃砂芯坩埚), 将此滤器套在具有橡皮垫圈或有孔塞的抽滤瓶上, 接上抽气装置, 减压过滤。

按孔径的大小, 玻璃砂芯坩埚可分为 1~6 号的各种规格。1、2 号孔径较大, 重量法中一般不用, 3 号用于粗晶形和无定形沉淀的过滤, 4~5 号过滤细晶沉淀, 号数再大的, 孔径太小, 滤速太慢, 重量分析中不用。

这种滤器在使用之前, 应用强酸 (HCl 或 HNO₃) 处理, 再用水洗净, 并烘干, 其温度与烘干沉淀的温度相同, 然后置于干燥器内冷至室温约 30min, 准确称量, 直至两次质量之差不超过 0.2mg, 即为恒重, 才可用它进行过滤。

(二) 沉淀的洗涤

洗涤沉淀是为了洗去沉淀表面吸附的杂质和混杂在沉淀中的母液。不同类型的沉淀应选用不同的洗涤剂。其原则是: 对溶解度较大的晶形沉淀, 应选用沉淀剂的稀溶液洗涤, 但沉淀剂在烘干或灼烧时应易除去。对溶解度很小又不易形成胶体的沉淀, 可用蒸馏水洗涤; 对溶解度很小, 又易形成胶体的沉淀, 应用易分解、挥发的稀、热强电解质溶液洗涤, 以免在洗涤过程中发生胶溶。例如, 用 NH₄NO₃ 溶液洗涤 Al(OH)₃, 就属此例。

开始洗涤沉淀时, 常用倾泻法。即在盛沉淀的烧杯中加入适量的洗涤剂充分搅拌后, 让其澄清, 然后将澄清液倒入滤器中过滤。如此反复几次后, 可将沉淀移入滤器中, 再用洗涤液洗涤几次后, 接取数滴滤液检查洗涤是否完毕。例如, 用 BaCl₂ 沉淀 SO₄²⁻ 生成 BaSO₄ 沉淀时, 如果在硝酸酸化后的滤液中加入 AgNO₃ 溶液不出现白色混浊, 则说明滤液无 Cl⁻ 离子, 洗涤完毕。

在洗涤过程中, 应采取“少量多次”的原则。即每次所用的洗涤剂量少些, 洗涤的次数多些, 这样可提高洗涤效果。

假设沉淀上残留溶液为 V₀mL, 其中含杂质 m₀ 毫克, 每次用 VmL 洗涤液洗涤后, 沉淀上仍残留 V₀mL 溶液, 则各次洗涤后残留杂质的质量分别为 m₁、m₂……m_n 毫克, 其质量计算如下:

$$m_1 = \frac{V_0}{V + V_0} m_0$$

$$m_2 = \frac{V_0}{V + V_0} m_1 = \left(\frac{V_0}{V + V_0} \right)^2 \times m_0$$

洗涤 n 次后, 残留杂质的质量 m_n 为:

$$m_p = \left(\frac{V_0}{V + V_0} \right)^n \times m_0 \quad (5-3-2)$$

例3 某沉淀上残留溶液 1mL, 其中含杂质 10mg, 计算: (1) 用 15mL 洗涤液洗沉淀; (2) 每次用 5mL 洗涤液洗涤沉淀三次, 问两种效果有何差别 (设洗涤后沉淀上残留溶液仍为 1mL)。

解:

$$(1) \quad m_1 = \frac{1}{1 + 15} \times 10 = 0.6\text{mg}$$

$$(2) \quad m_3 = \left(\frac{1}{1 + 5} \right)^3 \times 10 = 0.05\text{mg}$$

由上计算可知, 用同样体积的洗涤液, 采用“少量多次”的洗涤方法效果好。

(三) 沉淀的烘干或灼烧

烘干或灼烧的目的都是为了除去沉淀中的水分和易挥发、易分解的杂质, 使沉淀转变为称量形。沉淀不同, 其烘干或灼烧的温度也不同。烘干和灼烧应分别在预先恒重的玻璃砂芯坩埚和瓷坩埚中进行, 但在沉淀灼烧之前必先烘干, 以防冷热不均, 损坏瓷坩埚, 同时也防止水分急剧气化时, 将沉淀溅出造成损失。

沉淀经烘干或灼烧后, 置于干燥器内冷却至室温, 称量, 再反复操作 1~2 次, 直至恒重后, 进行结果计算。

七、重量分析中的结果计算

(一) 换算因数

重量分析中, 常用换算因数或化学因数 (F) 来计算分析结果。F 与有关物质的摩尔质量的关系可用下式表示:

$$F = a \times \frac{M_x}{M_b} \quad (5-3-3)$$

式中 M_x ——被测组分的摩尔质量, g/mol;

M_b ——称量形的摩尔质量, g/mol;

a ——1mol 称量形相当于被测组分的物质的量, mol。

重量分析结果的计算, 是根据称量形的质量, 然后按下式求出被测组分的百分含量 (x%):

$$x\% = \frac{m_b \times F}{m_{\text{试}}} \times 100 \quad (5-3-4)$$

式中 m_b ——称量形的质量, g;

$m_{\text{试}}$ ——试样的质量, g。

(二) 结果计算示例

例4 称取含铁试样0.5000g, 经一系列处理后, 其沉淀形为 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 称量形为 Fe_2O_3 , 称得其质量为0.4990g, 求此试样中以 Fe 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 表示的百分含量各为多少? 已知 $M_{\text{Fe}} = 55.85$; $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159.7$; $M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 231.5\text{g/mol}$ 。

解:

(1) 求试样中 $\text{Fe}\%$

因 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}$, 故 $1\text{molFe}_2\text{O}_3$ 相当于 2molFe , 即 (5-3-3) 式中的 $a=2$, 则换算因数 F 为:

$$F = \frac{2 \times M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \times 55.85}{159.7} = 0.6994$$

根据 5-3-4 式得 $\text{Fe}\% = \frac{0.4990 \times 0.6994}{0.5000} \times 100 = 69.80$

(2) 求试样中 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$

因称量形与被测组分两者的分子式相同, 故 (5-3-3) 式中的 $a=1$, 则换算因数为:

$$F = \frac{1 \times M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 1$$

故 $\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{0.4990}{0.5000} \times 100 = 99.80$

(3) 求试样中 $\text{Fe}_3\text{O}_4\%$

因 $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$, 故 $1\text{molFe}_2\text{O}_3$ 相当于 $\frac{2}{3}\text{molFe}_3\text{O}_4$, 即 (5-3-3) 式中的 $a = \frac{2}{3}$, 则换算因数为:

$$F = \frac{2}{3} \times \frac{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2}{3} \times \frac{231.5}{159.7} = 0.9664$$

故 $\text{Fe}_3\text{O}_4\% = \frac{0.4990 \times 0.9664}{0.5000} \times 100 = 96.45$

例5 称取含 KBr 和 NaCl 的混合物0.2000g, 溶于水后, 加入 AgNO_3 溶液, 最后得 AgBr 和 AgCl 沉淀共0.3746g, 求混合物中 KBr 和 NaCl 的百分含量。

解 设 KBr 为 $x\text{g}$, NaCl 为 $(0.2000 - x)\text{g}$, 则

$$m_{\text{AgBr}} = x \times \frac{M_{\text{AgBr}}}{M_{\text{KBr}}}$$

$$m_{\text{AgCl}} = (0.2000 - x) \times \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{NaCl}}}$$

$$x \times \frac{M_{\text{AgBr}}}{M_{\text{KBr}}} + (0.2000 - x) \times \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = 0.3746$$

$$x \times \frac{187.8}{119.0} + (0.2000 - x) \times \frac{143.3}{58.44} = 0.3746$$

$$x = 0.1325\text{g}$$

$$\text{所以 } \text{KBr}\% = \frac{0.1325}{0.2000} \times 100 = 66.25$$

$$\text{NaCl}\% = 100 - 66.25 = 33.75$$

例6 称取 0.5000g 含有结晶水的纯净 $\text{BaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 试样经一系列操作后, 得到 BaSO_4 沉淀 0.4777g, 计算 BaCl_2 、结晶水百分含量及每分子 BaCl_2 中含几个分子的结晶水?

解

$$\begin{aligned} (1) \quad \text{BaCl}_2\% &= \frac{m_{\text{BaSO}_4} \times \frac{M_{\text{BaCl}_2}}{M_{\text{BaSO}_4}}}{m_{\text{试}}} \times 100 \\ &= \frac{0.4777 \times \frac{208.24}{233.39}}{0.5000} \times 100 = 85.24 \end{aligned}$$

$$(2) \quad \text{结晶水}\% = 100 - 85.24 = 14.76$$

(3) 设每个分子 BaCl_2 中含 n 个分子的结晶水, 则:

$$\frac{0.5000 \times 85.24\%}{208.2} : \frac{0.5000 \times 14.76\%}{18.02} = 1 : n$$

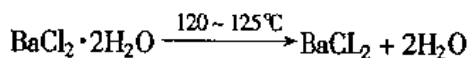
$$0.4093 : 0.8191 = 1 : n$$

$$\therefore n = 2$$

八、应用

(一) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水含量的测定

结晶水和湿润水不同。前者是晶体水合物中的水, 后者是在生产、运输或包装过程中带进的水分。后者一般在 105°C 烘干可除去; 而不同晶体水化合物中的水, 要在不同温度下加热才可失去其结晶水。 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 要在 $120 \sim 125^\circ\text{C}$ 下加热, 才完全失去其结晶水:



根据干燥前、后试样质量之差, 用下列求出结晶水含量:

$$\text{H}_2\text{O}\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

式中 m_1 ——烘干前氯化钡试样的质量, g;

m_2 ——烘干后氯化钡的质量, g。

(二) 氯化钡中钡含量的测定

氯化钡易溶于水成 Ba^{2+} 与 Cl^- , 而 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 作用生成溶解度很小的白色 BaSO_4 沉淀。



沉淀组成稳定。经过滤、洗涤、烘干、灼烧至恒重，即可根据 BaSO_4 的质量，求出试样中钡或氯化钡的百分含量：

$$\text{Ba}\% = \frac{m_{\text{BaSO}_4} \times M_{\text{Ba}} / M_{\text{BaSO}_4}}{m_{\text{试}}} \times 100$$

$$\text{BaCl}_2\% = \frac{m_{\text{BaSO}_4} \times M_{\text{BaCl}_2} / M_{\text{BaSO}_4}}{m_{\text{试}}} \times 100$$

式中 m_{BaSO_4} ——恒重时 BaSO_4 沉淀的质量，g；

M_{BaCl_2} 、 M_{Ba} ——氯化钡和钡的摩尔质量，g/mol；

M_{BaSO_4} ——硫酸钡的摩尔质量，g/mol；

$m_{\text{试}}$ ——试样的质量，g。

第二节 气体分析法

一、常用气体分析仪器

常量气体分析所使用的仪器，有多种结构形式。图 5-3-2 即为常用的改良奥氏气体分析器。现以这套仪器为例说明其主要部件的结构和作用。

(一) 量气管

量气管是测量气体体积的装置，最简单的量气管是容积为 100ml 带刻度的玻璃管。改良奥氏气体分析器采用了体积读数更为精确的复式量气管。其左臂由 4 个 200ml 的玻璃球泡构成，右臂是能准确读至 0.05ml 刻度的 20ml 细管（连备用部分共 22ml）。

量气管上端通过梳形管上的三通旋塞分别与大气、取样装置及吸收瓶相通，量气管下端与水准瓶相连，当把三通旋塞转向不同位置。水准瓶向上举，量气管中封闭液的液位就上升，把量气管中的气体排往旋塞所通方向。当把水准瓶降低时，量气管中液位下降，于是三通旋塞所通方向的气体被吸回量气管。排放量与吸气量的多少，准确与否，完全由水准瓶的操作来控制。

(二) 吸收瓶

用化学吸收法进行气体分析时，吸收作用在吸收瓶中进行，瓶内盛装吸收液。常用的吸收瓶分为鼓泡式（图 5-3-3 (a)）和接触式（图 5-3-3 (b)）两种。

鼓泡式宜装粘度较小的吸收剂；接触式适用于粘度较大的吸收剂。各种吸收瓶均由两个互相连通的玻璃容器所组成，其中一个容器是吸收部分，上端具旋塞，通过梳形管

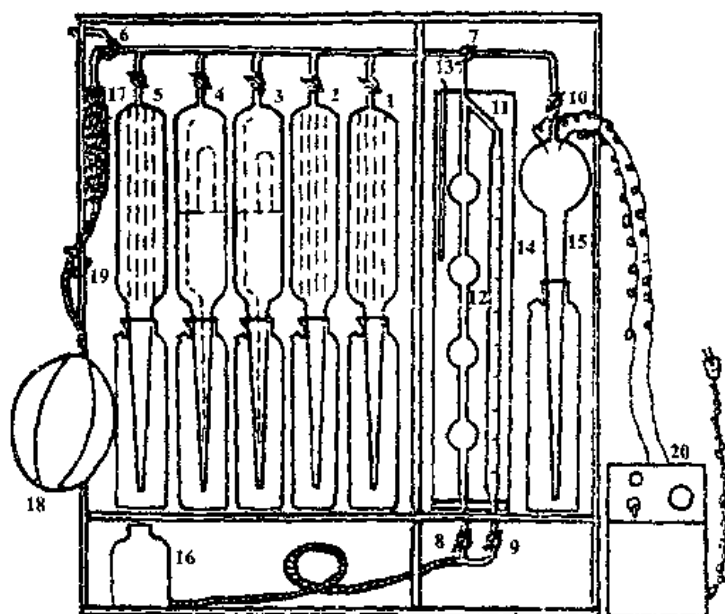
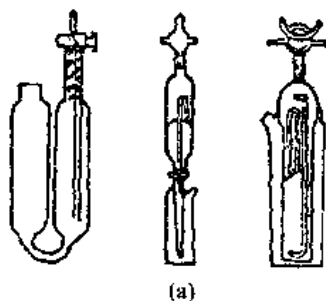


图 5-3-2 改良奥氏气体分析器

- 1—吸收瓶 (KOH 溶液); 2—吸收瓶 (焦性没食子酸钾溶液);
 3, 4—吸收瓶 (氮性氯化铜溶液); 5—吸收瓶 (10% H_2SO_4 溶液);
 6, 7—三通旋塞; 8, 9, 10—二通旋塞; 11, 12—量气管;
 13—温度计; 14—水套; 15—爆炸瓶; 16—水准瓶; 17—过滤管;
 18—样气球胆; 19—管夹; 20—电火花发生器



(a)

与量气管连通, 另一容器是承受吸收液的, 与大气相通。

(三) 爆炸瓶

爆炸瓶是用爆炸法测定可燃性气体含量的装置。它是一种厚壁抗震的玻璃容器, 见图 5-3-4 所示。瓶上端有旋塞与梳形管连通。瓶上出口管两侧熔封了两根铂丝作为电极, 伸入瓶中的两端距离很近, 另两端与两个盛水的电源接线管分别相连, 当瓶内盛有可爆气体时, 将电火花发生器的两极插入水银中, 按下电键, 借助感应圈, 使伸入瓶中距离很近的两尖端放电而引爆。

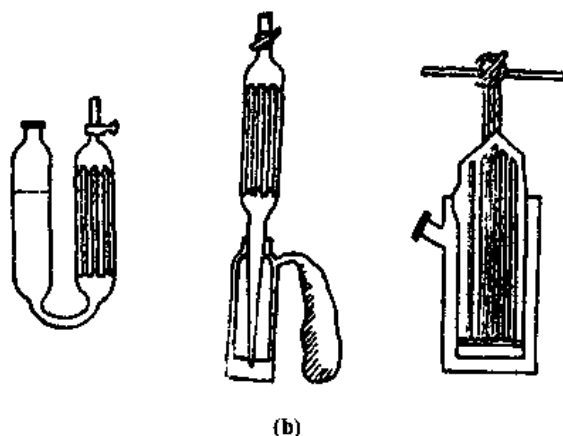


图 5-3-3 吸收瓶
(a) 鼓泡式；(b) 接触式

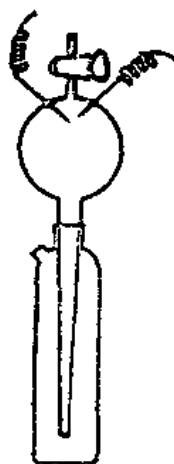


图 5-3-4 爆炸瓶

(四) 梳形管

梳形管是连接量气管、吸收瓶、爆炸瓶的装置。其上有三通旋塞、两通旋塞。借助旋塞控制气体的流动方向（如图 5-3-5 所示）。

除改良奥良氏气球分析器外，较常见的还有苏式气体分析器。其化学吸收原理与操作方法与改良奥氏气体分析器完全相同。主要不同之处是苏式气体分析器的氢气，甲烷的燃烧是在氧化铜燃烧管或铂丝燃烧管中进行。

氧化铜燃烧管：通常为 U 形石英管，如图 5-3-6 所示。管内填装粒状或棒状氧化铜，通过调压稳压器控制电炉加热，温度由低到高，燃点低的气体组分（如氢气，燃烧温度控制在 $260 \sim 280^{\circ}\text{C}$ ），先燃烧，并测定其含量；高燃点的气体组分（如甲烷，燃烧温度控制在 600°C ）后燃烧测定。以达到分别测定的目的。

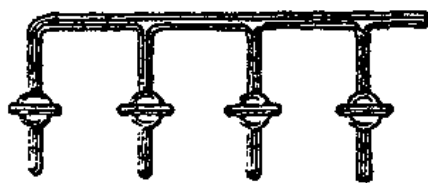


图 5-3-5 梳形管

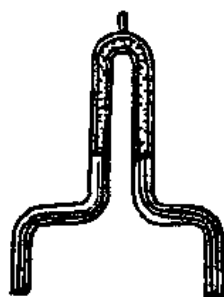


图 5-3-6 Cuo 燃烧管

铂丝燃烧瓶：通常为上、下两支优质玻璃管连通组成，如图 5-3-7 所示。燃烧瓶内上部熔封有一段螺旋状铂丝，通过管内铜丝导线与电源变压器连接，通入低压电流，铂线炽热，可达 $850 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 高温。可燃气体在其间缓慢燃烧。

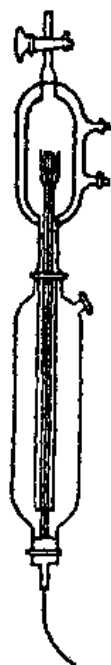


图 5-3-7 铂丝燃烧瓶

二、气体试样的采集

采集的分析气体试样应能代表当时整个容器或管道中全部气体的组成。并要防止泄漏和混入杂质气体，所以如向选择取样点并采取正确的取样方法，是气体分析十分重要的一环。

(一) 取样装置

(1) 从容器中取样，需在该容器上选择一合适的取样点，通过一小段管道，将阀门连在取样容器上。

(2) 从气体输送管路中取样，在管路上确定一取样点后，将取样管焊入管道直径的 $\frac{1}{3}$ 处，再连接取样阀。如图 (5-3-8) a 所示。

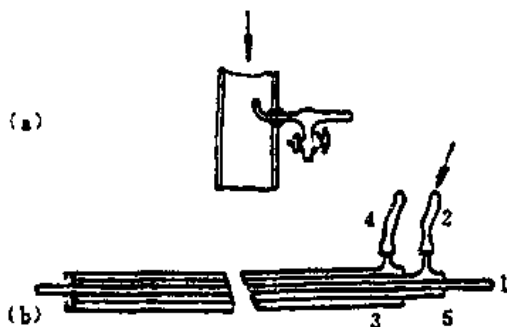


图 5-3-8 取样管

(a) 常温取样管；(b) 高温取样管

1-引气管；2-入水管；3、5-冷却管；4-出水管

若气体中含有机械杂质；温度在 200℃ 以上时。取样管与管路连接处应装上过滤器，并配备水冷夹套，如图 5-3-8 (b) 所示。

(二) 取样方法

1. 常压下取样

对常压下的气体，利用图 5-3-9 所示的吸气瓶取样。仪器由两个广口瓶或两个下嘴瓶组成，封闭液应为所取气样所饱和。采集气样和输出气样时，只要交换瓶 1 与瓶 2 的位置，依靠高位瓶中水柱的压力就能达到采取和输送气样的目的。此法适用于常压或正压下大量气体试样的采量。

2. 正压下取样

气体压力大于大气压力时，常用球胆取样。取样前，必须用气样作多次置换，以排尽球胆中残余的空气。对能与橡皮发生作用（如 H_2S ）及能穿透橡皮的气样（如氢气），

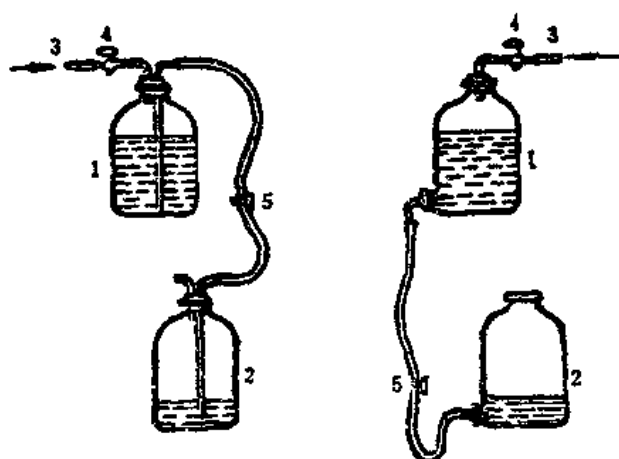


图 5-3-9 取样吸气瓶

1-取样瓶；2-盛流出液瓶；3-气体通道连通管；4-三通旋塞；5-夹子

一般不宜用此法。球胆取样后应立即进行分析，不宜存放。

3. 负压下取样

负压较低时，可用流水抽气管取样，装置如图 5-3-10 所示。

负压高时，应采用真空泵抽空容器取样，如图 5-3-11 所示。取样前先将容器抽空，称取空瓶质量。取样后，再称质量，两次的质量差，即为采集气体试样的质量。

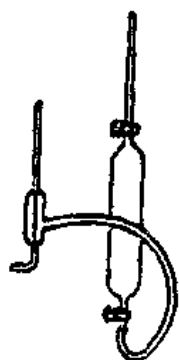


图 5-3-10 流水抽气管

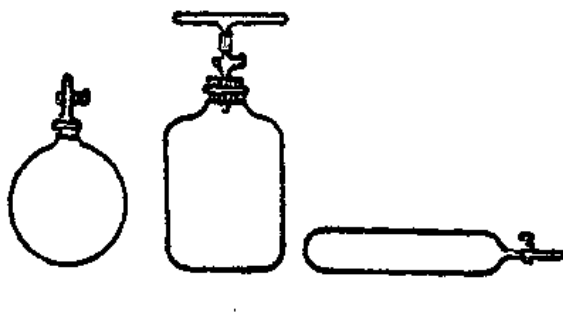


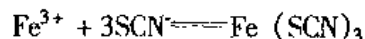
图 5-3-11 取样吸气瓶

第三节 比色分析及分光光度法

(一) 基本概述

许多物质本身具有明显的颜色，例如 KMnO_4 溶液显紫红色， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液显橙色，

CuSO_4 溶液显蓝色等。另外,有些物质本身并无颜色,或者虽有颜色,但不够明显,可是当它们与某些化学试剂反应后,则可生成具有明显颜色的物质,例如 Fe^{3+} 与一定过量的 KSCN 试剂反应,生成血红色 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$;



浅蓝色的 Cu^{2+} 与氨水反应,则生成蓝色的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$:



当这些有色物质溶液的浓度改变时,溶液颜色的深浅也随着改变;溶液愈浓,颜色愈深,溶液愈稀,颜色也就愈浅。这就是说,溶液颜色的深浅与有色物质的含量有关。因此,把这种基于比较有色物质溶液的颜色深浅以确定物质含量的分析方法,称为比色分析法。

实践证明,无论物质有无颜色,当一定波长的光通过该物质的溶液时,根据物质对光的选择性吸收及吸收的程度,确定该物质的含量。这种方法,称为分光光度法。

比色和分光光度法在生产和科研中应用广泛,它具有以下特点。

(1) 灵敏度高。适用于测定数量组分。例如,如果用碘量法测定含铜 0.001% 的试样,1g 样品只消耗 0.05mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 0.003ml,这样少的溶液用滴定管是无法计量的,而用比色法。一般比色分析法和分光光度法测定物质的浓度下限可达 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{mol/L}$ 。

(2) 准确度高。一般比色分析的相对误差为 5~20%,分光光度法为 2~5%。例如一滴 0.1mol/L KMnO_4 溶液以水稀释至 100ml 时,仍可得到明显的适于比色分析的颜色,但这滴溶液所含的 KMnO_4 的量,只相当于 0.06mg 金属锰。显然,这个含量于滴定分析法及称量分析法进行测定,是难于得到准确的结果。

(3) 操作简便,测定速度快。比色分析法和分光光度法的仪器设备都不复杂,操作简便。进行分析时,试样处理成溶液后,一般只经历显色和比色两个步骤,就可得出分析结果。例如,钢铁分析中 P、Si、Mn 的测定,在 3~4min 内便可测出结果。

(4) 应用广泛。几乎所有的无机离子和有机化合物都可直接或间接地用比色法和分光光度法进行测定。

(二) 物质对光的选择吸收

如果把具有不同颜色的各种物体放置在黑暗处,则什么颜色也看不到。可见,物质呈现的颜色与光有着密切的关系。一种物质呈现何种颜色,是与光的组成和物质本身的结构有关的。

从光的本身来说,有些波长的光线,作用于眼睛引起了颜色的感觉,把人眼所能看见有颜色的光叫可见光,其波长范围大约在 400~760nm 之间。实验证明,白光(日光、白炽灯光)是由各种不同颜色的光按一定的强度比例混合而成的。如果让一束白光通过三棱镜,就分解成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种颜色的光,这种现象称为光的色散。如图 5-3-2 所示。

每一种颜色的光具有一定的波长范围，见表 5-3-2。把白光叫做复合光；把只有一种颜色的光，叫做单色光。

表 5-3-2 不同波长光线的颜色

波长范围, nm	颜 色	波长范围, nm	颜 色
620 ~ 760	红色	480 ~ 500	青色
590 ~ 620	橙色	430 ~ 480	蓝色
560 ~ 590	黄色	400 ~ 430	紫色
500 ~ 560	绿色		

实验还证明，不仅 7 种单色光可以混合成白光，如果把适当颜色的两种单色光按一定的强度比例混合，也可以成为白光。这两种单色光的色就叫做互补色。图 5-3-13 所示中处于直接关系的两种单色光互为补色，例如绿色和紫光互补，蓝光和黄光互补等。

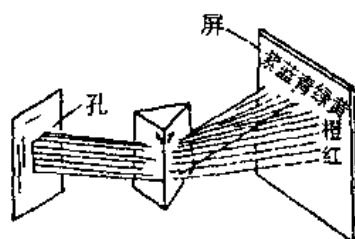


图 5-3-12
棱镜使白光分解成彩色光谱



图 5-3-13
光的互补色示意图

当一束白光照射到物质上时，一部分光被反射，一部分光被吸收，另一部分光透过。物质之所以有一定的颜色，就是因为它对光的吸收是有选择性的。对溶液来说，溶

液呈现不同的颜色，是由于溶液选择性地吸收某种颜色的光。如果各种颜色的光以相同程度透过溶液，这种溶液就是无色透明的。如果一部分白光照射一有色溶液，溶液即选择性地吸收某波长的光，溶液就呈现出与它吸收光的颜色成互补色的颜色。例如 KMnO_4 水溶液吸收了白光中的绿色光而呈现紫红色；硫酸铜溶液因吸收白光中的黄色光而呈蓝色。物质呈现的颜色与吸收波长的关系见表 5-3-3。

表 5-3-3 物质呈现的颜色与吸收光颜色和波长的关系

物质的颜色	吸收光	
	颜 色	波长范围, nm
黄绿	紫	400 ~ 450
黄	蓝	450 ~ 480
橙	青蓝	480 ~ 490
红	青	490 ~ 500
紫红	绿	500 ~ 560
紫	黄绿	560 ~ 580
蓝	黄	580 ~ 600
青蓝	橙	600 ~ 650
青	红	650 ~ 750

当依次将各种波长的单色光通过一定浓度的某一有色溶液，测量每一波长下有色溶液对该波长光的吸收程度（吸光度 A ），然后以波长为横坐标，吸光度为纵坐标作图，得到一条曲线，称为该溶液的吸收曲线，亦称为吸收光谱曲线。图 5-3-14 是 4 种浓长 KMnO_4 溶液的吸收曲线。

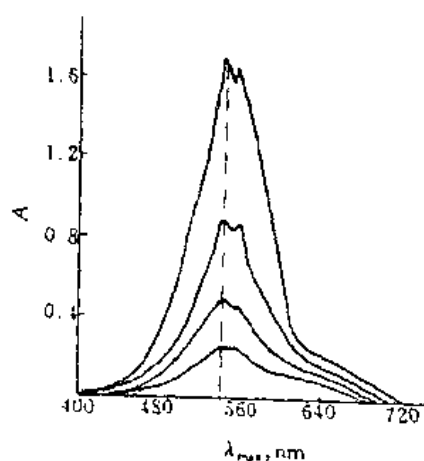


图 5-3-14 KMnO_4 溶液的吸收曲线

从图 5-3-14 看出:

(1) KMnO_4 溶液对不同波长的光的吸收程度不同, 对绿色光区中 525nm 的光吸收程度最大 (此波长称为最大吸收波长, 以 $\lambda_{\max}$ 或 $\lambda_{\text{最大}}$ 表示, 所以吸收曲线上有一高峰。相反, 对红色和紫色光基本不吸收, 所以, KMnO_4 溶液呈现紫红色。

(2) 同一物质的吸收曲线是特征的。不同浓度的 KMnO_4 溶液吸收曲线相似, $\lambda_{\max}$ 不变。不同物质的吸收曲线形状则不同。这些特性可以作为物质定性分析的依据。

(3) 同一物质不同浓度的溶液, 在一定波长处吸光度随浓度增加而增大, 这个特性可作为物质定量分析的依据。

(三) 光吸收的基本定律

当一束平行的单色光通过均匀的有色溶液时 (如图 5-3-15 所示), 一部分光被溶液吸收, 一部分光透过溶液, 一部分被吸收池表面反射回去。如果入射光的强度为 I_0 , 吸收光的强度为 I_a , 透过光强度为 I_t , 反射光强度为 I_r , 则它们之间的关系为:

$$I_0 = I_a + I_t + I_r \quad (5-3-15)$$

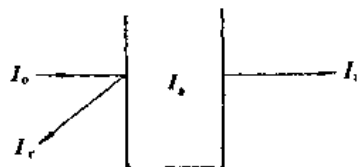


图 5-3-15 单色光通过溶液示意图

在比色或分光光度测定中, 盛溶液的比色皿都是采用相同质量的光学玻璃制成的, 反射光的强度 I_r 相同, 其影响相互抵消, 式 (5-3-5) 可简化为:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (5-3-6)$$

当入射光强度 I_0 一定时, 如果 I_a 越大, I_t 就越小, 即被吸收光的强度越大, 透过光的强度就越小, 此时光线通过溶液后其强度减弱的程度也就越大。

透过光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之比称为透光率, 用 T 表示, 即

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (5-3-7)$$

I_t/I_0 的比值越大, T 就越大, 说明有色溶液的透光程度越大, 该溶液对光的吸收程度也就越小; 反之, I_t/I_0 越小, T 就越小, 说明有色溶液的透光程度越小, 溶液对光的吸收程度就越大。

有色溶液对光的吸收程度还可以用吸光度 A 来表示。吸光度为透光率的负对数, 即

$$A = -\lg T = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I_t}$$

实验和理论推导都可证明, 当一束平行的单色光通过均匀的溶液时, 吸光物质浓度

越大,液层越厚,溶液的透光度越小,它们之间按幂指数规律变化;而溶液的吸光度与吸光物质浓度及液层厚度的乘积成正比。这就是光的吸收定律,称为朗伯-比耳定律,即

$$T = 10^{-kbc}$$

或

$$A = kbc \quad (5-3-8)$$

式中 c ——溶液中吸光物质的量浓度;

b ——液层的厚度;

k ——吸收系数;

吸收系数是某种吸光物质的特征常数。它与吸光物质的性质、入射光波长以及温度有关。当溶液浓度 c 的单位为 mol/L , 液层厚度 b 的单位为 cm , 则吸收系数称为摩尔吸光系数, 这时 K 用 ϵ 表示, 单位为 $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。于是 (5-3-4) 可改成为:

$$A = \epsilon bc \quad (5-3-9)$$

如果液层厚度 b 的单位为 cm , 浓度 c 的单位为 g/L 时, K 用 a 表示, a 称为吸光系数, 其单位是 $\text{L}/(\text{g} \cdot \text{cm})$, 则上式可改成为:

$$A = abc \quad (5-3-10)$$

不同的有色物质, 具有不同的 ϵ 值, ϵ 值越大, 表示该吸光物质对指定波长光的吸收能力越强, 显色反应越灵敏。虽然 ϵ 值在数值上等于浓度为 1mol/L , 液层厚度为 1cm 时有色溶液的吸光度, 在分析实践中不可能直接取浓度为 1mol/L 的有色溶液测定 ϵ 值, 而是根据低浓度时的吸光度, 通过计算求得。

例 1 Fe^{2+} 的质量浓度为 5mg/L 的溶液 1ml , 有邻二氮菲显色后, 定容为 10ml , 取此溶液用 2cm 比色皿在 508nm 波长处测得吸光度 $A = 0.190$, 计算摩尔吸光系数。

解 已知 Fe^{2+} 的摩尔质量为 $M(\text{Fe}^{2+}) = 55.85\text{g/mol}$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{\rho(\text{Fe}^{2+})}{M(\text{Fe}^{2+})} = \frac{5 \times 10^{-3}}{55.85} = 8.95 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

因为 Fe^{2+} 溶液为 1ml , 显色后定容为 10ml , 则 Fe^{2+} 的浓度减小 10 倍, 即为

$$\begin{aligned} c(\text{Fe}^{2+}) &= (8.95 \times 10^{-5}) / 10 \\ &= 8.95 \times 10^{-6} \text{mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{A}{bc} = \frac{0.190}{2 \times 8.95 \times 10^{-6}} \\ &= 1.06 \times 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm}) \end{aligned}$$

朗伯-比耳定律不仅适用于可见光区, 也适用于紫外光和红外光区; 不仅适用于溶液, 也适用于其他均匀的, 非散射的吸光物质 (包括气体和固体), 是各类吸光光度法的定量依据。

(四) 显色反应及影响因素

1. 显色反应和显色剂

(1) 显色反应。

在比色分析中,将试样中被测组分转变成有色化合物的反应,称为显色反应。与被测组分化合生成有色物质的试剂,称为显色剂。例如,被测物质 Fe^{3+} 与 CNS^- 反应,就属于显色反应。 CNS^- 即为显色剂。

一种被测组分选择显色反应有一定标准。

①选择性要好。选用的显色剂应只与被测离子发生显色反应,这样干扰少。或者被测离子和干扰离子的显色产物吸收光谱区别较大。

②灵敏度要高。由于吸光光度法一般是测定微量组分的,灵敏度高的显色反应有利于微量组分的测定。灵敏度的高低,可从摩尔吸光系数值的大小来判断, ϵ 值大灵敏度高,否则灵敏度低。

③有色化合物的组成要恒定。化学性质要稳定。这样才能保证测定过程中吸光度基本不变。

④有色化合物和显色剂之间的颜色要有较大的差别。

⑤显色反应条件易于控制。如果条件要求过于严格,难以控制,测定结果的再现性就差。

(2) 无机显色剂。

许多无机试剂能与金属离子起显色反应,如 Cu^{2+} 与氨水形成深蓝色的配位离子 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, CNS^- 与 Fe^{3+} 形成红色的配位化合物 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 等。但是多数无机显色剂的灵敏度和选择性都不高。

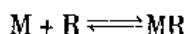
(3) 有机显色剂。

大多数元素的测定应用有机显色剂。许多有机试剂能与被测离子形成多元环结构的螯合物,有较高的稳定性,并且选择性强,有较深的颜色,有很高的灵敏度,因此得到了广泛地应用。例如,用邻菲罗啉显色剂可以测定 Fe^{2+} 含量,用双硫腙显色剂可以测定 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的含量等。

2. 影响显色反应的因素

(1) 显色剂用量。

显色反应一般用下式表示:



待测组分 显色剂 有色化合物

反应在一定程度上是可逆的,为了减少反应的可逆性,加入过量的显色剂,使反应尽可能地进行完全。但也不能过量太多,否则会引起副反应,对测定反而不利。

对于不同的情况,显色剂用量的影响情况也不一样。显色剂的用量是可通过实验来确定。

(2) 溶液的酸度。

溶液酸度对显色反应的影响很大,这是由于溶液酸度直接影响着金属离子和显色剂的存在形式,以及有色配位化合物的组成和稳定性。要确定某一显色反应适宜的酸度必须通过实验来确定。

(3) 显色时间。

显色反应的速度有快有慢。显色反应速度快的几乎是瞬间即完成，颜色很快达到稳定状态，并且保持较长时间。大多数显色反应速度较慢，需要一定时间，溶液的颜色才能达到稳定程度。因此，适宜的显色时间和有色溶液稳定程度，也必须通过实验来确定。

4. 温度。

不同的显色反应需要不同的温度，一般显色反应可在室温下完成。但有些显色反应需要加热至一定的温度才能完成；也有些有色配位化合物在较高温度下容易分解。因此，应根据显色反应的不同情况，通过实验确定合适显色温度。

同时也应考虑溶剂对显色反应的影响。因此，用某一显色反应进行光度分析时，必须考虑各种因素的影响，选择适当的显色反应条件。

二、目视比色法

目视比色法是应用最早的可见吸收光谱分析法，已有 100 多年的历史，目前在一些单位和部门，仍然是一种常用的分析手段。目视比色法是用眼睛观察，比较溶液颜色深浅程度以确定被测组分含量的方法。在这类比色法中，最简单和使用最普遍的是标准系列法（也称色阶法）。

（一）基本原理

目视比色法是根据朗伯 - 比耳定律进行测定的。设有同一物质的两种不同浓度的溶液，其浓度分别为 c_1 和 c_2 ，其透光液层厚度分别为 b_1 和 b_2 ，当用同一光照射时，其吸光度分别为 A_1 和 A_2 ，则有：

$$A_1 = k_1 b_1 c_1$$

$$A_2 = k_2 b_2 c_2$$

若有 $A_1 = A_2$ ，则

$$k_1 b_1 c_1 = k_2 b_2 c_2$$

由于同一物质的两种不同浓度的溶液，在相同条件下显色和同一入射光照射下测定，所以

$$k_1 = k_2$$

即

$$b_1 c_1 = b_2 c_2 \quad (5-3-11)$$

式 (5-3-11) 是用同一光源照射同一物质的两种不同浓度的溶液时，当其吸光度相等时，两溶液各自的浓度与透光液层厚度的乘积是相等的。

标液系列法一般是取一套由相同玻璃质料制造的、形状大小相同的比色管（管上刻有一条或两条环线以指示溶液的体积，容量有 10ml、25ml 和 50ml 几种，如图 5-3-16 所示），使待测试样与标准溶液的透光厚度相等（即 $b_1 = b_2$ ），调整标准溶液的浓度 c_s ，使与待测溶液达到等色（等吸光度），此时，待测溶液的浓度 c_x 等于标准溶液的浓度。

即 $c_x = c_o$ 。

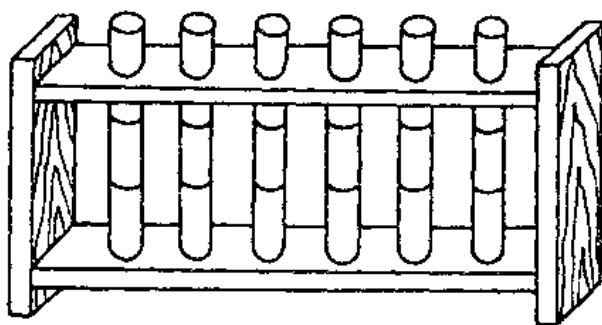


图 5-3-16 比色管及标准系列

(二) 比色方法

将已知浓度的标准溶液，以不同体积依次放入各比色管中，分别加入等量的显色剂及其他辅助试剂，然后用溶剂稀释到同一刻度，即形成颜色逐渐加深的标准色阶。比色时，将待测试样按同样方法处理后与标准色阶对比。其方法为：从比色管口垂直向下观察，若被测试样颜色与标准色阶某一溶液颜色深度相同，则它们的浓度相等。如被测试样溶液颜色的深度介于两标准溶液之间，则被测试样溶液浓度约为此两标准溶液浓度的平均值。

(三) 目视比色法的特点

目视比色法的优点是设备和操作简单，适宜于大批样品的分析。又因所用比色管较长，对颜色很浅的溶液也能测出其含量，因而测定的灵敏度较高。而且，目视比色法可在复合光下进行测定，且测定条件完全相同，因而某些不完全符合吸收定律的显色反应，也可以用目视比色法进行测定。

这一方法的缺点是配制标准色阶比较麻烦，特别是稳定性差的有色溶液，其标准系列不能久存，经常需要在测定时同时配制。目视比色法准确度不高；相对误差约为 $\pm 5 \sim 20\%$ 。

三、光电比色法

利用光电效应测量光线通过有色溶液后，光被吸收的程度，求得被测物质含量的方法为光电比色法。进行光电比色的仪器称光电比色计。

(一) 基本原理

用光电比色法测定被测物质含量的基本原理是，有色溶液对某一波长光的吸收程度。由光源发出的白光，经过滤光片后，得到一定波长范围的近似单色光，让单色光通

过有色溶液，透过光投射到光电池上，产生光电流。产生的光电流与透过光的强度成正比。通过灵敏检流计测量出光电流的大小，在检流计读数标尺上，可读出相应的透光率或吸光度。根据光吸收定律（5-8-3）式在入射光波长一定时，液层厚度 b 不变的条件下，有色溶液的吸光度 A 与有色溶液浓度 c 成正比，从而可求出被测物质的含量。

进行光电比色测定时，通常要配制一系列标准有色溶液，在一定波长下分别测其吸光度，以标准溶液浓度 c 为横坐标，相应吸光度 A 为纵坐标，绘制标准曲线，如图 5-3-17 所示，然后在同一条件下，测量被测物质的吸光度，根据被测物质的吸光度从标准曲线上查得相应的浓度。由被测物质的浓度可计算出被测物质的含量。

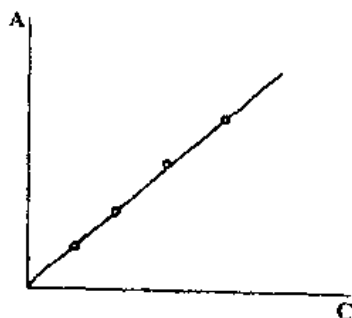


图 5-3-17 比色标准曲线

也可根据朗伯-比耳定律，在入射光波长一定和液层厚度相等的条件下，分别测定标准溶液和被测物质的吸光度，通过两者吸光度之比，求出被测物质的浓度或含量。即

$$A_{\text{标}} = k_1 b c_{\text{标}}$$

$$A_{\text{测}} = k_2 b c_{\text{测}}$$

由于标准溶液与被测溶液性质一致、温度一致、入射光波长一致，则

$$k_1 = k_2$$

两式相比，得

$$\frac{A_{\text{标}}}{A_{\text{测}}} = \frac{c_{\text{标}}}{c_{\text{测}}}$$

所以

$$c_{\text{测}} = \frac{A_{\text{测}}}{A_{\text{标}}} \times c_{\text{标}} \quad (5-3-17)$$

应当注意，用上式进行计算时，只有当 $c_{\text{测}}$ 与 $c_{\text{标}}$ 相接近时，结果才可靠，否则将有较大的误差。

例 1 有两种不同浓度的有色溶液，当液层厚度相同时，对于某一波长的光， T 分别为：(1) 65.0%，(2) 41.8%，求它们的 A 值。如果已知溶液 (1) 的浓度为 $6.51 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，求溶液 (2) 的浓度。

解 因为

$$A = -\lg T$$

所以

$$A_1 = -\lg T_1 = -\lg 65.0\% = 0.187$$

$$A_2 = -\lg T_2 = -\lg 41.8\% = 0.379$$

又根据式 (5-3-12) 所以

$$\begin{aligned} c_2 &= \frac{A_2}{A_1} \times c_1 = \frac{0.379}{0.187} \times 6.51 \times 10^{-4} \\ &= 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

(二) 光电比色计的基本部件

一般光电比色计是由光源、滤光片、比色皿、光电池和检流计等 5 部分组成。

1. 光源

光电比色计最常用的光源是 6~12V 的钨丝灯泡, 为了保持光源强度的稳定, 以获得准确的测定结果, 常用磁饱和稳压变压器提供电源。

2. 滤光片

其主要使有色溶液吸收最大的那部分波长范围的光通过, 其余波长的光被滤光片吸收。在比色分析中, 正确选择滤光片是保证测定准确条件之一, 选择滤光片是根据滤光片的颜色与有色溶液的颜色互成补色的原理来选择。

3. 比色皿

比色皿是用透明无色的光学玻璃制作的。大多数比色皿为长方形, 厚度为 0.5、1.0、2.0、3.0、5.0cm 5 种规格, 目的是适用于不同浓度溶液测定。检查同种规格比色皿厚度和光洁程度是否合法的方法是: 把同一浓度的某一有色溶液装入同一厚度的比色皿中, 然后放在光电比色计中, 在光源强度和波长不变的情况下, 测定其吸光度, 如果比色皿之间吸光度值相差小于 0.5% 时, 就可使用, 若相差太大则不能配套使用。

使用比色皿时, 不要用手直接拿透光面, 应捏住两侧的磨砂面; 当比色皿外有溶液时, 应有滤纸吸干, 再用镜头纸把透光面沾附的液体揩干, 绝不能用其他纸和布揩, 否则将使比色皿透光面的光洁度降低, 给测定带来误差。

4. 光电池

光电池是利用光电效应测量光强度的部件, 它能将光能转变成电能。在光电比色计中常用的是硒光电池。

光电池受强光照射或长久连续使用时, 会产生疲劳, 灵敏度降低。所以, 在使用光电比色计时, 在未放滤光片时, 不允许开亮灯泡。如果发现光电池出现疲劳, 可以放置暗处使它复原, 同时光电池应注意防潮。

5. 检流计

测量光电流的检流计常用悬镜式光点反射检流计, 其灵敏度可达 10^{-9} A/格。为了保护检流计, 使用中要防止震动或大电流通过; 当仪器不用时, 必须将检流计开关指向零位, 使其短路。

(三) 光电比色法的特点

光电比色法用光电池代替人的眼睛进行测量, 消除了眼睛疲劳造成主观误差, 提高了分析结果的准确性; 其二, 在有其他有色物质共存时, 可选用适当的滤光片来消除干

扰,因而提高了选择性;其三,由于使用了标准曲线,在分析大批试样时,简化了手续,加快了分析速度。

四、分光光度法

(一) 基本原理

分光光度法是借棱镜或光栅作为分光器,并用狭缝分出波长很窄的一束光,来测定有色溶液对光吸收的能力,从而求出被测物质含量的方法。利用棱镜或光栅得到一束单色光的波长范围,比光电比色计的滤光片所获得到的单色光窄得多,因而其测定的灵敏度,选择性和准确度都较比色法高。

分光光度法不仅能测定有色物质,也能用紫外分光光度计测定那些能吸收紫外光的无色物质,不仅能够测定试液中的单一组分,而且可以测定试液中两种或两种以上的吸光组分的含量。

(二) 分光光度计

分光光度计通常由光源、单色器、吸收池(比色皿)、检测器和显示仪表或记录仪所组成。分光光度计种类很多,现将常用国产分光光度计列于表5-3-4中。

表 5-3-4 各种波长范围的国产分光光度计

分 类	工作波长 范围, nm	光源	单色器	接受器	型号
可见分光光度计	420 ~ 700	钨灯	玻璃棱镜	硒光电池	72 型
	360 ~ 800	钨灯	玻璃棱镜	光电管	721 型
紫外可见和近红 外分光光度计	200 ~ 1000	氢灯 及钨灯	石英棱镜或光 栅	光电管或光电 倍增管	751 型 WFD - 8 型
红外分光光度计	760 ~ 4000	硅酸 棒 或 辉 光灯	岩盐或氟石棱 镜	热电堆或测辐 射热器	WFD - 3 型 WFD - 7 型

1. 721 型分光光度计

721 型分光光度计是目前应用最普遍的分光光度计,它在可见光区范围内 360 ~ 800nm 进行定量比色分析。仪器由光源灯、单色器、入射光与出射光调节部件、比色皿座、光电管暗盒(微电流放大器)、稳压电源及电源变压器等组成,如图 5-3-18 所

示。

721 型分光光度计的光学系统如图 5-3-19 所示。

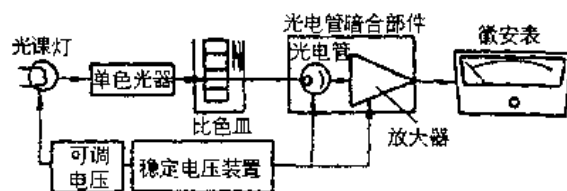


图 5-3-18 721 型分光光度计结构示意图

由光源灯 1 发出的连续辐射光，射到聚光透镜 2 上，会聚后再经过反射镜 7 转角 90° ，反射至入射狭缝 6，由此入射到单色器内，狭缝正好位于球面准直镜 4 的焦面上，当入射光经过准直镜 4 反射后就以一束平行光射向棱镜 3（该棱镜的背面镀铝），光线进入棱镜后，就在其中色散，入射角在最小偏向角，入射光在铝面上反射后，是以原路反射出去，这样从棱镜色散后出来的光线再经过准直镜 4 反射后，就会聚在出射狭缝上，单色光通过狭缝 6 然后再经聚光透镜 8 进行聚焦通过吸收池 9，由光门 10 控制光，再由光电管 12 接收，从而使光能转变为电信号。

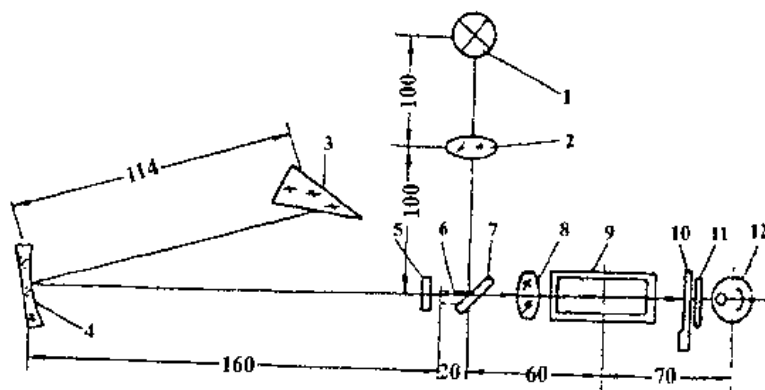


图 5-3-19 721 型分光光度计光学系统图

- 1 - 光源灯 12V25W; 2 - 聚光透镜; 3 - 棱镜; 4 - 准直镜; 5 - 保护玻璃;
6 - 狭缝; 7 - 反射镜; 8 - 聚光透镜; 9 - 比色皿; 10 - 光门;
11 - 保护玻璃; 12 - 光电管

2.751 型分光光度计

该仪器属于紫外分光光度计，测定各种物质在紫外区和可见区以及近红外区的吸收光谱及进行各种物质的定性、定量分析。它的波长范围在 $190 \sim 1000\text{nm}$ 。仪器由放大器 - 钨灯稳压电源、氢灯稳压电源和分光光度计主体（光源室、光学系统、试样室及检测系统）三部分组成，如图 5-3-20 所示。

751 型紫外 - 可见分光光度计光学系统如图 5-3-21 所示。

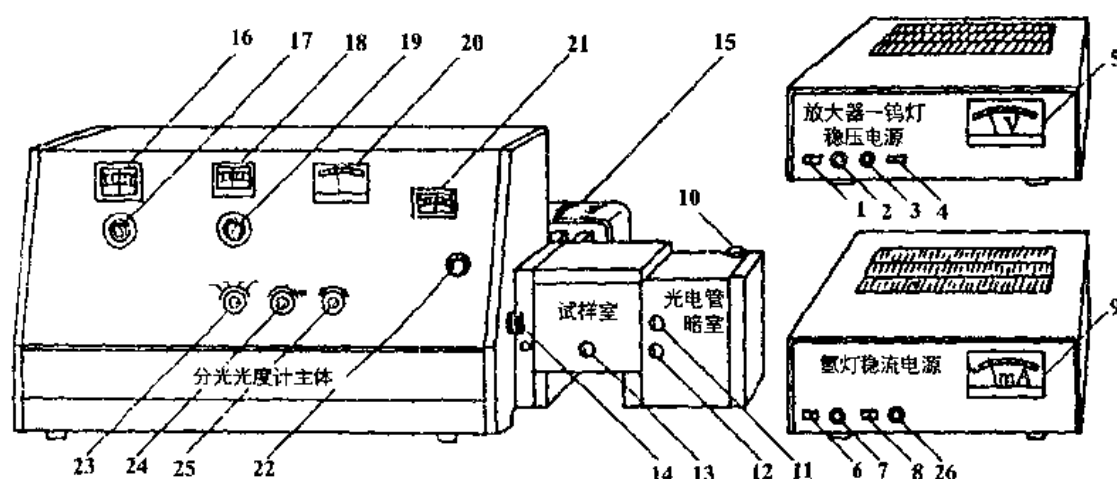


图 5-3-20 751 型紫外-可见分光光度计外形

- 1-电源开关; 2、4-指示灯; 3-钨丝灯开关; 5-电压表;
6-氢灯开关; 7-预热指示灯; 8-工作指示灯; 9-毫安表;
10-干燥剂盒; 11-光路闸门; 12-光电管转换拉杆;
13-吸收池拉杆; 14-滤光片; 15-光源室; 16-波长读数;
17-波长旋钮; 18-读数盘; 19-读数盘旋钮; 20-微电流计; 21-狭缝读数; 22-狭缝旋钮;
23-选择开关; 24-灵敏度旋钮; 25-暗电流旋钮; 26-氢灯启动

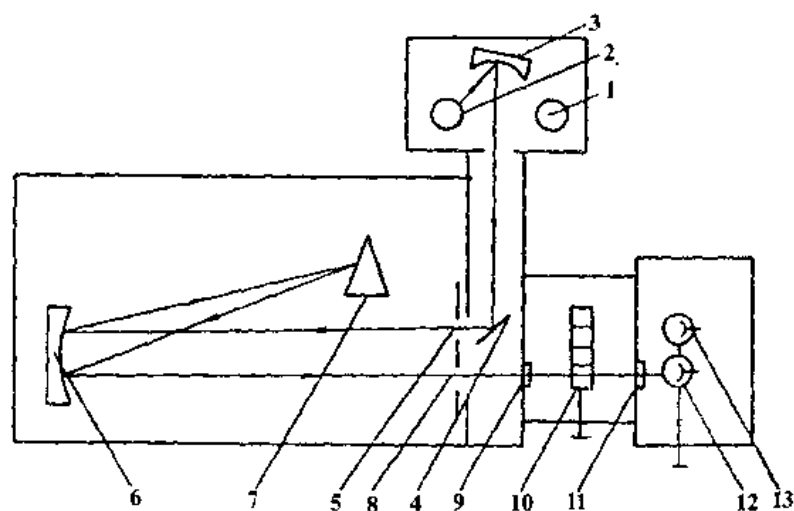


图 5-3-21 751 型紫外-可见分光光度计光路

- 1-钨丝灯; 2-氢弧灯; 3-凹面反射镜; 4-平面反射镜; 5-入射狭缝;
6-球面准直镜; 7-石英棱镜; 8-出射狭缝; 9-滤光片; 10-吸收池架;
11-光路闸门; 12-蓝敏光电管; 13-红敏光电管

由光源 1 (或 2) 发出的连续辐射光束, 射到凹面反射镜 3 上, 在反射到平面反射

镜4, 然后又转角 90° 反射至入射狭缝5, 入射光在球面准直镜6上反射后, 成一束光射向石英棱镜7进行色散, 从棱镜色散后出来的光束回到球面准直镜6反射后, 聚焦在出射狭缝8上, 经滤光片9照射到吸收池架上10上的比色皿, 由光路闸门11控光, 再由蓝敏光电管(或红敏光电管)接收, 从而使光能转变为电信号。波长在 $200 \sim 320\text{nm}$ 范围内, 用氘(氢)灯为光源, 在波长 $320 \sim 1000\text{nm}$ 范围内, 用钨灯为光源; 波长在 $200 \sim 625\text{nm}$ 用蓝敏光电管(GD-5)接收透射光, 波长在 $625 \sim 1000\text{nm}$ 用红敏光电管(GD-6)接收透射光。吸光度和透光度刻在电位差计转盘上, 电流计起示零作用。

例 已知苦味酸胺溶液在 380nm 波长下的摩尔吸光系数为 $\epsilon = 1.35 \times 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 准确称取苦味酸胺试剂质量 0.02500g , 溶解并稀释至 1L , 取此溶液在 380nm 波长下, 用 1.00cm 吸收池, 测得吸光度为 0.760 , 试求苦味酸摩尔质量是多少?

解 根据公式(5-3-9)得:

$$\begin{aligned} c &= \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0.760}{1.35 \times 10^4 \times 1.00} \\ &= 5.63 \times 10^{-5} \text{mol/L} \\ M &= \frac{m}{n} = \frac{m}{c \cdot V} \\ &= \frac{0.02500}{5.63 \times 10^{-5} \times 1} \\ &= 444 \text{g/mol} \end{aligned}$$

(三) 吸光度的测量

现以721型分光光度计测量溶液的吸光度为例。

1. 仪器调零

打开仪器比色皿室的箱盖和电源开关, 使光电管在无光照射的情况下预热 20min , 旋旋波长调节旋钮至所需波长, 调零电位调节器, 使电表指针调至“0”刻线。

2. 空白试验

将空白溶液和待测溶液倒入比色皿中, 并放入比色皿盒中。将空白液置于光路中, 盖上比色皿室箱盖, 使光电管受光, 调节光量调节旋钮使电表指针在 100% 处。反复操作1和2次, 直到稳定不变。

3. 测量待测溶液吸光度A(或T)

将待测液置于光路中, 此时指针的位置读得待测溶液的吸光度A或T。

测量完毕后, 应将仪器电源开关关闭, 取下电源插头, 取出比色皿洗净擦干、放好。盖好比色皿暗箱, 盖好仪器。

第四章 气 - 固相催化反应工程

本章先叙述气 - 固相催化反应器的基本类型, 反应器设计的基本原则和数学模型, 然后讨论固定床的流体力学、热量和质量传递过程, 绝热式固定床催化反应器的数学模型、设计及优化, 连续换热式固定床催化反应器的一维及二维模型和工程分析, 管式反应器的飞温和参数敏感性, 流化床传递过程和催化反应器的设计, 最后简述催化反应过程进展。

第一节 概述

一、气 - 固相催化反应器的基本类型

气 - 固相催化反应器主要分固定床和流化床两大类。固定床催化反应器分绝热式和连续换热式两类。绝热式如不计入热损失则与外界不换热, 对于可逆放热反应, 依靠本身放出的反应热而使反应气体温度逐步升高; 催化床入口气体温度高于催化剂的起始活性温度, 而出口气体温度低于催化剂的耐热温度。单段绝热催化床适用于绝热温升较小

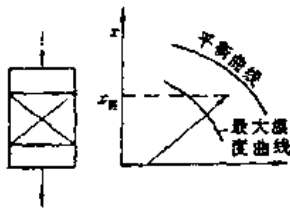


图 5-4-1 单段绝热催化床

的反应, 见图 5-4-1。以天然气为原料的大型氨厂中的一氧化碳中(高)温变换及低温变换, 甲烷化反应都采用单段绝热式。如果单段绝热不能适应要求, 则采用多段绝热床, 反应气体通过第一段绝热床反应至一定的温度和转化率而离可逆放热单反应平衡温度曲线不太远时, 将反应气体冷却至远离平衡温度曲线的状态, 再进行下一段的绝热反应。反应和冷却过程间隔进行, 根据反应的特征, 一般有二段、三段或四段绝热床。根据段间反应气体的冷却方式, 多段绝热床又分为间接换热式和冷激式, 二氧化硫氧化、

乙苯脱氢过程等常用多段间接换热式。图 5-4-2 是多段固定床绝热反应器，图中 (a) 是间接换热式，(b) 是原料气冷激式，(c) 是非原料气冷激式。图 5-4-3 是可逆放热单反应三段间接换热式的操作状况，因此在转化率-温度图上有平衡曲线和最佳温度曲线，换热器是列管式，部分反应气体在管内流动而被冷却，冷却过程中气体的组成不变。如果段间用冷流体与上一段出口反应气体混合，称为冷激式，冷激用的冷流体如果是尚未反应的原料气，称为原料气冷激式；高压下操作的反应器如大型氨合成塔常采用此型。图 5-4-4 是可逆放热单反应三段原料气冷激式操作状况。由于冷激气是原料气，过程的平衡温度曲线和最佳温度曲线在冷激前后都不变，但是冷激后下一段入口气体的转化率比上一段出口转化率降低，因此催化床体积比其他条件相同的间接换热式增大。冷激用的冷流体如果是非关键组分的反应物，称为非原料气冷激式，如一氧化碳变换反应器采用过热水蒸气冷激，冷激后，平衡温度曲线向着同一温度下提高平衡转化率的方向转动；最佳温度曲线也随之变动；可逆放热单反应三段非原料气冷激式催化床的操作状态图见图 5-4-5。冷激式反应器结构简单，便于装卸催化剂，内无冷管，避免由于少数冷管损坏而影响操作，特别适用于大型催化反应器。

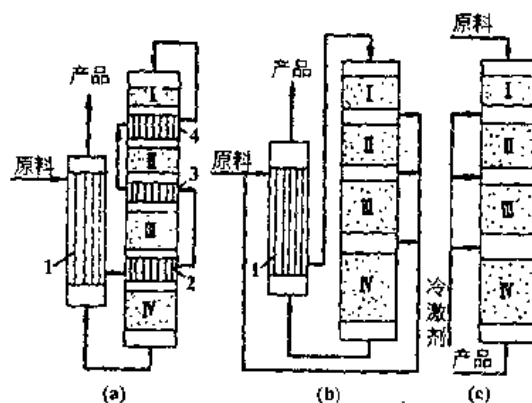


图 5-4-2 多段固定床绝热反应器

(a) 间接换热式；(b) 原料气冷激式；(c) 非原料气冷激式

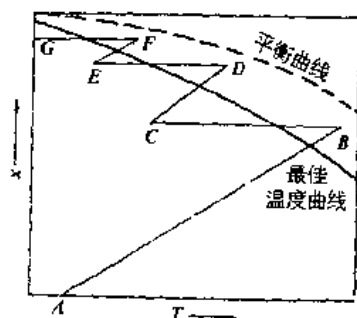


图 5-4-3 单一可逆放热反应三段间接换热式操作状况

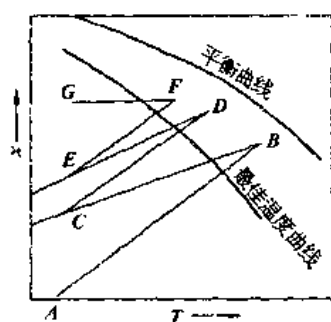


图 5-4-4 单一可逆放热反应三段
原料气冷激式操作状况

催化重整是石油炼制中的重要过程，它以石脑油为原料，可生产高辛烷值汽油和芳烃，其中的大部分反应都是强吸热反应，在绝热反应器中需要由物料本身温度下降来提供反应热，铂重整的操作温度是 $490 \sim 530^{\circ}\text{C}$ ，必须采用三至四段反应器串联，中间由加热炉补充供热。为了降低固定床反应器的压力降，采用径向流动反应器，石油化工过程中的乙苯脱氢制苯乙烯是强吸热反应，常用多段绝热径向反应器。

连续换热式催化床中反应与换热过程同时进行。乙烯催化氧化合成环氧乙烷、苯氧化制顺丁烯二酸酐、萘氧化制邻苯二甲酸酐及乙烯与醋酸气相氧化制醋酸乙烯等反应的反应热大，采用管式催化床，见图 5-4-6，催化剂装载在管内，以增加单位体积催化床的传热面积。载热体在管间流动或汽化以移走反应热。合理地选择载热体是控制反应温度和保持稳定操作的关键。载热体的温度与催化床之间的温差宜小，但又必须移走大量的反应热。反应温度不同，选用的热载体不同：一般反应温度 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 时采用加压热水汽化作载热体而副产中压蒸汽；反应温度 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 时，可采用挥发性低的有机载热体如矿物油，联苯-联苯醚混合物；反应温度在 300°C 以上采用熔盐作载热体，有机载热体和熔盐吸收的反应热都用来产生蒸汽。

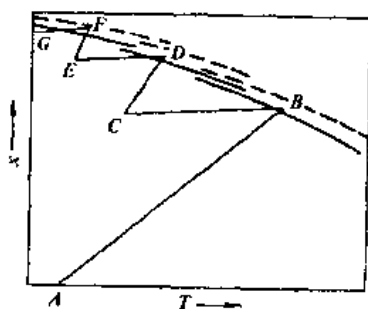


图 5-4-5 三段非原料气冷激式操作状况

某些反应热并不太大而在高压下进行的反应，如中、小型合成氨厂的氨合成，要求高压容器的催化剂装载系数较大和每立方米催化床每日的生产能力或空时产率较高，常

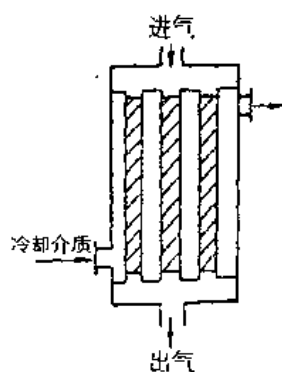


图 5-4-6 外冷列管式催化床

采用催化床上部为绝热层，下部为催化剂装在冷管间而连续换热的催化床，未反应的气体经冷管而被预热，故又称为自热式，绝热层中反应气体迅速升温，冷却层中反应气体被冷却而接近最佳温度曲线。未反应气体经过床外换热器和冷管预热到一定温度而进入催化床。图 5-4-7 是三套管并流式催化床的气体温度分布和操作状况图。冷管是三重套管，外冷管是催化床的换热面，内冷管内衬有内衬管，内冷管与内衬管之间的间距为 1mm，形成隔热的滞气层而使内、外冷管之间的传热可以不计。

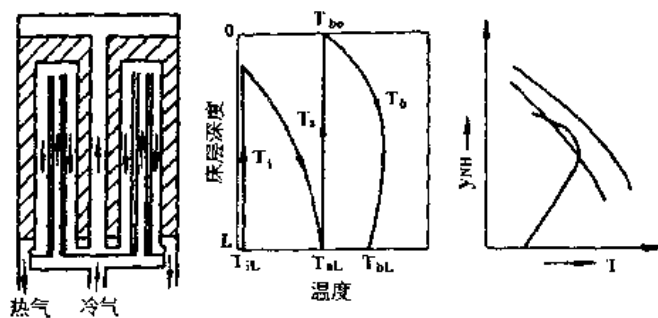


图 5-4-7 三套管并流式冷管催化床温度分布及操作状况

大型制氨装置中的甲烷蒸气转化是强吸热反应，要求外部供热以使催化反应在尽可能高的温度下进行，因此采用外热管式催化床，催化剂装在炉管内，管外燃烧天然气、油田气或重油，以辐射传热方式传热给炉管，烟道气的热量可充分利用。图 5-4-8 是侧壁烧嘴式转化炉。

按照反应气体在催化床中的流动方向，固定床反应器可分为轴向流动与径向流动，轴向流动反应器中气体流向与反应器的轴平行，而径向流动催化床中气体在垂直于反应器轴的各个横截面上沿半径方向流动，见图 5-4-9。径向流动催化床的气体流道短，流速低，可大幅度地降低催化床压降，为使用小颗粒催化剂提供了条件。径向流动反应器的设计关键是合理设计流道使各个横截面上的气体流量均等。对分布流道的制造要求较高，且要求催化剂有较高的机械强度，以免催化剂破损而堵塞分布小孔，破坏了流体

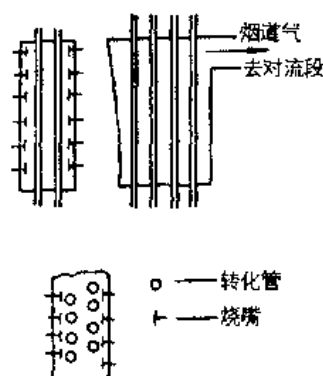


图 5-4-8 侧壁烧嘴式转化炉

的均匀分布。图 5-4-10 是 Topsøe 公司大型氨合成塔的径向二段冷激式及径向二段间接换热。径向催化床中也可以安装冷管。轴径向催化床见图 5-4-12，催化床由无分隔的两部分组成，上部是轴向催化床，下部是轴径向混合流动催化床，便于装卸催化剂。顶端不封闭且侧壁不开孔，气体作轴径向混合流动，主要部分仍用侧壁开孔调节以保证气体作均匀径向流动。



图 5-4-9 径向流动催化反应器

流化床气-固相催化反应器，见图 5-4-13，多用于有机化工中强放热的催化反应，如丙烯氨氧化制丙烯腈和萘氧化制邻苯二甲酸酐等反应，便于移走反应热。

二、反应器设计原则

反应器的设计包括化工设计和机械设计。化工设计的主要内容是选型、确定工艺操作条件和催化床及换热器的工艺尺寸计算；机械设计主要内容是机械结构设计和强度计算。虽然反应工程涉及的只是化工设计，但选型时应考虑到机械设计的要求。进行反应器设计之前，一般应具备下列条件。

(1) 掌握反应过程的热力学数据和比热容、粘度、导热系数及扩展系数等物性数据

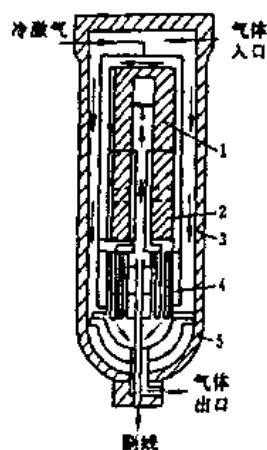


图 5-4-10 径向二段冷激氨合成塔 (Tcosφe 型)

1-第一催化床; 2-催化剂管; 3-第二催化床;

4-热交换器; 5-外筒

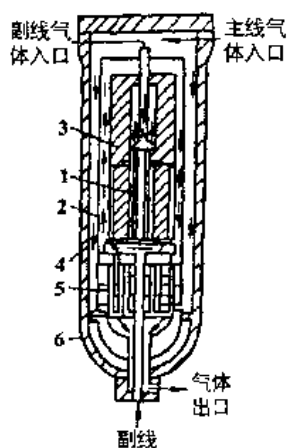


图 5-4-11 径向二段中间换热氨合成塔 (Tcosφe 型)

1-中间热交换器; 2-催化剂管; 3-第二催化床;

4-第一催化床; 5-热交换器; 6-外筒

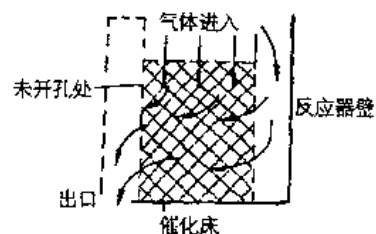


图 5-4-12 轴径向催化床

理想气体状态下的反应热的应平衡常数 K_f 与温度的关系可以通过组分的标准生成

热、标准生成自由焓和理想气体状态下热容与温度的关系式求得

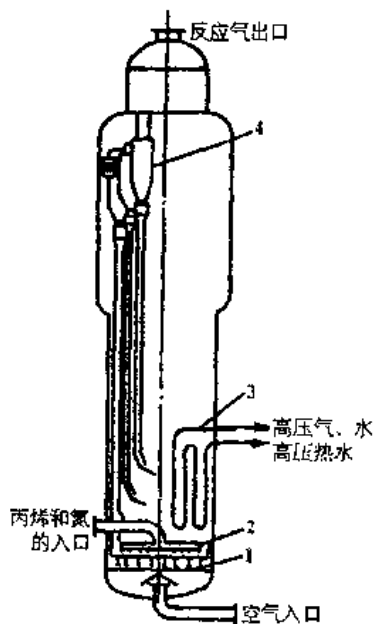


图 5-4-13 流化床气-固相催化反应器

1—空气分布板；2—丙烯和氮分配管；
3—U形冷却管；4—旋风分离器

(2) 尽可能获得反应动力学及传递过程的数据 本征动力学方程一般可以通过科学实验获得。大多数工业催化剂必须考虑内扩散有效因子，单反应的有效因子在测得催化剂的孔径分布和曲折因子后可通过适当的数学模型进行计算。考虑到工业催化剂在使用过程中的中毒、衰老、结焦、还原等项因素，工业催化剂的总体速率随操作条件和使用时间而变，在工程设计中，往往按本征动力学计算，再乘以“活性校正系数”。

催化反应器设计时，应遵循下列基本原则：①设计不只是一个单纯的催化剂用量及优化计算，而是根据工艺的特点和工程实际情况，应用反应工程的观点来确定最佳工艺操作参数，如压力、反应气体的初始组成、最终收率和选择率、空间速度，以及选用合适的催化剂及反应温度，还要考虑到生产过程中生产任务、催化剂活性和工艺参数的某些变化，催化反应器的设计要能与这些变化相适应；②应根据工艺操作参数、设备制备和检修、催化剂的装卸等方面的要求综合起来选用催化床的类型和结构；③高压反应器的筒体内要设置催化床，床外换热器、冷激气管和热电偶管，有时还要放置开工预热用的电加热器。这些部件要在反应器内合理地组合，催化剂的装载系数要高，气流分布要均匀，气流通过反应器的压力降要小；④机械结构要可靠，要考虑到反应器内某些部件处于高温状况下的机械强度和温差应力等因素；⑤多段式催化床要妥善地设计段间气体和冷激气体的分布和均匀混合装置。

以上这些要求往往相互矛盾，设计的任务就是要根据对于催化反应工程基本规律的

认识妥善加以解决,并且反复通过生产实践,积累更多的经验,改进现有催化反应器的结构,发展多种型式的、适应不同要求的新型催化反应器。

三、催化反应器的数学模型

催化反应器的数学模型,根据反应动力学可分为非均相与拟均相两类,根据催化床中温度分布可分为一维模型和二维模型,根据流体的流动状况又可分为理想流动模型(包括活塞流和全混流)和非理想流动模型。

绝大部分工业催化反应不可略去传质和传热过程对总体速率的影响,例如烃类蒸气转化的催化剂要同时考虑气流主体与催化剂颗粒外表面的相间传质和传热及颗粒内部的传质和传热;氨合成、二氧化硫氧化催化剂只要考虑颗粒内部的传质,而颗粒内部温差及相间的温差和浓度差均可略去;铂网上氨氧化的催化剂只要考虑相间的传质和传热。把这些传递过程对反应速率的影响计入模型,称为“非均相”模型。

如果反应属于化学动力学控制,催化剂颗粒外表面上及颗粒内部反应组分的浓度及温度都与气流主体一致,计算过程与均相反应一样,故称为“拟均相”模型。如果某些催化过程的宏观动力学研究得不够,只能按本征动力学处理,而将传递过程的影响、催化剂的中毒、结焦、衰老、还原等项因素合并成为“活性校正系数”,这种处理方法属于“拟均相”模型。应注意活性校正系数与本征动力学参数、催化剂粒度、反应器结构、催化剂装载于反应器中的位置、毒物的品种及含量、催化剂的还原情况及使用时间等条件有关。

若只考虑反应器中沿着气流方向的浓度差及温度差,称为“一维模型”;若同时计入垂直于气流方向的浓度差和温度差,称为“二维模型”。一维拟均相平推流模型是最基础的模型,在这个模型基础上,按各种类型反应器的实际情况,计入轴向返混、径向浓度差及温度差,相间及颗粒内部的传质和传热,便形成了表 5-4-1 的分类。

表 5-4-1 催化反应器数学模型分类

	A. 拟均相模型	B. 非均相模型
一维模型	A I. 基础模型	B I. 基础模型 + 相间及粒内浓度分布及温度分布
	A II. A I + 轴向返混	B II. B I + 轴向返混
二维模型	A III. A I + 径向浓度差及温度差	B III. B I + 径向浓度分布及温度分布
	A IV. A III + 轴向返混	B IV. B III + 轴向返混

表 5-4-1 中基础模型的数学表达式最简单,所需的模型参数最少,数学运算也最简单。模型中考虑的问题越多,所需的传递过程参数也越多,如 B III、B IV 型,其数学表达式非常复杂,求解也十分费时。处理具体问题时,一定要针对具体反应过程及反应器的特点进行分析,选用合适的模型。如果通过检验认为可以进行合理的假定而选用简

化模型时，则采用简化模型进行模拟设计和模拟放大。

第二节 固定床流体力学

催化反应进行时，经常同时发生传热及传质过程，后两者又与流体在床层内的流动状况密切有关。为了研究固定床中化学反应的宏观反应动力学，以寻求最佳反应条件，并进行合理的反应器结构设计，必需先讨论固定床的传递过程，即固定床中的流体力学、传热及传质问题。

一、固定床的物理特性

(一) 非中空固体颗粒的相当直径及形状系数

非中空固体颗粒的相当直径可以用许多不同的方法来表示。在流体力学研究中，常常采用与非中空颗粒体积相等的球体的直径来表示颗粒的相当直径。若非中空颗粒的体积为 V_p ，按等体积的圆球直径计算的非中空颗粒的相当直径 d_p 可表示如下

$$d_p = \left(\frac{6V_p}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5-4-1)$$

再以 S_s 表示与非中空颗粒等体积圆球的外表面积，则

$$S_s = \pi d_p^2 \quad (5-4-2)$$

非球形颗粒的外表面积 S_p 一定大于等体积的圆球的外表面积。因此，引入一个无因次系数 ϕ_s ，称为颗粒的形状系数，其值如下

$$\phi_s = \frac{S_s}{S_p} \quad (5-4-3)$$

即与非中空颗粒体积相等的圆球的外表面积与非中空颗粒的外表面积之比，对于球形颗粒， $\phi_s = 1$ ；对于非球形颗粒， $\phi_s < 1$ 。形状系数说明了颗粒与圆球的差异程度。

形状系数 ϕ_s 可由颗粒的体积及外表面积算得。非中空颗粒的体积可由实验测定，或由其质量及密度计算。形状规则的颗粒，例如圆柱形及三叶草形催化剂颗粒，其外表面积可由直径及高度求出；形状不规则的颗粒外表面积却难以直接测量，这时可由待测颗粒所组成的固定床压力降来计算形状系数。

在固定床传热及传质研究中，通常采用与非中空颗粒外表面积相等的圆球的直径来表示颗粒的相当直径 D_p ；此时

$$D_p = \sqrt{\frac{S_p}{\pi}} \quad (5-4-4)$$

非中空颗粒的相当直径还有另一种常见的表示方法，即以非中空颗粒的比表面积

$S_v \left(S_v = \frac{S_p}{V_p} \right)$ 与相同比表面积的圆球的直径来表示其相当直径。因此, 对于非中空非球形颗粒, 按定义可知, 其相当直径可用下式表示

$$d_s = \frac{6}{S_v} = \frac{6V_p}{S_p} \quad (5-4-5)$$

上述三种颗粒的相当直径 d_p 、 D_p 、 d_s 与形状系数 ϕ_s 间的相互关系可表示如下

$$\phi_s d_p = d_s = \frac{6V_p}{S_p} \quad (5-4-6)$$

及
$$\phi_s = \left(\frac{d_p}{D_p} \right)^2 \quad (5-4-7)$$

(二) 混合颗粒的平均直径及形状系数

某些催化剂是由大块物料破碎成的碎块, 如氨合成用铁催化剂, 形状是不规则的, 大小也不均匀, 这就有一个如何计算混合颗粒的平均粒度及形状系数的问题。

对于大小不等的混合颗粒, 如果颗粒不太细 (如大于 0.075mm), 平均直径可以由筛分分析数据来决定。将混合颗粒用标准筛组进行筛析, 分别称量留在各号筛上的颗粒质量, 然后根据颗粒的总质量分别算出各种颗粒所占的分率。在某一号筛上的颗粒, 其直径通常为该号筛孔净宽及上一号筛孔净宽的几何平均值 (即两相邻筛孔净宽乘积的平方根)。如混合颗粒中, 直径为 d_1 、 d_2 、 $\dots$ 、 d_n 的颗粒的质量分率分别为 x_1 、 x_2 、 $\dots$ 、 x_n , 则该混合颗粒的算术平均直径 $\bar{d}_p$ 为

$$\bar{d}_p = \sum_{i=1}^n x_i d_i \quad (5-4-8)$$

而调和平均直径 $\bar{d}_p$ 为

$$\frac{1}{\bar{d}_p} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{d_i} \quad (5-4-9)$$

在固定床和流化床的流体力学计算中, 用调和平均直径较为符合实验数据。

大小不等且形状也各异的混合颗粒, 其形状系数由待测颗粒所组成的固定床压力降来计算。同一批混合颗粒, 平均直径的计算方法不同, 计算出来的形状系数也不同。

(三) 固定床的当量直径

为了将处理流体在管道中流动的方法应用于固定床中的流体流动问题, 必须确定固定床的当量直径 d_c 。按定义, 固定床的当量直径应为水力半径 R_H 的 4 倍, 而水力半径可由床层的空隙率和单位床层体积中颗粒的润湿表面积计算得到。当不考虑颗粒间相互接触而减少表面积时, 床层中均匀颗粒的比表面积 S_e , 即单位体积床层中颗粒的外表面积, 或颗粒的润湿表面积, 可由床层的空隙率及非中空单颗颗粒的体积 V_p 及外表面积 S_p 计算而得

$$S_c = \frac{(1-\epsilon) S_p}{V_p} = \frac{6(1-\epsilon)}{d_s} \quad (5-4-10)$$

按水力半径的定义得

$$R_H = \frac{\text{有效截面积}}{\text{润湿周边}} = \frac{\text{床层的空隙体积}}{\text{总的润湿面积}} = \frac{\epsilon}{S_c}$$

因此床层的当量直径

$$d_e = 4R_H = \frac{4\epsilon}{S_c} = \frac{2}{3} \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right) \varphi_s d_p \quad (5-4-11)$$

当床层由单孔环柱体，多通孔环柱体等中空颗粒组成时，不能使用式(5-4-11)。

(四) 固定床的空隙率及径向流速分布

固定床的空隙率是颗粒物料层中颗粒间自由体积与整个床层体积之比，它是固定床的重要特性之一。空隙率对流体通过床层的压力降、床层的有效导热系数及比表面积都有重大的影响。床层空隙率 ϵ 的数值与下列因素有关：颗粒形状、颗粒的粒度分布、颗粒表面的粗糙度、充填方式、颗粒直径与容器直径之比等。

紧密填充固定床的床层空隙率低于疏松填充固定床，反应器中充填催化剂时应以适当方式加以震动压紧，床层的压力降虽较大，但装填的催化剂可较多。固定床中同一截面上的空隙率也是不均匀的，近壁处空隙率较大，而中心处空隙率较小，图5-4-14是固定床的局部空隙率，其值随径向距离而变化；横坐标是按 d_p 数目计算的离壁距离，固定床由均匀球形颗粒乱堆在圆形容器中组成。由图5-4-14，近壁0~1个颗粒直径处，局部床层空隙率变化较大。因此固定床中存在流速的不均匀分布，见图5-4-15，由图可见，以径向距离 r 处局部流速 $u(r)$ 与床层平均流速 u 之比表示的径向流速分布，以0~1个颗粒直径处变化最大。由图5-4-14及图5-4-15可见，距壁4个颗粒直径处，床层空隙率和流速分布趋平坦，因此一般工程上认为当 d_t/d_p 达8时，可不计壁效应。

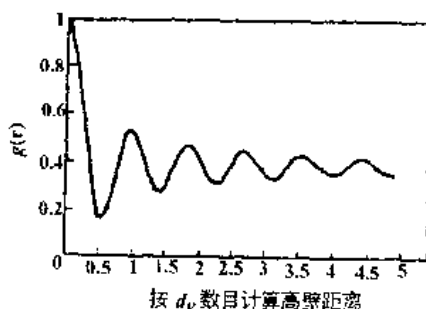


图 5-4-14 孔隙率分布

$d_t = 75.5\text{mm}$, $d_p = 7.035\text{mm}$

如果固定床与外界换热，床层非等温，存在着径向温度分布，则床层中径向流速分布的变化比等温时还要大；当管内 Re 数增大时，径向流速分布可趋向平坦，见图5-4

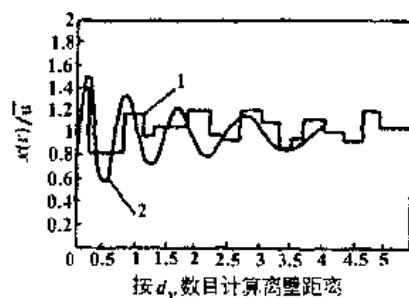


图 5-4-15 孔隙率分布

1—Stephenson 和 Stewart 用光学法测量结果；2—本文结果

- 16。管式催化床内直径一般为 25 ~ 40mm，而催化剂颗粒直径一般为 5 ~ 8mm，即管径与催化床颗粒比 d_t/d_p 相当小，此时壁效应对床层中径向空隙率分布和径向流速分布及催化反应性能的影响必须考虑。

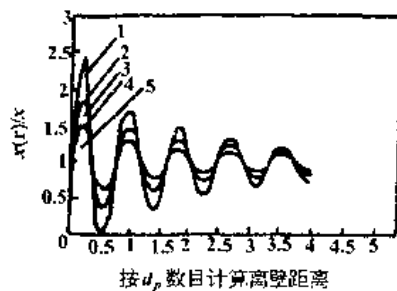


图 5-4-16 不同雷诺数下的速度分布

1— $Re_p = 1.8$ ；2— $Re_p = 58.9$ ；3— $Re_p = 117.9$ ；
4— $Re_p = 589.2$ ；5— $Re_p = 1178.5$

二、单相流体在固定床中的流动及压力降

(一) 流动特性

流体在固定床中的流动比在空管内的情况要复杂得多。在固定床中、流体在颗粒物料所组成的孔道中流动，这些孔道相互交错联通，而且是弯曲的；各个孔道的几何形状相差甚大，其横截面积也很不规则且不相等，各个床层横截面上孔道的数目也不相同。

床层中孔道的特性主要取决于构成床层的颗粒特性：粒度、粒度分布、形状及粗糙度，即影响床层空隙率的因素都与孔道的特性有关。颗粒的粒度越小，则构成的孔道数目越多，孔道的截面积也越小。颗粒的粒度越不均匀，形状越不规则，表面越粗糙，则构成的孔道越不规则，各个孔道间的差异也就越大。一般说来，如果颗粒是随意堆积

的, 床层直径与平均颗粒直径之比大于 8 时, 床层任何部分的空隙率大致相同。床层中的自由体积并不等于所有孔道的总体积, 而是存在部分死角, 死角中的流体处于不流动的状态。流体在床层中的孔道内流动时, 经常碰撞前面的颗粒, 加上孔道截面的不均匀, 时而扩大, 时而缩小, 以致流体作轴向流动时, 往往在颗粒间产生再分布, 流体的旋涡运动不如在空管中那么自由。由于孔道特性的改变以及流体的再分布, 旋涡运行的范围要受到流动空间的限制, 即取决于孔道的形状及大小。在固定床内流动的流体旋涡的数目比在与床层直径相等的空管中流动时要多得多。在空管中流体的流动状态由滞流转入湍流时是突然改变的, 转折非常明显; 在固定床中流体的流动状态由滞流转入湍流是一个逐渐过渡的过程, 这是由于各孔道的截面积不相同, 在相同的体积流率下, 某一部分孔道内流体处于滞流状态, 而另一部分孔道内流体则已转入湍流状态。

(二) 单相流体通过固定床的压力降

单相流体通过固定床时要产生压力损失, 主要来自两方面: 一方面是由于颗粒的粘滞曳力, 即流体与颗粒表面间的摩擦; 另一方面, 由于流体流动过程中孔道截面积突然扩大和收缩, 以及流体对颗粒的撞击及流体的再分布而产生。在低流速时, 压力降主要是由于表面摩擦而产生, 在高流速及薄床层中流动时, 扩大、收缩则起着主要作用。如果容器直径与颗粒直径之比值较小, 还应计入壁效应对压力降的影响。

计算单相流体通过固定床压力降的方法很多, 其中有许多都是利用流体在空圆管中流动时的压力降公式, 加以合理地修改而成。下面介绍其中一种使用最广泛的方法。流体在空圆管中作等温流动, 且流体密度的变化可不计时, 压力降可表示为

$$\Delta p = 4f \frac{L}{d} \frac{\rho_f (u_{0e})^2}{2} \quad (5-4-12)$$

式中 L 为管长, m ; d 为圆管的内径, m ; ρ_f 为流体的密度, kg/m^3 ; u_{0e} 为流体的平均流速, m/s ; f 为摩擦系数, 无因次; Δp 为压力降, N/m^2 。

上式应用于固定床时, u_{0e} 应为流体在床层孔道中的真正平均流速 u_e , 圆管的直径应以固定床的当量直径 d_e 代替, 而管长则应以流体在固定床中的流动途径来代替。将 $u_e = u_0/\epsilon$, $d_e = \frac{2}{3} \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right) d_s$ 代入式 (5-4-12), 又考虑到流体在固定床中的流动途径远大于固定床的高度 L , 并等于 L 的若干倍, 则固定床的压力降可表示为

$$\Delta p = f_M \frac{\rho_f u_0^2}{d_s} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right) L \quad (5-4-13)$$

式中 u_0 为以床层空截面积计算的流体平均流速, m/s ; f_M 为修正摩擦系数。

经实验测定, 修正摩擦系数 f_M 与修正雷诺准数 Re_M 的关系可表示如下

$$f_M = \frac{150}{Re_M} + 1.75 \quad (5-4-14)$$

$$\text{而} \quad Re_M = \frac{d_s \rho_f u_0}{\mu} \left(\frac{1}{1-\epsilon} \right) = \frac{d_s G}{\mu} \left(\frac{1}{1-\epsilon} \right) \quad (5-4-15)$$

式中 μ 为流体的粘度, $kg/(m \cdot s)$; G 为流体的质量流率, $kg/(m^2 \cdot s)$ 。

当 $Re_M < 10$ 时, 处于滞流状况, 式 (5-4-14) 中 $\frac{150}{Re_M} \gg 1.75$, 即式 (5-4-13) 可化简为

$$\Delta P = 150 \frac{(1-\epsilon)^2 \mu u_0}{\epsilon^3 d_s^2} L \quad (5-4-16)$$

当 $Re_M > 1000$ 时, 处于完全湍流状况, 式 (5-4-16) 中 $\frac{150}{Re_M} \ll 1.75$, 即式 (5-4-13) 可化简为

$$\Delta P = 1.75 \frac{\rho_f u_0^2}{d_s} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right) L \quad (5-4-17)$$

若床层中颗粒大小不均匀, 用式 (5-4-16) 时, 应采用颗粒的平均相当直径 $\bar{d}_s$ 。由于平均相当直径 $\bar{d}_s$ 是根据颗粒的比表面积 S_v 算出, 可知

$$\bar{d}_s = \frac{6}{S_v} = \frac{6}{\sum_{i=1}^n x_i S_{vi}} = \frac{6}{\sum_{i=1}^n x_i (6/d_{si})} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n x_i / d_{si}} \quad (5-4-18)$$

式中 S_v 是比表面积, 而 x_i 是比表面积为 S_{vi} 而相当直径为 d_{si} 的颗粒所占的体积分率。若各种颗粒的相对密度相同, 则体积分率亦为质量分率。由式 (5-4-18) 可见, 如果各种粒度颗粒的形状系数相差不大, $\bar{d}_s$ 即为按式 (5-4-9) 计算的调和平均直径 d_p 与平均形状系数的乘积。

如果 d_i/d_s 的比值不够大时, 应考虑壁效应对固定床压力降的影响。根据 d_i/d_s 比值在 7~91 的范围内的实验结果整理获得下列关联式

$$\left(\frac{\Delta P \rho_f}{G^2} \right) \left(\frac{d_s}{L} \right) \left(\frac{\epsilon^3}{1-\epsilon} \right) \left(\frac{1}{M} \right) = \frac{150 \mu (1-\epsilon) M}{G d_s} + 1.75 \quad (5-4-19)$$

$$\text{式中} \quad M = 1 + \frac{2}{3} \left(\frac{d_s}{d_i} \right) \left(\frac{1}{1-\epsilon} \right) \quad (5-4-20)$$

如果使用的催化剂是中空的环柱体, Reichelt 等提出环柱体的当量直径 d'_s 表示如下

$$d'_s = \frac{6V_{cyl}}{S_{cyl}} E^n \quad (5-4-21)$$

式中 V_{cyl} 是环柱体的体积, S_{cyl} 是环柱体的表面积, E 由下式确定

$$E = \frac{V_p S_{cyl}}{S_p V_{cyl}} \quad (5-4-22)$$

式中, V_p 和 S_p 是外形与环柱体相等的圆柱体的体积和外表面积, 式 (5-4-22) 中指数 n 由下式确定

$$n = \frac{d_i/d_s}{(\epsilon d_i^2/d_s^2)^{0.4} + (0.010 \epsilon d_i^2/d_s^2)^{0.75}} \quad (5-4-23)$$

式中 d_i 为环柱体内径。

(三) 影响固定床压力降的因素

影响固定床压力降的因素可以分为两个方面: 一方面是属于流体的, 如流体的粘

度、密度等物理性质和流体的质量流率；另一方面是属于床层的，如床层的高度和流通截面积、床层的空隙率，和颗粒的物理特性如粒度、形状、表面粗糙度等。下面就这些因素进行一些讨论。

流体的物理性质如粘度、密度，决定于反应物系的温度、压力和组成，是反应器操作工艺所确定的，不能由于降低床层压力降的需要而进行改变。往往在反应器中温度及物系组成有相当明显的变化，导致流体的物理性质有明显的变化；这时，床层压力降的计算最好采用分段计算的办法，每一分段中取流体的平均温度、平均压力和平均组成下的物理性质来计算。

流体的质量流率和床层的高度及流通截面积是密切联系的。当反应器的生产任务及反应物料的质量流量 W 不变时，对于一定的催化床体积 V_R ，其高度 L 和床层截面积 A 可以有不同的比例，如 L/A 比值增大，则不但由于增大 L 而增加压力降 Δp ，而且由于减小 A 而使质量流率 G 增大而增加压力降。当 $Re_M > 1000$ 时， Δp 正比于 $G^2 L$ ，即 V_R 一定时， Δp 正比于 $(W/A)^2 L$ ，或 Δp 正比于 L^3 。由此看来，对于一定的催化床体积，在可能范围内采用加大床层直径，同时相应地减小床层高度的方法，有利于降低床层压力降。如果催化反应在高压下进行，从高压容器的角度，采用减小容器内径、相应地增加容器高度的方法，有利于减小高压容器壁厚及便于制造，这个要求和降低催化床压力降的要求是相矛盾的。但如果将反应气体在催化床内的流动由轴向流动（气流方向与反应器的主轴相同）改为径向流动（气流方向与主轴垂直），这样就减小了气流在催化床内流动的路程，同时增加了垂直于流向的通气截面积和减小了气流速度，从而大幅度地减少了床层的压力降，为使用小颗粒催化剂，提高催化剂活性及催化床的生产强度创造了良好的条件。

颗粒粒度和形状是影响床层压力降的另一重要因素。形状相同的颗粒，减小颗粒的相当直径，会导致固定床压力降增加。当 $Re_M < 10$ 时，压力降反比于颗粒相当直径的平方；当 $Re_M > 1000$ 时，压力降反比于相当直径。颗粒的筛析范围相同，形状系数小的颗粒（如片状），其相当直径减小，床层的压力降增大。

床层空隙率对压力降的影响十分显著，当 $Re_M > 1000$ 时，压力降正比于 $\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3}$ ， ϵ 由 0.4 增至 0.5 时，压力降可降至原来的 1/2.3。床层空隙率的大小与颗粒的形状、粒度分布、填充方法、颗粒直径与容器直径之比值等因素有关。颗粒疏松填充时，床层空隙率大于紧密填充；环柱状颗粒组成的床层的空隙率大于圆柱状颗粒；混合颗粒的粒度越不均匀，小颗粒填充在大颗粒之间，所组成的床层空隙率越小。催化剂在使用过程中逐渐破碎、粉化，当质量流率不变时，由于空隙率减小，床层压力降相应地逐步增大。催化剂使用后期床层压力降较前期压力降增加的程度随催化剂的机械强度而定，即使不计入破损，操作一段时期后，由于床层中颗粒填实，使床层下沉，空隙率降低而增高压力降。

当床层直径 d_t 与颗粒直径 d_p 的比值小于 8，或者在催化床中装有冷管，冷管间距与催化剂颗粒直径之比值低于 8 时，壁效应的影响不容忽视。若床层中发生空隙率不均

匀的现象,则空隙率降低的局部区域中反应气体流速较高,由此产生床层中径向截面上流速、温度及反应速率都不均匀,恶化了反应器的操作性能。

三、径向流动反应器中流体的分布

径向流动装置由于流体流通的截面积大,流速小,流道短,具有床层压力降小的显著特点,近年来在化工、石油、原子能等工业得到了广泛应用;特别在许多催化反应过程,如氨合成、铂重整、乙苯脱氢等都已使用了径向流动反应器。径向流动反应器不但具有降低系统的压力降,节约动能消耗,降低对于鼓风机、循环压缩机的要求等优点,而且为采用较小颗粒的催化剂提高空间速度创造了有利条件,从而提高了设备的空时产率。但径向流动反应器应合理地设计分布气体的流道,对分布流道的制造要求较高,且要求催化剂有较高的机械强度,以免由于催化剂破损而堵塞布气小孔,破坏了流体的均匀分布。

在图 5-4-9 径向流动催化反应器中,流体沿中心管向下流动,同时经中心管壁上小孔流入催化床,在催化床中由内向外流动,再经催化床外侧器壁上小孔流入外围的环隙集合后流出反应器。图中分流的中心管称为分流流道,合流的环隙称为合流(或集流)流道。为了使得反应气体沿轴向高度在催化床中均匀分布,就必须研究流体在分流流道和合流流道中流动时的静压分布,以及分流和合流情况下流体穿过侧壁小孔的阻力系数等有关流体力学规律。

(一) 变质量流动和动量交换系数

流体在流道中作定态流动时,中途不与外界发生质量交换,即恒质量流动,流道中不同截面处流体的静压、动能、位能与多种摩擦阻力之间的关系服从柏努利方程。如果在分流和合流的主流道中的流体与外界有质量交换,即变质量流动,就不能应用柏努利方程,而要用动量守恒原理来分析其中流体静压及动能间的变化规律。

图 5-4-17 (a) 和图 5-4-17 (b) 是定态操作情况下等截面分流流道和合流流道中流体经侧壁孔流出和流入的某一小段。

流体在分流或合流侧壁孔的主流道上游截面 1-1 处的质量流量为 W , 流速为 u , 静压为 p 。经侧壁孔由于分流或合流引起的质量流速的变化为 dW ; 分流时, $dW < 0$, 合流时 $dW > 0$ 。侧壁孔的流道下游截面 2-2 处, 流体的质量流速为 $W + dW$, 流速为 $u + du$, 静压为 $p + \Delta p$ 。截面 1-1 与截面 2-2 间的距离是 dl 。A 为流速截面积。根据牛顿第二定律: 物体的动量对时间的变化率与作用在该物体上外力的合力 $\sum \vec{F}$ 成正比, 且沿着合力的方向, 对于分、合流管中单位时间内流体动量的变化, 可写成

$$\sum \vec{F} = \Delta (Wu) \quad (5-4-24)$$

将上式应用于 dl 长变质量流动的微元段流道, 若只计入不可逆的摩擦损失 dR_u , 可写成

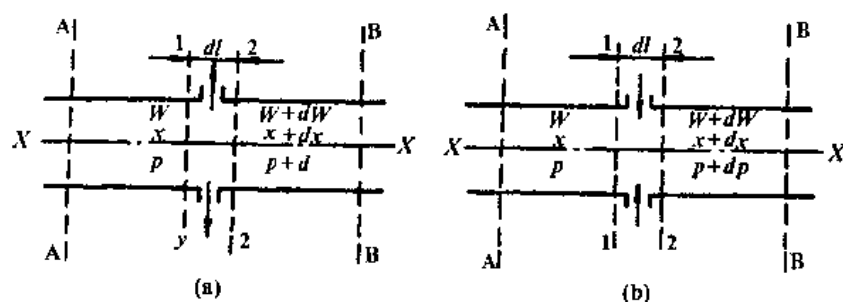


图 5-4-17 分流及合流流道

(a) 分流流道; (b) 合流流道

$$[p - (p + dp) - dR_n] A = (W + dW)(u + du) - Wu \quad (5-4-25)$$

以质量流量 $W = \rho_f u A$ 代入上式, 略去高阶项 $dW \cdot du$, 并计入 $dR_n = \frac{f \rho_f u^2}{d_e} dl$, 可得

$$dp + 2\rho_f u du + \frac{f}{d_e} \frac{u^2}{2} \rho_f dl = 0 \quad (5-4-26)$$

式中 (5-4-26) 即为变质量流动的主流道内动量守恒微分方程, 或简称动量微分方程, 它与柏努利机械能量守恒微分方程的区别仅在于第二项的系数, 式中 d_e 是流道的当量直径。

若将式 (5-4-26) 对所观察侧孔的上游主流道截面 A 处及下游流道截面 B 处进行积分, 两截面的间距为 Δl , 可得

$$p_B - p_A + (u_B^2 - u_A^2) \rho_f + R_n = 0 \quad (5-4-27)$$

实际上, 将动量守恒方程应用于分流及合流的主流道中的流体流动时, 还要考虑到流体经侧孔流出或流入时造成的涡流对主流道流体能量的损失, 为此, 对动量交换项乘上一个动量交换系数 K , 即式 (5-4-26) 最后修正为

$$dp + 2K\rho_f u du + \frac{f}{d_e} \frac{u^2}{2} \rho_f dl = 0 \quad (5-4-28)$$

而式 (5-4-27) 最后修正为

$$p_B - p_A + K(u_B^2 - u_A^2) \rho_f + R_n = 0 \quad (5-4-29)$$

动量交换系数与各种因素的关系必需通过实验测定。华东化工学院研究了适用于径向流动反应器流体流动条件的动量交换系数。研究在等截面圆形及圆环形截面不锈钢管道中用空气及 CO_2 作为介质进行, 侧壁小孔均匀分布在垂直于管轴线的截面上, 开孔处光滑, 分流后流体经静压箱测得其静压。实验结果表明, 动量交换系数与主流道的形状无关, 而决定于主流道的分流及合流前后的流速比, 分流时流速比取 u_B/u_A , 合流时取 u_A/u_B 。

分流情况下, 动量交换系数 K_d 与 u_B/u_A 的关系见图 5-4-18, u_B/u_A 的实验范围为 0.56 ~ 0.96。图 5-4-18 上曲线可回归成

$$K_d = 0.57 + 0.15 \frac{u_B}{u_A} \quad (5-4-30)$$

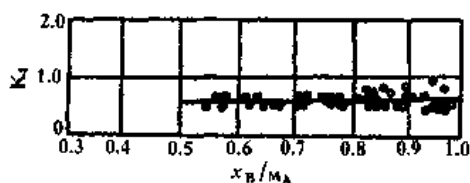


图 5-4-18 分流动量交换系数和主流道流速比的关系

合流情况下, 动量交换系数 K_c 与 u_A/u_B 的关系见图 5-4-19, u_A/u_B 的实验范围为 0.3 ~ 0.98。图 5-4-19 上曲线可回归成

$$K_c = 0.98 + 0.17 \frac{u_A}{u_B} \quad (5-4-31)$$

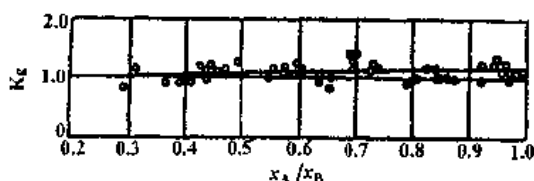


图 5-4-19 合流动量交换系数和主流道流速比的关系

在径向流动反应器中, 如果侧孔是密布的, 无论分流或合流, 每个侧孔前后的主流道流体流速变化很小, 即 $u_A \approx u_B$, 此时分流动量交换系数 $K_d = 0.72$, 而合流动量交换系数 $K_c = 1.15$ 。分流动量交换系数 $K_d < 1$, 表明由于分流造成涡流, 主流道流体由于动量交换而获得的能量比动量交换系数为 1 时的理论值小; 而合流动量交换系数 $K_c > 1$, 表明由于合流造成涡流, 主流道流体所失去的能量比理论值大。

例 某日产一千吨径向氨合成塔, 第二段径向层高 9.53m, 等截面分流流道当量直径, d_e 为 0.044m, 气体进入分流流道的流速 u_{A0} 为 9.72m/s; 气体密度 ρ_f 为 50.8kg/m³, 摩擦系数 f 为 0.025, 分流动量交换系数 K_d 为 0.72, 试计算分流流道内静压分布。

解 (图 5-4-20) 是等截面均布分流流道的流体分布图。L 为流道的全长, 以进口端作为计算距离的基准, 则距离进口端 l 处流体的流速 u_A 与 l 呈下列线性关系

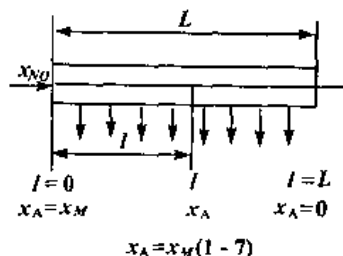


图 5-4-20 等截面均布分流流道的流体分布图

$$u_A = u_{A0} \left(1 - \frac{l}{L} \right)$$

以比长度 $\bar{l}$ 代替 l/L , 可写成

$$u_A = u_{A0} (1 - \bar{l}) \quad (5-4-32)$$

将式 (5-4-32) 与动量微分方程式 (5-4-28) 联立, 可得

$$dp_A + 2K_d \rho_f (u_{A0})^2 (1 - \bar{l}) d(1 - \bar{l}) + \frac{\pi L (u_{A0})^2}{d_e^2} \rho_f (1 - \bar{l})^2 d\bar{l} = 0 \quad (5-4-33)$$

式中 p_A 为分流流道内气体静压, Pa。上式边界条件如下: $\bar{l} = 0$ 时, $u_A = u_{A0}$, $p_A = p_{A0}$; $\bar{l} = 1$ 时, $u_A = 0$ 。自 $\bar{l} = 0$ 积分到 $\bar{l} = 1$, 可得

$$\Delta p_A = p_A - p_{A0} = (u_{A0})^2 \rho_f \left\{ K_d [1 - (1 - \bar{l})^2] - \frac{Lf}{6d_e} [1 - (1 - \bar{l})^3] \right\} \quad (5-4-34)$$

式 (5-4-34) 是表征分流流道内静压分布的方程。

按已知条件可得比静压差

$$\begin{aligned} \bar{\Delta p}_A &= \frac{\Delta p_A}{(u_{A0})^2 \rho_f} = K_d [1 - (1 - \bar{l})^2] - \frac{Lf}{6d_e} [1 - (1 - \bar{l})^3] \\ &= 0.72 \times [1 - (1 - \bar{l})^2] - 0.902 \times [1 - (1 - \bar{l})^3] \end{aligned}$$

$$\Delta p_A = \bar{\Delta p}_A \cdot (u_{A0})^2 \rho_f = 4800 \bar{\Delta p}_A$$

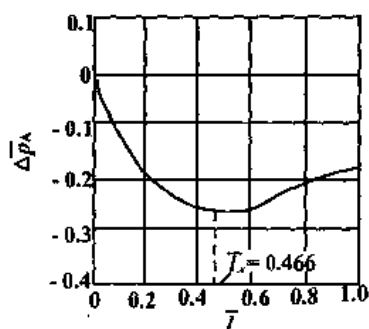
计算结果列于 (表 5-4-2)。

表 5-4-2 分流流道内静压分布计算

l/m	0	0.953	1.906	2.859	3.812	4.765	5.718	6.671	7.624	8.577	9.530
$\bar{l}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$\bar{\Delta p}_A$	0	-0.1076	-0.1809	-0.225	-0.246	-0.249	-0.239	-0.222	-0.204	-0.188	-0.182
Δp_A	0	-516	-868	-1082	-1182	-1196	-1149	-1068	-977	-903	-874

(图 5-4-21) 是 $\bar{\Delta p}_A$ 对 $\bar{l}$ 标绘的曲线, 于 $\bar{l}_x = 0.466$ 处, Δp_A 呈现最小值, 这是因为在分流流道进口端附近, 摩擦损失占优势, 流道内静压下降; 当 $\bar{l} > 0.466$ 时, 动量交换项占优势, 流道内静压又回升。

当分流流道进口端流速 u_{A0} 不变, 分别改变流道长度 L , 摩擦系数 f 及当量直径 d_e 时, 会改变摩擦损失项与动力交换项的相对大小, 因而改变等截面分流流道内相对静压差 $\bar{\Delta p}_A$ 与 $\bar{l}$ 的关系。由式 (5-4-33) 可见, 如果 $K_d \gg \frac{Lf}{6d_e}$, 即摩擦损失项可略去不计

图 5-4-21 $\Delta \bar{p}_A - \bar{l}$ 图

时, 流道内静压随 $\bar{l}$ 的增大而上升, 此时称为流动处于“动量交换控制”。如果 $K_d \ll \frac{Lf}{6d_e}$, 即动量交换项可略去不计时, 流道内静压随 $\bar{l}$ 的增大而下降, 此时称为流动处于“摩擦损失控制”。

当进口端流速增大, 而 L 、 f 、 d_e 均保持不变时, 则相对静压差 $\Delta \bar{p}_A$ 与 $\bar{l}$ 的关系不变, 但静压差 $\Delta \bar{p}_A$ 却随 $(u_{A0})^2 \rho_f$ 值的增大而增大。

例某日产一万吨径向氨合成塔, 第二段径向层高 9.53m, 等截面合流流道当量直径 d_e 为 0.166m, 合流流道出口处气体流速 u_{B0} 为 11.92m/s, 气体密度 ρ_f 为 45kg/m³, 摩擦系数 f 为 0.0174, 合流动量交换系数 K_o 为 1.15, 试计算合流流道内静压分布。

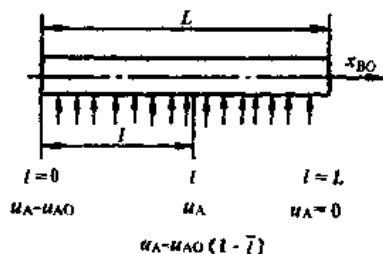


图 5-4-22 等截面均布合流流道的流体分布图

解 (图 5-4-22) 是等截面均布合流流道的流体分布图。以进口端作为计算基准, 则距离进口端 l 处的流体的流速 u_B 与 l 呈下列线性关系

$$u_B = u_{B0} \frac{l}{L} = u_{B0} \bar{l} \quad (5-4-35)$$

将式 (5-4-35) 与动量微分方程式 (5-28) 联立, 可得

$$dp_B + 2K_o \rho_f (u_{B0})^2 \bar{l} d\bar{l} + \frac{fL(u_{B0})^2}{d_e} \bar{l}^2 d\bar{l} = 0$$

式中 p_B 为合流流道内气体静压, Pa。式 (5-4-36) 边界条件如下: $\bar{l} = 0$ 时, $u_B = 0$;

$\bar{l} = 1$ 时, $u_B = u_{B0}$, $p_B = p_{B0}$ 。自 $\bar{l} = 0$ 积分到 $\bar{l} = 1$, 可得

$$\Delta p_B = p_B - p_{B0} = - (u_{B0})^2 \rho_f \left(K_c \bar{l}^2 + \frac{L f}{6 d_e} \bar{l}^3 \right) \quad (5-4-36)$$

式 (5-4-36) 是表征合流流道内静压分布的方程。

按已知条件, 可得比静压差

$$\Delta \bar{p}_B = \frac{\Delta p_B}{(u_{B0})^2 \rho_f} = - \left(K_c \bar{l}^2 + \frac{L f}{6 d_e} \bar{l}^3 \right) = -1.15 \bar{l}^2 - 0.1665 \bar{l}^3$$

$$\bar{p} = \bar{p}_B \cdot (u_{B0})^2 \rho_f = 6394 \bar{p}_B$$

计算结果列于 (表 5-4-3)。

表 5-4-3 合流流道内静压的分布计算

l/m	0	0.953	1.906	2.859	3.812	4.765	5.718	6.671	7.624	8.577	9.530
$\bar{l}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$\Delta \bar{p}_B$	0	-0.046	-0.0473	-0.1079	-0.1946	-0.308	-0.450	-0.621	-0.821	-1.053	-1.317
Δp_B	0	-74.2	-302	-690	-1244	-1971	-2880	-3970	-5250	-6730	-8420

(图 5-4-23) 是 $\Delta \bar{p}_B$ 对 $\bar{l}$ 标绘的曲线。

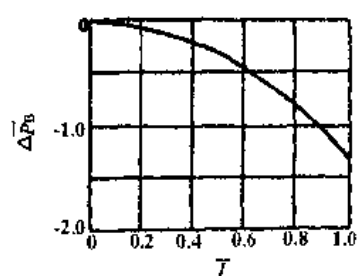
当合流流道出口处流速 u_{B0} 不变, 无论怎样改变流道长度 L , 摩擦系数 f 及当量直径 d_e 时, Δp_B 总是负值, 即等截面均布合流流道内静压总是下降的。

当出口处流速 u_{B0} 增大, 而 L 、 f 、 d_e 均保持不变时, 则比静压差 $\Delta \bar{p}_B$ 与 $\bar{l}$ 的关系不变, 但静压差 Δp_B 却随 $(u_{B0})^2 \rho_f$ 值的增大而增大。

(二) 穿孔阻力系数

图 5-4-24 是径向反应器流体分布图, 反应气体从中心分流流道 A 自上而下流动, 同时通过内分布筒侧壁小孔不断分流, 经过催化床, 又经过外分布筒侧壁小孔进入外合流流道 B, 自上而下, 合流后流出反应器。如果要求流体沿催化床轴向高度均匀分布, 其必要条件是催化床的 I - I 环面上静压 p'_A 与 II - II 环面上静压 p'_B 之差值沿轴向高度处处保持相等。由例 1 及例 2 可知分流及合流流道内流体的静压分布情况不同, 即沿轴向高度分流流道内静压 p_A 与合流流道内静压 p_B 之差值不能保持处处相等。因此, 需要调节沿轴向高度流体穿过侧壁小孔的能量损失, 以保持 p'_A 与 p'_B 之差值处处相等。

径向反应器的分流、合流流体通过侧壁孔流出、流入时的穿孔能量损失 ΔH_0 应包括支流流体和主流流体进行动量交换而引进的能量变化, 流体转弯、进入及离开小孔时

图 5-4-23 $\Delta \bar{p}_B - \bar{l}$ 图

的收缩及扩大，和克服孔壁摩擦引起的能量损失。一般将穿孔能量损失表示为流体穿孔流速的动压头与局部阻力系数的形式

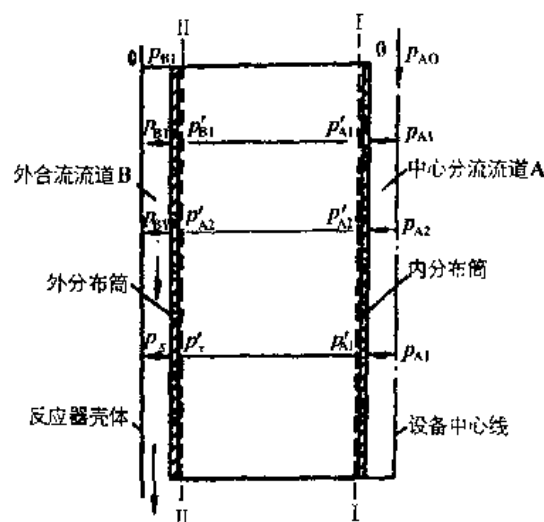


图 5-4-24 径向反应器流体分布示意图

$$\Delta H_0 = \zeta_0 \frac{u_0^2 \rho_f}{2} \quad (5-4-37)$$

式中 ΔH_0 为流体穿孔能量损失，Pa； u_0 为按孔截面积计算的流体穿孔流速，m/s； ζ_0 为穿孔阻力系数，无因次。

用空气和二氧化碳气作为介质，研究了适用于径向反应器分流、合流情况的穿孔阻力系数与有关因数之间的关系，实验装置简图见图 5-4-25。分流或合流的支流流体都经过静压箱收集、测压并测量流量，静压箱截面积远大于主流道的截面积，静压箱内流体流速很小，测量静压箱处流体的静压，即为侧壁孔外 C-C 截面处静压。

若以静压能衡算式（即不计速度头）整理分流穿孔能量损失，则可列出下列方程

$$p_A = p_c + R_n + \Delta H_{0d} \quad (5-4-38)$$

以静压能衡算式整理合流穿孔能量损失，则可得

$$p_c = p_B + R_n + \Delta H_{0c} \quad (5-4-39)$$

上两式中, ΔH_{0d} 及 ΔH_{0c} 分别为分流及合流穿孔能量损失。

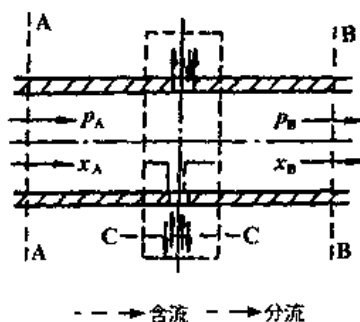


图 5-4-25 穿孔阻力系数测试装置简图

实验结果表明：①若流体穿孔雷诺准数 Re_0 ($Re_0 = \frac{d_0 u_0 \rho}{\mu}$) 超过 4000, Re_0 对穿孔阻力系数 ζ_0 已无影响；②实验时, 主流道雷诺准数可达 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$, 穿孔阻力系数决定于穿孔流速与主流道流体流速 u 的流速比 u_0/u ；③主流道截面形状和孔截面积 A_0 与主流道截面积 A 之截面积比 A_0/A 对穿孔阻力系数的影响可略去不计。

对于分流, 主流道流速 u 按分流前流速 u_A 计算, 在 $u_0/u = 0.2 \sim 25$ 的条件下, 从实验数据可归纳出分流穿孔阻力系数 ζ_{0d} 与 u_0/u 的关联式如下

$$\left. \begin{aligned} \text{当 } u_0/u \leq 2.5 \text{ 时, } \zeta_{0d} &= 2.52 \left(\frac{u_0}{u} \right)^{-0.432} \beta \\ \text{当 } 2.5 < u_0/u < 8 \text{ 时, } \zeta_{0d} &= 1.81 - 0.046 \left(\frac{u_0}{u} \right) \beta \\ \text{当 } u_0/u \geq 8 \text{ 时, } \zeta_{0d} &= 1.45\beta \end{aligned} \right\} \quad (5-4-40)$$

对于合流, 主流道流速 u 按合流后流速 u_B 计算, 在 $u_0/u = 0.2 \sim 16$ 的条件下, 获得合流穿孔阻力系数 ζ_{0c} 与 u_0/u 的关联式如下

$$\left. \begin{aligned} \text{当 } u_0/u \leq 2 \text{ 时, } \zeta_{0c} &= 1.75 \left(\frac{u_0}{u} \right)^{-0.228} \beta \\ \text{当 } u_0/u > 2 \text{ 时, } \zeta_{0c} &= 1.5\beta \end{aligned} \right\} \quad (5-4-41)$$

上式中 β 是侧壁厚度 δ 与穿孔直径 d_0 之比值的函数, 实验测定时 δ/d_0 处于 0.39 ~ 3.1 的范围内。

$$\beta = 1.11 \left(\frac{\delta}{d_0} \right)^{-0.336} \quad (5-4-42)$$

轴径向催化床是径向床的改进, 顶部采用催化剂自封式结构, 即合流管比分流管低一定的高度, 使径向床的顶部造成轴径向二维混合流动, 减少了催化剂封所形成的死

区,有效的利用了催化剂。

四、固定床中流体的径向及轴向混合

(一) 固定床径向及轴向混合有效弥散系数

当流体流经固定床时,不断发生着分散与汇合,这就形成了一定程度的径向及轴向混合,尤其当固定床中进行化学反应而又与外界换热时,床层中不同径向位置处流速、温度及反应速率都不相同,也就必然存在着径向浓度分布,更加加剧床层中径向及轴向的混合过程,而其中径向混合比轴向更加显著。径向混合有效弥散系数 E_r 及轴向混合有效弥散系数 E_z 一般用佩克莱特准数 Pe 表示,此时

$$Pe = \frac{d_s u}{E_r} = \left(\frac{d_s u \rho_f}{\mu} \right) \left(\frac{\mu}{\rho_f E_r} \right) \quad (5-4-43A)$$

$$Pe = \frac{d_s u}{E_z} = \left(\frac{d_s u \rho_f}{\mu} \right) \left(\frac{\mu}{\rho_f E_z} \right) \quad (5-4-43B)$$

表征径向混合及轴向混合有效弥散系数的佩克莱特准数与雷诺准数的关系见图 5-4-26,由图可见,当 $Re > 40$,即处于湍流状态时,无论对于气体还是液体,径向 $Pe = 10$ 几乎不随雷诺准数而变,气体的轴向 $Pe \approx 2$ 不随雷诺准数而变,但液体的轴向 Pe 值随 Re 值而有一定程度的变化。

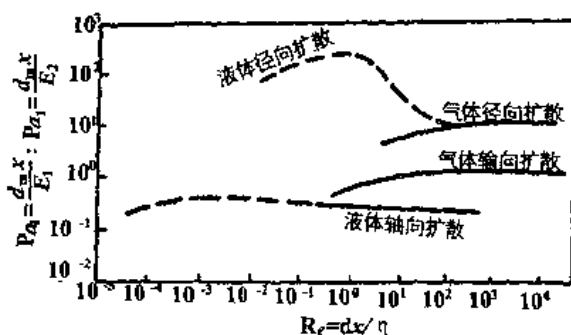


图 5-4-26 固定床轴向及径向佩克莱特准数与雷诺准数的关系

(二) 固定床反应器中的轴向返混

第四章已经讨论过可以略去不计逆向混合影响的条件是模型参数 $\frac{E_z}{uL} < 0.005$ 。在固定床反应器的流动状况下,一般 $Re > 40$,此时 $Pe = \frac{d_s u}{D_1} = 2$,由此可得

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d_p}{L} \right) < 0.005 \quad (5-4-44)$$

即固定床反应器中床层高度 L 超过颗粒直径 d_p 的一百倍时, 可以略去轴向返混的影响。某些固定床反应器, 如实验室内测试动力学数据的装置, 床层高度与颗粒直径的比值往往低于一百倍, 称为薄床层, 此时必须考虑轴向返混的影响。但可以在催化床上部、下部填充适当大小的惰性物料, 造成整个填充床处于平推流状态。

第五章 气液相反应过程与反应器

第一节 概 述

气液相反应过程是指气相中的组分必须进入到液相中才能进行反应的过程。反应组分可能是一个在气相，另一个在液相，也可能两个都在气相，但需进入含有催化剂的溶液中才能进行反应。众所周知的化学吸收就是气液相反应过程的一种。

气液相反应过程在工业上通常被用于：①制取化工生产的产品，例如用乙烯与氯气通入悬浮有三氯化铁的二氯乙烷溶液制取二氯乙烷，用乙烯和氧气通入 $\text{PbCl} - \text{CuCl}_2$ 的醋酸水溶液制取乙醛，用氧气通入含醋酸锰的乙醛溶液制醋酸等等；②除去气相中某一有害组分，例如合成氨生产中除去原料气中 H_2S 、二氧化碳等，硫酸厂及发电厂尾气中消除二氧化硫等；③从尾气中回收有用组分等。总之，在石油化工、无机化工及生物化学工程等领域有许多气液反应过程的实例并越来越显示它们的重要性。

本章将就气液反应过程的特点及所采用的反应器进行较为详细的介绍。

一、气液反应的步骤

气液反应过程必然是反应物中有一个或一个以上组分存在于气相，但并非所有反应组分均在气相，因此在气相中并没有化学反应发生。在反应过程中气相中反应组分必须进入到液相，与液相中反应组分相接触才能进行反应。气相组分进入液相的过程是个传质过程，为方便问题的叙述，将气相中组分进入液相的过程用双膜模型来描述。

气液反应过程的步骤如下：

- (1) 气相中反应组分由气相主体透过气膜扩散到气液界面。
- (2) 该组分进入液相后通过液膜扩散到液相主体。
- (3) 进入液相的该组分与液相中反应组分进行反应生成产物。
- (4) 产物由液相主体透过液膜扩散到气液界面。
- (5) 产物从气液界面透过气膜扩散到气相主体。

如果产物不挥发则无四、五两步。气液反应过程上述五步中仅第三步为反应过程，第一、二步及第四、五步均为传递过程。

二、气液反应过程的计算关系式

双膜模型组分 A 相际传质如图 5-5-1 所示。

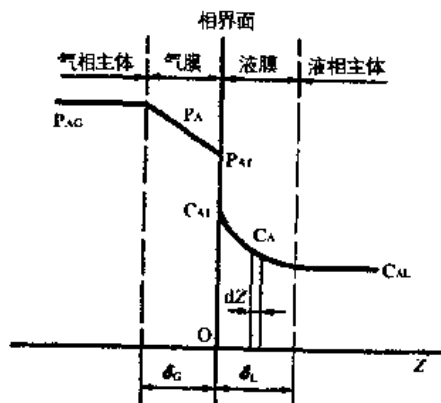


图 5-5-1 双膜模型组分 A 相际传质的示意图

P_{AG} , P_A , P_{AI} —分别为组分 A 在气相主体、气膜和相界面的分压；

C_{AL} , C_A , C_{AI} —分别为组分 A 在液相主体、液膜和相界面的浓度；

Z —扩散途径的坐标； δ_G 、 δ_L —气膜和液膜的厚度

气相主体中反应物 A 的分压为 P_{AG} ；气液界面处反应物 A 的分压为 P_{AI} ；气液界面处液相中 A 的浓度为 C_{AI} ；液相主体中 A 组分浓度为 C_{AL} 。

按照双膜模型，在气液界面处，A 组分达到平衡状态。即：

$$P_{AI} = K C_{AI}$$

K 为相平衡常数。

A 组分由气相主体扩散到气液界面的速率方程为：

$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{D_{AG}}{\delta_G} (P_{AG} - P_{AI}) S$$

根据气膜传质系数定义

$$k_{AG} = D_{AG}/\delta_G$$

$$\text{则 } -\frac{dn_A}{dt} = k_{AG} S (P_{AG} - P_{AI}) = k_{AL} S (C_{AI} - C_{AL}) \quad (5-5-1)$$

$$= \frac{P_{AG} - P_{AI}}{\frac{1}{k_{AG}}} S = \frac{C_{AI} - C_{AL}}{\frac{1}{k_{AL}}} S$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{k_{AG}} + \frac{K}{k_{AL}}} S (P_{AG} - K C_{AL}) = K_{AG} S (P_{AG} - K C_{AL})$$

$$K_{AG} = \frac{1}{\frac{1}{k_{AG}} + \frac{K}{k_{AL}}} \quad (5-5-2)$$

式中 K_{AG} 为气相传质总系数。

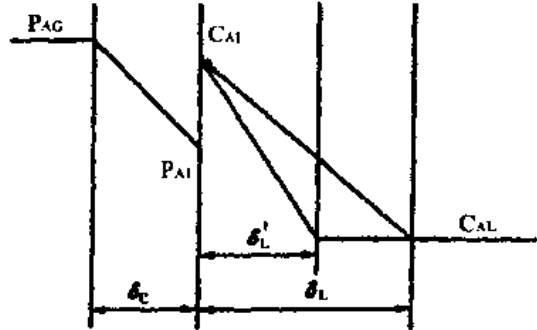


图 5-5-2 气液反应过程

当液相中反应物 A 尚存在化学反应，使液膜较纯物理过程的液膜变薄，为 δ'_L 时（见图 5-5-2），则：

$$\begin{aligned} -\frac{dn_A}{dt} &= k_{AG} S (P_{AG} - P_{AI}) \\ P_{AI} &= K c_{AI} \\ -\frac{dn_A}{dt} &= k'_{AL} S (c_{AI} - c_{AL}) \\ k'_{AL} &= D_{AI} / \delta'_L = \frac{D_{AI}}{\delta_L} \cdot \frac{\delta_L}{\delta'_L} = k_{AL} \frac{\delta_L}{\delta'_L} \end{aligned}$$

令

$$\beta = \frac{\delta_L}{\delta'_L}$$

β 称为化学增强因子。

$$\begin{aligned} \text{则} \quad -\frac{dn_A}{dt} &= k_{AG} (P_{AG} - P_{AI}) S \\ &= k'_{AL} S (c_{AI} - c_{AL}) = k_{AL} \beta S (c_{AI} - c_{AL}) \\ &= \frac{1}{\frac{1}{k_{AG}} + \frac{K}{\beta k_{AL}}} S (P_{AG} - K c_{AL}) \end{aligned} \quad (5-5-3)$$

令

$$K_{AG} = \frac{1}{\frac{1}{k_{AG}} + \frac{K}{\beta k_{AL}}} \quad (5-5-4)$$

$$\text{可得:} \quad -\frac{dn_A}{dt} = K_{GS} (p_{AG} - K c_{AL})$$

由此可知，气液反应过程与普通物理吸收过程相比较，两者计算相近，仅差一化学增强因子，该化学增强因子的计算将在第二节中评述。

第二节 气液反应动力学

本节的内容是解决化学增强因子 β 的计算, 讨论增强因子与有关因素的关系等问题。

一、气液反应过程的基础方程

假定气相中 A 组分与液相中 B 组分的反应过程按双膜模型进行。即: 气相 A 从气相主体通过气膜向气液界面扩散; 气液界面处 A 进入液相后通过液膜向液相主体扩散; 在液相中 (包括液膜) 组分 A 与 B 进行化学反应。在液膜内 B 组分浓度由于反应, 较主体中浓度低, 因此, 存在 B 组分由液相主体向界面扩散。假定 B 是不挥发的, 所以不存在 B 组分向气相扩散。

气相中 A 组分由主体向气液界面扩散, 根据费克定律, 其扩散速率为:

$$-\frac{dn_{AG}}{dt} = \frac{D_{AG}}{\delta} S (P_A - P_{AI})$$

令

$$k_{AG} = \frac{D_{AG}}{\delta}$$

则

$$-\frac{dn_{AG}}{dt} = k_{AG} S (P_A - P_{AI}) \quad (5-5-5)$$

式中 $-\frac{dn_{AG}}{dt}$ 为单位时间内由气相主体向气液界面传递的 A 组分量, mol/s; k_{AG} 为气相中 A 组分的传质分系数, mol/(m²·Pa·s); D_{AG} 为气相中 A 组分的扩散系数, mol/(m·Pa·s); δ 为气膜厚度, m; S 为气液接触面积, m²。

A 组分由气液界面向液相主体扩散时的速率方程为:

$$-\frac{dn_{AL}}{dt} = \frac{D_{AL}}{\delta_L} S (c_{AI} - c_{AL}) = k_{AL} S (c_{AI} - c_{AL}) \quad (5-5-6)$$

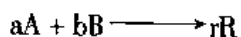
式中 $-\frac{dn_{AL}}{dt}$ 为单位时间内从气液界面向液相主体传递的 A 组分量, mol/s; D_{AL} 为液相中 A 组分的扩散系数, m²/s; S 为气液接触面积, m²; δ_L 为液膜厚度, m。

$$k_{AL} = D_{AL}/\delta_L$$

过程在定态下操作时:

$$\frac{dn_{AG}}{dt} = \frac{dn_{AL}}{dt} \quad (5-5-7)$$

组分 A 与 B 在液相中进行化学反应, 其化学反应式为:



其动力学方程完全可依据液相均相反应过程予以测定, 可得:

$$r = \frac{r_A}{\alpha_A} = \frac{r_B}{\alpha_B} = k c_A^m c_B^n \quad (5-5-8)$$

由于液膜厚度变化时,组分 A 和 B 的浓度随之变化。为了确定在液膜内组分 A 和 B 的浓度分布及反应速率,可在液膜内离相界面 I 处取一厚度为 dl , 与传质方向重直的面积 S 的体积作为体积元,对该体积元作 A 组分的物料衡算,在单位时间内

由扩散进入体积元的 A 量为: $-D_{AL}S \frac{dc_A}{dl}$

由扩散离开体积元的 A 量为: $-D_{AL}S \frac{d}{dl} \left[c_A + \frac{dc_A}{dl} dl \right]$

在体积元内反应消耗的 A 量为: $(-r_A) \times Sdl$

在体积元内积累的 A 量为: 0

可得:

$$-D_{AL}S \frac{dc_A}{dl} + D_{AL}S \frac{d}{dl} \left[c_A + \frac{dc_A}{dl} dl \right] = (-r_A) \times Sdl \quad (5-5-9)$$

气相中 A 组分由主体向气液界面扩散,根据费克定律,扩散速率为:

$$-\frac{dc_{AG}}{dt} = \frac{D_{AG}}{\delta} S (p_{AG} - p_{AI}) = k_{AG} S (p_{AG} - p_{AI})$$

式中 $k_{AG} = \frac{D_{AG}}{\delta}$

假定 A 组分的液相扩散系数 D_{AL} 为定值,上式可简化成为:

$$D_{AL} \cdot \frac{d^2 c_A}{dl^2} = -r_A \quad (5-5-10)$$

同理,对该体积元作 B 组分的物料衡算

$$D_{BL} \cdot \frac{d^2 c_B}{dl^2} = -r_B = \frac{\alpha_B}{\alpha_A} (-r_A) \quad (5-5-11)$$

边值条件为:

$$l=0; c_A = c_{AI} = p_{AI}/K; \frac{dc_B}{dl} = 0$$

上述二阶微分方程应该有两个边值条件,第二个边值条件将根据不同情况有不同的值,大体可分为下列六种,如图 5-5-3 所示。下面就这六种类型分别予以叙述。

二、极慢反应过程

所谓极慢反应是指 A 组分由气相主体向气液界面扩散的速率以及 A 组分由气液界面向液相主体的扩散速率远远大于 A 组分在化学反应过程中的消耗速率。因此化学反应速率是整个过程的控制步骤,膜与主体的浓差消失,如图 5-5-4 所示,则:

$$p_{AG} = p_{AI} = K c_{AI} = K c_{AL}$$

过程速率为:

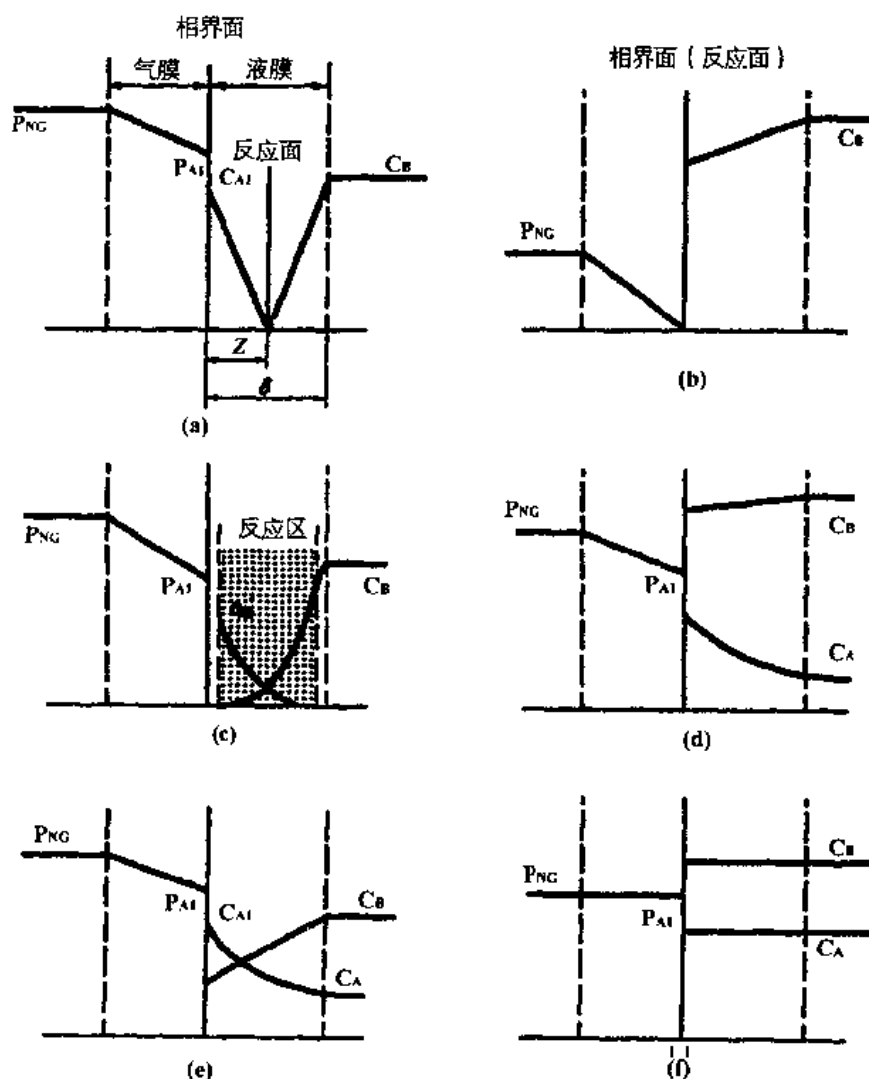


图 5-5-3 气液反应的六种类型示意图

- (a) 瞬间反应，反应面在液膜内；(b) 瞬间反应， c_B 大，反应面在相界面上；
 (c) 快反应，反应区在液膜内；(d) 中速反应，反应在液膜及液相主体；
 (e) 慢反应，反应主要在液相主体；(f) 极慢反应，在液相主体内的均相反应

$$-\frac{dn_A}{dt} = (-r_A) V = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) V \left(\frac{P_{AG}}{K}\right)^m c_{BL}^n \quad (5-5-12)$$

由于这类反应过程类似于液相均相反应过程，通常选用间歇反应器 BR。

三、慢反应过程

慢反应是指化学反应将在液相主体内发生，在液膜内的反应可予以忽略，则在液膜内仅发生 A 组分的扩散过程，因此与物理吸收相同，如图 5-5-5 所示。

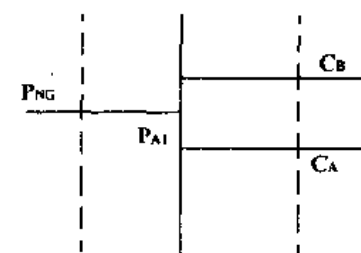


图 5-5-4 极慢反应，在液相主体内的均相反应

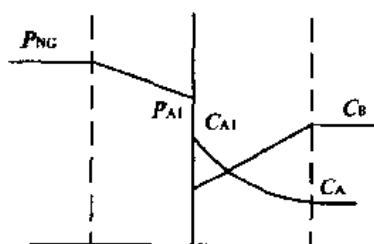


图 5-5-5 慢反应，反应主要在液相主体

此时基础方程为：

$$D_{AL} \frac{d^2 c_A}{dl^2} = -r_A = 0$$

$$D_{BL} \frac{d^2 c_B}{dl^2} = \frac{\alpha_B}{\alpha_A} (-r_A) \approx 0$$

$$l = 0 \quad c_A = c_{AI} = P_{AI}/K \quad \frac{dc_B}{dl} = 0$$

$$l = \delta_L \quad c_A = c_{AL} \quad c_B = c_{BL}$$

解方程

$$\frac{d^2 c_A}{dl^2} = 0$$

$$\frac{dc_A}{dl} = M$$

$$c_A = M \cdot \delta_L + N$$

式中 M 、 N 为积分常数，用边值条件代入得：

$$N = c_{AI} \quad M = \frac{c_{AL} - c_{AI}}{\delta_L}$$

显然可知， c_A 在液膜区内随 l 的变化是线性关系。

在气液界面处存在

$$D_{AL} \left(\frac{dc_A}{dl} \right)_1 = k_{AL} (c_{AL} - c_{AI})$$

可得：

$$k_{AL} = D_{AL}/\delta_L$$

同理可得：

$$k_{BL} = D_{BL}/\delta_L$$

$$k_{AG} = D_{AG}/\delta_G$$

这是在液膜区无化学反应，即物理吸收过程的规律。此时

$$\beta = \delta_L/\delta_L' = 1$$

$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{AG}} + \frac{K}{k_{AL}}} (p_{AG} - Kc_{AL}) S \quad (5-5-13)$$

四、中速反应过程

中速反应过程是指反应不仅发生在液膜区而且在主体相中也存在化学反应，如图 5-5-6 所示。其基础方程为：

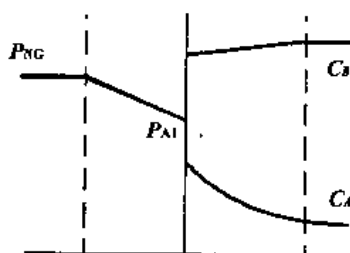


图 5-5-6 中速反应，反应在液膜及液相主体

$$D_{AL} \frac{d^2 c_A}{dl^2} = -r_A$$

边值条件

$$l = 0 \quad c_A = c_{AI}$$

$$l = \delta_L \quad c_A = c_{AI}$$

对于一级反应，即 $-r_A = kc_A$ 方程有解析解。

$$D_{AL} \frac{d^2 c_A}{dl^2} = -r_A = kc_A$$

令 $Z = l/\delta_L$ ，在 $l = \delta_L$ 时， $Z_L = 1$

$$\frac{d^2 c_A}{dZ^2} = \left(\frac{k}{D_{AL}} \delta_L^2 \right) c_A$$

令

$$\gamma = \sqrt{\frac{k}{D_{AL}} \delta_L^2} = \frac{\sqrt{k D_{AL}}}{k_{AL}} \quad (5-5-14)$$

γ 称膜内转换系数，也称八田准数。

则方程转换为：

$$\frac{d^2 c_A}{dZ^2} = \gamma^2 c_A$$

此式为二阶齐次微分方程，其特征方程为：

$$\lambda^2 = \gamma^2$$

$$\lambda = \pm \gamma$$

方程通解为：

$$c_A = M_1 \exp(\gamma Z) + M_2 \exp(-\gamma Z)$$

积分常数 M_1, M_2 可由边值条件代入求得，

当

$$l = 0, Z = 0, c_A = c_{AI}$$

则

$$c_{AI} = M_1 + M_2$$

当

$$l = \delta_L, Z = 1, c_A = c_{AL}$$

则

$$c_{AL} = M_1 \exp(\gamma) + M_2 \exp(-\gamma)$$

联解可得：

$$M_1 = \frac{c_{AL} - c_{AI} \exp(-\gamma)}{\exp(\gamma) - \exp(-\gamma)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{c_{AL} - c_{AI} \exp(-\gamma)}{\sinh(\gamma)}$$

$$M_2 = -\frac{c_{AL} - c_{AI} \exp(\gamma)}{2 \sinh(\gamma)}$$

则

$$\begin{aligned} c_A &= \frac{c_{AL} \exp(\gamma Z) - c_{AI} \exp[-\gamma(1-Z)] - c_{AL} \exp(-\gamma Z) + c_{AL} \exp[\gamma(1-Z)]}{2 \sinh(\gamma)} \\ &= \frac{c_{AI} \sinh[\gamma(1-Z)] + c_{AL} \sinh(\gamma Z)}{\sinh(\gamma)} \\ -\frac{dc_A}{dZ} &= \gamma \frac{c_{AI} \cosh[\gamma(1-Z)] - c_{AL} \cosh(\gamma Z)}{\sinh(\gamma)} \\ -\frac{dn_A}{dt} &= -D_{AL} S \left(\frac{dc_A}{dl} \right)_{l=0} = D_{AL} S \frac{\gamma c_{AI} \cosh(\gamma) - c_{AL}}{\delta_L \sinh(\gamma)} \\ &= \left(\frac{D_{AL}}{\delta_L} \right) S \gamma \frac{\cosh(\gamma)}{\sinh(\gamma)} \left[c_{AI} - \frac{c_{AL}}{\cosh(\gamma)} \right] \\ &= k_{AL} S (c_{AI} - c_{AL}) \frac{\gamma}{\tanh(\gamma)} \frac{c_{AI} - c_{AL} / \cosh(\gamma)}{c_{AI} - c_{AL}} \end{aligned} \quad (5-5-15)$$

可知：

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh(\gamma)} \frac{[c_{AI} - c_{AI} / \cosh(\gamma)]}{c_{AI} - c_{AL}} \quad (5-5-16)$$

五、快反应过程

快反应过程是指反应仅发生在液膜区，A组分在液膜区已全部被反应掉，在液相主体区没有A组分，故液相主体无化学反应发生，如图(5-5-7)所示。

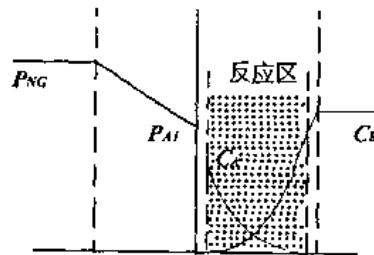


图 5-5-7 快反应，反应区在液膜内

基础方程的边值条件为：

$$l = 0; \quad Z = 0, \quad c_A = c_{Al}$$

$$l = \delta_L; \quad Z = 1, \quad c_A = 0$$

将边值条件代入中速反应过程计算式中可得：

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh(\gamma)} \quad (5-5-17)$$

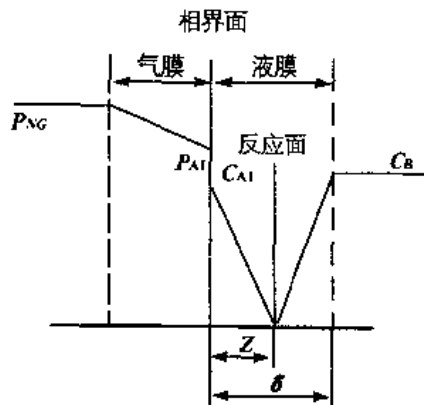


图 5-5-8 瞬间反应，反应面在液膜内

六、瞬时反应过程

瞬时反应过程是指 A 与 B 之间的反应进行极快，以致在液相中 A 组分与 B 组分不能共存，如图 5-5-8 所示。

在液膜区存在一反应面，在此面上 A 组分浓度为零，B 组分浓度亦为零。

在 $0 < l < \delta_R$ 的液膜区内，液膜中仅有组分 A 而没有组分 B。则在该区内基础方程为：

$$D_{AL} \frac{d^2 c_A}{dl^2} = 0$$

则

$$\frac{dc_A}{dl} = m$$

$$c_A = ml + n$$

边值条件：

$$l = 0; \quad c_A = c_{Al}$$

$$l = \delta_R; \quad c_A = 0$$

代入

$$n = c_{Al}; \quad m = -c_{Al}/\delta_R = \frac{dc_A}{dl}$$

在 $\delta_R < l < \delta_L$ 的液膜区内，液膜中仅有组分 B 而没有组分 A，在该区内基础方程为：

$$D_{BL} \frac{d^2 c_B}{dl^2} = -r_B = 0$$

则

$$dc_B/dl = m'$$

$$c_B = m' l + n'$$

边值条件 $l = \delta_R; \quad c_B = 0$

$l = \delta_L; \quad c_B = c_{BL}$

代入得:

$$m' = \frac{c_{BL}}{\delta_L - \delta_R} = \frac{dc_B}{dl}$$

$$n' = \frac{c_{BL} \delta_L}{\delta_R - \delta_L}$$

因为

$$r = \frac{r_A}{\alpha_A} = \frac{r_B}{\alpha_B}$$

所以

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \frac{dn_B}{dt}$$

$$-D_{AL} \frac{dc_A}{dl} = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} D_{BL} \frac{dc_B}{dl}$$

则

$$\frac{c_{AI}}{\delta_R} = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \frac{c_{BL}}{\delta_L - \delta_R} \cdot \frac{D_{BL}}{D_{AL}}$$

$$c_{AI} = \frac{\delta_R}{\delta_L - \delta_R} \cdot \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \cdot \frac{D_{BL}}{D_{AL}} c_{BL}$$

$$\beta - 1 = \frac{\delta_L}{\delta_R} - 1 = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \cdot \frac{c_{BL}}{c_{AI}} \cdot \frac{D_{BL}}{D_{AL}}$$

可得:

$$\beta = 1 + \frac{\alpha_A D_{BL} c_{BL}}{\alpha_B D_{AL} c_{AI}} = 1 + \frac{\alpha_A k_{BL} c_{BL}}{\alpha_B k_{AL} c_{AI}} \quad (5-5-18)$$

当气相中 A 组分浓度 (分压) 降低或液相中 B 组分浓度升高时, 反应面 R 将向气液界面移动, 在气相中 A 组分浓度足够低或液相中 B 组分浓度足够高时, 反应面将与相界面重合, 此时的 B 组分浓度称为在该气相 A 分压值条件下的临界浓度 (c_{BL}^0), 在液相中已无 A 组分, 即:

$$\frac{D_{BL}}{\delta_L} (c_{BL}^0 - 0) = \frac{\alpha_B}{\alpha_A} k_{AG} (p_{AG} - 0)$$

$$c_{BL}^0 = \frac{\alpha_B k_{AG} D_{AL}}{\alpha_A k_{AL} D_{BL}} p_{AG} \quad (5-5-19)$$

若 c_{BL} 值大于 c_{BL}^0 , 则液相中将不再有 A, 且反应面在界面处, 如图 5-5-9 所示。

此时, $p_{AI} = 0$,

$$\beta \rightarrow \infty; \quad -\frac{dn_A}{dt} = k_{AG} S p_{AG} \quad (5-5-20)$$

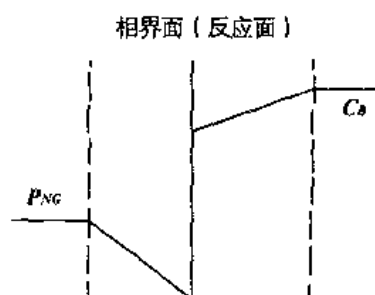


图 5-5-9 瞬间反应, c_B 高, 反应面在相界面上

七、气液反应过程的重要参数

(1) 化学增强系数 β

根据定义, 有:

$$\beta = \frac{\text{表现反应速率}}{\text{物理传质速率}}$$

对于不同反应过程, β 的计算式亦不同, 归纳起来如下。

瞬时反应过程:

$$c_{BL}^0 \approx \frac{\alpha_B k_{AG} D_{AL}}{\alpha_A k_{AL} D_{BL}} P_{AG}$$

若 $c_{BL} > c_{BL}^0$ $\beta \rightarrow \infty$

$$c_{BL} < c_{BL}^0 \quad \beta = 1 + \frac{\alpha_A k_{BL} c_{BL}}{\alpha_B k_{AL} c_{AI}}$$

快反应过程:

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh(\gamma)}$$

式中

$$\gamma = \frac{\sqrt{k D_{AL}}}{k_{AL}}$$

中速反应过程:

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh(\gamma)} \frac{[c_{AI} - c_{AL} / \cosh(\gamma)]}{c_{AI} - c_{AL}}$$

慢反应过程:

$$\beta = 1$$

极慢反应过程, 按均相反应计算:

$$-R_A = k c_{BL}^n (P_{AG}/K)^m$$

(2) 膜内转换系数 (八田准数) γ

对一级反应

$$\gamma = \frac{\sqrt{k D_{AL}}}{k_{AL}}$$

按定义式

$$\gamma^2 = \frac{k D_{AL}}{k_{AL}^2} = \frac{k \delta_L}{k_{AL}} = \frac{k (\delta_L \cdot S)}{k_{AL} S (c_{AI} - 0)}$$

$$= \frac{\text{液膜内最大反应消耗 A 量}}{\text{液膜内最大传质量}}$$

由此可见,膜内转换系数反映出膜内进行反应的那部分量占总反应量的比例,所以可以利用此系数判别反应快慢的程度,通常 $\gamma > 2$ 时,可认为反应属于在液膜内进行的瞬间反应及快反应过程,因为反应快慢是相对于传质速率而言的。此时:

$$(-r_A) = \beta k_{AL} c_{AI} \sigma = k_{AG} (p_{AG} - p_{AI}) \cdot \sigma$$

式中 σ 为单位体积具有的表面积, m^2/m^3 。

在 $\gamma > 2$ 时, $\beta = \gamma$, 故:

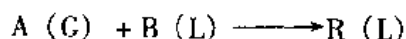
$$(-r_A) = k_{AL} c_{AI} \gamma \sigma = \sqrt{k D_{AL} \sigma c_{AI}}$$

由此式可知这时的反应速率与 σ 成正比,而与 k_{AL} 无关。故这类反应过程宜用填料塔式反应器。

$\gamma < 0.02$ 时,反应全部在液相主体中进行,属慢反应,此时 $\beta = 1$ 。

$0.02 < \gamma < 2$ 时,为中速反应。主体内反应的量大于液膜区的反应量,希望有较多的主体量,使液相为连续相,有较大的存液,故宜选用鼓泡式反应器。

例 1 已知气液相反应



其化学反应动力学方程为:

$$r = -r_A = 20 c_A c_B \quad \text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$$

在反应器内将含 A 10% (体积分数) 的气体,通入总压 202.66 kPa, 温度 70°C 的气体。已知 $\sigma = 3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, $\epsilon_G = 0.15$, $D_{AL} = 2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $K_A = 1.115 \times 10^4 \text{ kPa} \cdot \text{L}/\text{mol}$, $k_{AL} = 0.070 \text{ cm/s}$, 若气相传质阻力可以忽略。求在 $c_B = 3 \text{ mol/L}$ 时,单位容积床层的宏观反应速率。

解:因为液相中 B 组分的浓度很大,可近似地视为常数,本征速率将是拟一级反应

$$r = -r_A = 20 c_A c_B = 20 \times 0.003 c_A = 0.06 c_A \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$$

计算 γ 值:

$$\gamma = \frac{\sqrt{k D_{AL} c_{BI}}}{k_{AL}} = \frac{\sqrt{20 \times 3.0 \times 10^{-3} \times 2.2 \times 10^{-5}}}{0.07} = 0.0164 < 0.02$$

由 γ 值知,该反应属慢反应,即 $\beta = 1$

$$-R_A = k_{AL} \sigma (c_{AI} - c_{AL}) = (1 - \epsilon_G) k c_{AI} c_{BL}$$

$$c_{AL} = \frac{c_{AI}}{1 + (1 - \epsilon_G) k_{BL}/k_{ALG}}$$

$$c_{AI} = \frac{P_A}{K_A} = \frac{P_{YA}}{K_A} = \frac{202.66 \times 0.1}{1.115 \times 10^4} = 1.818 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$= 1.818 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

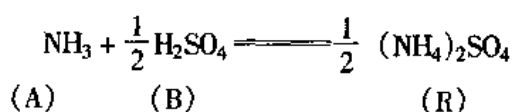
$$c_{AL} = \frac{1.818 \times 10^{-6}}{1 + (1 - 0.15) \times 20 \times 0.003 / (0.07 \times 3)}$$

$$\begin{aligned}
 &= 1.46 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \\
 -R_A &= k_{AL}\sigma (c_{AI} - c_{AL}) \\
 &= 0.07 \times 3 \times (1.818 - 1.460) \times 10^{-6} \\
 &= 7.54 \times 10^{-8} \text{ mol/(cm}^3 \cdot \text{s)} \\
 &= 7.54 \times 10^{-5} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}
 \end{aligned}$$

例2 氨与硫酸的反应为飞速不可逆反应,若氨的分压为6.08kPa,硫酸浓度为0.4kmol/m³,试计算总反应速率。

数据: $k_{AG} = 3.45 \times 10^{-3} \text{ kmol/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa)}$, $k_{AL} = 0.005 \text{ L/(m}^2 \cdot \text{s)}$, 氨的溶解常数 $H_A = 0.74 \text{ kmol/(m}^3 \cdot \text{kPa)}$, 假定硫酸及氨在液相中扩散系数相等, 即 $D_{AL} = D_{BL}$ 。

解: 氨与硫酸的化学反应式



由反应式知: $\alpha_A = -1$, $\alpha_B = -0.5$ 。因为反应是飞速瞬时反应, 首先计算 c_{BL}^0 。

$$\begin{aligned}
 c_{BL}^0 &= \frac{\alpha_B k_{AG} D_{AL} P_A}{\alpha_A k_{AL} D_{BL}} \\
 &= \frac{1}{2} \times \frac{3.45 \times 10^{-3} \times 6.08}{0.005} = 2.1 \text{ kmol/m}^3
 \end{aligned}$$

因:

$$c_{BL} = 0.4 \text{ kmol/m}^3 < 2.1 \text{ kmol/m}^3$$

故:

$$\beta = 1 + \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \cdot \frac{k_{BL}}{k_{AL}} \cdot \frac{c_{BL}}{c_{AI}} = 1 + \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \cdot \frac{c_{BL}}{c_{AI}}$$

$$c_{AI} = H_A P_A = 0.74 \times 6.08 = 4.5 \text{ kmol/m}^3$$

$$\beta = 1 + 0.5 \times \frac{0.4}{4.5} = 1.04$$

$$\begin{aligned}
 -R_A &= \left[\frac{1}{k_{AG}} + \frac{1}{H k_{AL} \beta} \right]^{-1} P_A \\
 &= \left[\frac{1}{3.45 \times 10^{-3}} + \frac{1}{0.74 \times 0.005 \times 1.04} \right]^{-1} \times 6.08 \\
 &= 0.0111 \text{ kmol/(m}^2 \cdot \text{h)}
 \end{aligned}$$

例3 如果例8-2溶液中硫酸浓度为3kmol/m³, 求总反应速率。

解: 因 $c_{BL} = 3 \text{ kmol/m}^3 > c_{BL}^0$, 则 $\beta \rightarrow \infty$

$$-R_A = k_{AG} P_A = 3.45 \times 10^{-3} \times 6.08 = 0.021 \text{ kmol/(m}^2 \cdot \text{h)}$$

第三节 气液反应器

气液反应器的种类很多并各有特色, 由于不同反应特性不同, 难以找到一个对所有气流反应过程均为首选的反应器, 本节将首先介绍目前常用的气液反应器, 然后介绍如

何根据不同气液反应特点来合理选择反应器类型，最后介绍几种常用反应器的计算。

一、工业上常用的气液反应器

常用气液反应器的类型如图 5-3-10 所示。

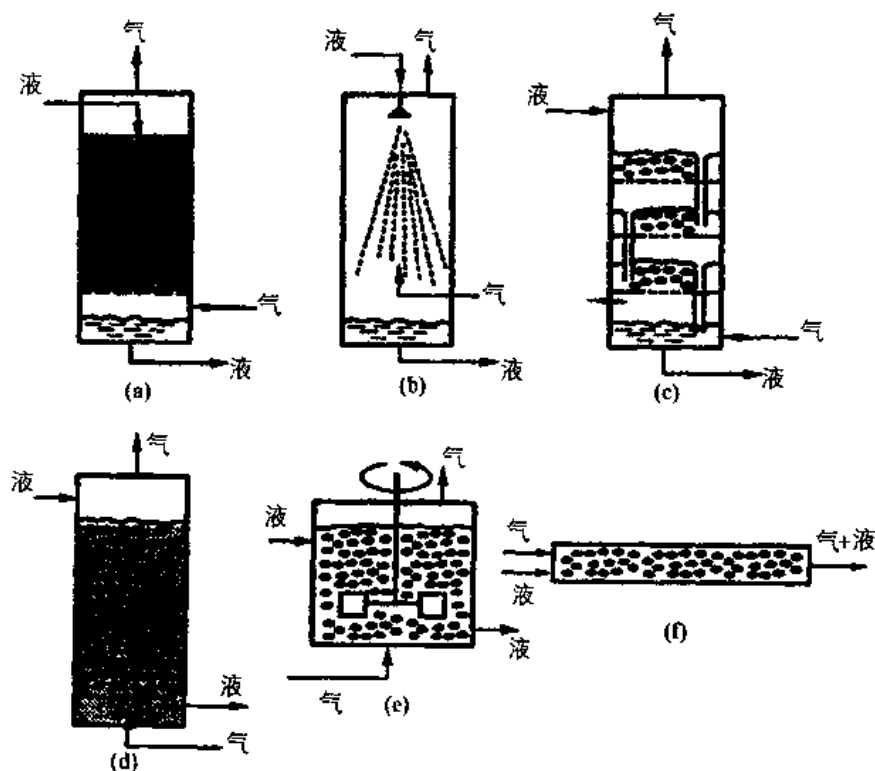


图 5-5-10 气液反应器的主要类型示意图

(a) 填料塔；(b) 喷淋塔；(c) 板式塔；(d) 鼓泡塔；(e) 搅拌反应器；(f) 管式反应器

填料塔是广泛应用于气体吸收的设备，也可用作气液反应器，其结构在化工原理中已详细介绍过。由于液体沿填料表面下流，在填料表面形成液膜而与气相相接触进行反应，故液相主体量较少，适于瞬时反应及快反应过程。填料塔气体压降很小，液体返混极小，是一种比较好的气液反应器。

喷淋塔的结构比较简单，是将液体以细小液滴的方式分散于气体中，气体为连续相，液相是分散相，持液量小且返混很少，适于生成体的反应过程。

板式塔中液体是连续相而气体是分散相，借助于气相通过塔板分散成小气泡而与板上液体相接触面进行反应。液体在塔内存液量较多即液相主体量较多，故适用于中速及慢反应，且根据浓度推动力的要求希望分级的过程。

鼓泡塔是应用很广的气液反应器，器内充满液体，气体从反应器底部通入，分散成气泡沿着液面上升，既与液相接触进行反应同时搅动液体以增加传质速率。在鼓泡塔中

气体由顶部排出而液体由底部引出。这类反应器适用于主体相也参予反应的中速及慢反应过程。鼓泡塔结构简单、造价低、易控制、易维修、防腐问题易解决，用于高压时也无困难。但鼓泡塔内液体返混严重，气泡易产生聚并，故效率较低。

搅拌反应器是在鼓泡塔的基础上加上机械搅拌以增大传质效果，在机械搅拌的作用下反应器内气体能较好的分散成细小的气泡，增大气液接触面积，但由于机械搅拌使反应器内液体流动接近于全混流，同时能耗较高。

如果气液混合很好，在反应器内又属平推流，对于多数反应过程是最理想的。管形反应器最能接近这种情况，但管式反应器的压降较大且气液混合并不十分理想，表 5-5-1 列出了气液相接触设备的典型数据。

表 5-5-1 气液相接触设备的典型数据

型 式		相界面面积 液相容积 / (m^2/m^3)	相界面面积 反应器 / (m^2/m^3)	液含率
低持液量	填料塔	1200	100	0.08
	板式塔	1000	150	0.15
	喷淋塔	1200	60	0.05
高存液量	鼓泡塔	20	20	0.98
	搅拌釜	200	200	0.90

二、填料塔式反应器的计算

(一) 反应器的特点

- (1) 液体在填料表面呈液膜状向下流动，主体相的量很少
- (2) 气液相的接触面积为填料的表面；
- (3) 气液相的传质过程可按双膜模型计算。

(二) 反应器的应用

由于反应器内持液量较少，有较大相接触界面，但液相主体量较少，液体在反应器内停留时间短。因此，填料塔式气液反应器适用于瞬间反应过程及快反应过程。

(三) 反应器的工艺计算

填料塔式反应器的计算与化工原理中传质设备—填料塔的计算相同。在已知气体与液体的进料量及组成的条件下，计算填料塔式反应器的塔径与填料层高度。

塔径的计算与化工原理中填料塔的计算相同，即由埃克特图（或方程）计算出液泛气速，再取液泛气速的 0.6~0.8 倍作为填料塔式反应器的空塔速度，由此可计算出塔

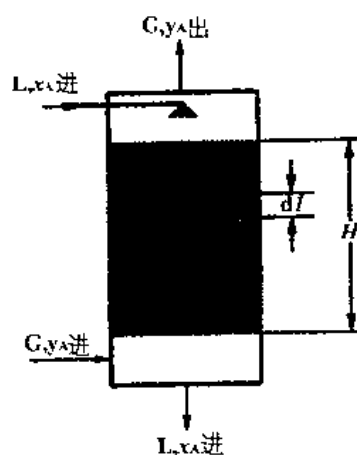


图 5-5-11 填料塔高计算示意图

径。

$$d_t = \sqrt{\frac{4V}{\pi u}} \quad (5-5-21)$$

式中 V 为气体体积流量； u 为适宜空塔速度。

塔高（填料层高度）的计算，如图 5-5-11 所示。对塔内微元体（截面积为 A_t ，高度为 dl ）作物料衡算：

$$-\frac{dn_A}{dt} = -F dy_A$$

由传质速率：

$$\begin{aligned} -\frac{dn_A}{dt} &= k_{AG}S (p_{AG} - p_{AI}) = k_{AL}\beta S (c_{AG} - c_{AI}) \\ &= \frac{p_{AG} - Kc_{AI}}{\frac{1}{k_{AG}} + \frac{K}{\beta k_{AL}}} S \end{aligned} \quad (5-5-22)$$

因为填料塔通常用于快反应及瞬时反应：

$$c_{AI} = 0$$

又因为微元体内相接触界面积为：

$$S = \frac{\pi}{4} d_t^2 \sigma dl$$

σ 为填料的比表面积。

气相中 A 分压用比摩尔分率表示时

$$p_A = p \frac{p_A}{p_A + p_I} = p \frac{y_A}{1 + y_A}$$

式中 p 为总压； p_I 为惰气分压； $y_A = p_A/p_I$ 。

将上述关系代入可得：

$$dl = \frac{-F}{\frac{\pi}{4} d_i^2 \sigma p} \left(\frac{1}{k_{AG}} + \frac{K}{\beta k_{AL}} \right) \frac{1+y_A}{y_A} dy_A \quad (5-5-23)$$

$$\begin{aligned} \text{边值条件 } l=0 & \quad y_A = y_{A1} \\ l=H & \quad y_A = y_{A2} \end{aligned}$$

$$H = \frac{-4F}{\pi d_i^2 \sigma p} \int_{y_{A1}}^{y_{A2}} \left(\frac{1}{k_{AG}} + \frac{K}{\beta k_{AL}} \right) \left(1 + \frac{1}{y_A} \right) dy_A \quad (5-5-24)$$

若认为 β 在全塔为常数, 则:

$$H = \left(\frac{4F}{\pi d_i^2} \right) \left(\frac{1}{p\sigma} \right) \left(\frac{1}{k_{AG}} + \frac{K}{\beta k_{AL}} \right) \left[y_{A1} - y_{A2} + \ln \frac{y_{A1}}{y_{A2}} \right] \quad (5-5-25)$$

此式可计算出填料塔的填料层高度。在式中 k_{AG} 与 k_{AL} 分别是 A 组分在气相及液相中的传质系数, 根据实验测定, 其值可通过下两式计算得到:

$$\frac{k_{AGP}}{G} = \frac{5.33}{M_A} (d_0)^{-1.7} \left(\frac{G d_0}{\mu_G} \right)^{-0.3} \left[\frac{\mu_G}{\rho_G D_{AG}} \right]^{-2/3} \quad (5-5-26)$$

$$k_{AL} \left[\frac{\rho_L}{\mu_L G} \right]^{1/3} = 0.005 \left(\frac{G_L}{\sigma_w \mu_L} \right)^{2/3} \left[\frac{\mu_L}{\rho D_{AL}} \right]^{-1/2} (d_0)^{0.4} \quad (5-5-27)$$

式中 G 、 G_L 为气体、液体质量流速; p 为总压; M_A 为 A 组分相对分子质量; d_0 为填料当量直径; D_{AG} 、 D_{AL} 为 A 组分在气体或液体中扩散系数; σ_w 为单位填料堆积体积内的浸润面积。

其与填料层的比表面积 σ 有如下关系:

$$\frac{\sigma_w}{\sigma} = 1 - \exp \left[-1.45 \left[\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right]^{0.75} \left(\frac{G_L}{\sigma \mu_L} \right)^{0.1} \left(\frac{G_L^2 \sigma}{\rho_L G} \right)^{0.05} \left(\frac{G_L^2}{\rho_L \sigma \sigma_L} \right)^{0.2} \right] \quad (5-5-28)$$

式中 σ_L 为液相表面张力; σ_c 为临界表面张力。

例 4 在一逆流操作的填料塔中用吸收法把某一尾气中有害组分 A 的含量从 0.1% 降至 0.02%, 已知填料中, 某些参数如下:

$$\sigma \cdot k_{AG} = 0.3158 \text{ kmol} / (\text{m}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$$

$$\sigma \cdot k_{AL} = 0.11 / \text{h}$$

$$H_A = 12.67 (\text{kPa} \cdot \text{m}^3) / \text{kmol}$$

$$L \approx L_{\text{惰}} = 700 \text{ kmol} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$$

$$F \approx F_I = 100 \text{ kmol} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$$

$$p = 101.33 \text{ kPa} \text{ (系统总压)}$$

使用总浓度为 $56 \text{ kmol} / \text{m}^3$ 的水作为吸收剂, 试求填料层高度。

解: 对塔顶和塔内某一截面作物料衡算, 如图 5-5-12 所示。

$$F \frac{p_A - p_{A1}}{p} = L \frac{c_A - c_{A1}}{c_T}$$

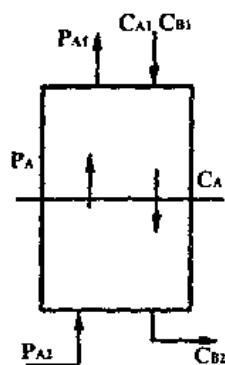


图 5-5-12 物料衡算示意图

得

$$100 \times \frac{P_A - 101.33 \times 0.0002}{101.33} = 700 \frac{C_A - 0}{56}$$

$$7.895 \times 10^{-2} P_A - 1.6 \times 10^{-3} = C_A$$

对全塔作物料衡算，可求出液体出口处的浓度。

$$c_{A2} = 7.895 \times 10^{-2} \times 101.33 \times 0.001 - 1.6 \times 10^{-3} = 6.4 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

选择几个 p_A 值，再计算出 c_A 值，利用亨利定律求得与 c_A 相平衡的 p_A^* ，再算出推动力 $\Delta p = p_A - p_A^*$ ，列于表 5-5-2 中。

总体积传质系数用下式计算：

$$\frac{1}{K_{AG}\sigma} = \frac{1}{k_{AG}\sigma} + \frac{H_A}{k_{AL}\sigma} = \frac{1}{0.3158} + \frac{12.67}{0.1} = 129.9$$

表 5-5-2

填料塔计算数据表

p_A/kPa	$c_A \times 10^3 / (\text{kmol/m}^3)$	$p_A^* = H_A c_A / \text{kPa}$	$\Delta p = p_A - p_A^* / \text{kPa}$
$2 \times 10^{-4} \times 101.33$	0	0	$2 \times 10^{-4} \times 101.33$
$6 \times 10^{-4} \times 101.33$	3.2×10^{-3}	$4 \times 10^{-4} \times 101.33$	$2 \times 10^{-4} \times 101.33$
$10 \times 10^{-4} \times 101.33$	6.4×10^{-3}	$8 \times 10^{-4} \times 101.33$	$2 \times 10^{-4} \times 101.33$

$$K_{AG}\sigma = 7.698 \times 10^{-3} \text{ kmol} / (\text{m}^3 \cdot \text{kPa} \cdot \text{h})$$

$$F dy_A = F \frac{dp_A}{p} = K_{AG}\sigma (p_A - p_A^*) dz$$

$$Z = \frac{F}{p K_{AG}\sigma} \int_{p_{A2}}^{p_{A1}} \frac{dp_A}{p_A - p_A^*}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-2}}{101.33 \times 7.698 \times 10^{-3}} \int_{0.02027}^{0.1013} \frac{dp_A}{p_A - p_A^*} = 513 \text{ m}$$

显然，采用纯水作为吸收剂是不合适的。

例 5 若用高浓度组分 B ($c_B = 0.8 \text{ kmol/m}^3$) 的水溶液吸收组分 A，反应过程属 $c_{BL} >$

c_{B1} 的瞬间反应。同时设 $k_{A1} = k_{B1}$, $\alpha_A = -1$, $\alpha_B = -1$, 其他条件与例 8-4 相同。求填料层高度。

解：由物料衡算：

$$F \cdot \frac{p_A - p_{A1}}{p} = L \cdot \frac{c_{B1} - c_B}{c_T}$$

$$p_A - p_{A1} = \frac{L \cdot p}{F \cdot c_T} (c_{B1} - c_B) = \frac{700 \cdot 101.33}{100 \cdot 56} (0.8 - c_B)$$

$$p_A = 10.153 - 12.666 c_B$$

$$\text{则 } c_{B2} = \frac{10.153 - p_{A2}}{12.666} = \frac{10.153 - 101.33 \times 0.001}{12.666} = 0.6936 \text{ kmol/m}^3$$

因为是 $c_{B1} > c_{B2}$ 的瞬间反应

$$\beta \rightarrow \infty \quad p_{A1} = 0 \quad K_{AG}\sigma = k_{AG}\sigma$$

$$Z = \frac{F}{p K_{AG}\sigma} \int_{p_{A2}}^{p_{A1}} \frac{p_{A1} dp_A}{p_A} = \frac{F}{p k_{AG}\sigma} \ln \frac{p_{A2}}{p_{A1}}$$

$$= \frac{100}{101.33 \times 0.3158} \ln \frac{1 \times 10^{-3} \times 101.33}{2 \times 10^{-4} \times 101.33} = 5.03 \text{ m}$$

三、鼓泡塔式反应器的计算

鼓泡塔式反应器分为二种类型：半连续操作的鼓泡塔式反应器与连续操作的鼓泡塔式反应器。现对两种反应器分别加以叙述：

(一) 半连续操作的鼓泡塔式反应器

半连续操作的鼓泡塔式反应器是指液体一次加入，气体连续通入反应器底部，以气泡形式通过床层，最后从顶部逸出，直到液相中组成达到要求时停止送气且将液体作为成品排出反应器。在这种反应器中气体是连续操作，液体是间歇操作，故称半连续操作的鼓泡塔式反应器，显然这种反应器的操作状态的非稳态的，与均相间歇反应器一样，每个操作周期可分成反应时间与辅助生产时间。在本节对这种反应器的工艺计算是计算其反应时间。

半连续操作的鼓泡塔式反应器中物料的流动极其复杂，为简化计算起见，提出如下物理模型作为计算依据：

- (1) 气相在反应器内流动为平推流，气体分压随高度呈线性变化；
- (2) 液相在塔内为全混流，在操作过程中液体的物性参数是不变的。

在半连续操作的鼓泡塔式反应器中气相是分散相而液相是连续相，故反应器内有较多存液，即主体量较多，适于主体相内进行主要反应过程的中速反应及慢反应过程。瞬时反应与快反应在主体相中不反应，因此采用这类反应器是不合适的。本节中反应器的计算将根据中速反应及慢反应过程进行讨论。

如图 5-5-13 所示, 取反应器截面积 A_l 及微分高度 dl 作为物料衡算的体积单元。

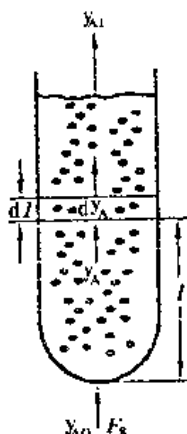


图 5-5-13 半连续气液反应器物料衡算图

$$-Fdy_A = (-r_A)(1-\epsilon) A_l dl - r_A = kc_{AL}^m c_{BL}^n$$

($-r_A$) 为本征反应消耗速率。

可得:
$$-Fdy_A = kc_{AL}^m c_{BL}^n (1-\epsilon) A_l dl \quad (5-5-29)$$

式中 F 为气相中惰性气体的摩尔流量; y_A 为气相中反应组分 A 的比摩尔分率; ϵ 为反应器内气含率。

边值条件
$$\begin{aligned} l=0 & \quad y_A = y_{A1} \\ l=H \text{ (混合液层高)} & \quad y_A = y_{A2} \end{aligned}$$

解此方程可求得气体出口的组成。

又因:
$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{\alpha_B}{\alpha_A} \frac{1}{V_L} \frac{dn_A}{dt} = \frac{\alpha_B}{(-\alpha_A)} \frac{V_L}{S} k_A L \beta (c_{A1} - c_{AL}) \quad (5-5-30)$$

$$dt = \frac{-\alpha_A V_L}{\alpha_B S k_{AL} \beta} \frac{1}{(c_{A1} - c_{AL})} dc_B$$

式中 V_L 为反应器中液相容积; S 为相界面积。

$$\frac{V_L}{S} = \frac{V_L}{V_{\text{总}}} \times \frac{V_{\text{总}}}{S} = (1-\epsilon) / \sigma$$

式中的边值条件

$$t=0 \quad c_B = c_{B1}$$

$$t=t \quad c_B = c_{B2}$$

$$t = \frac{\alpha_A (1-\epsilon)}{\alpha_B \sigma} \frac{1}{k_{AL}} \int_{c_{B2}}^{c_{B1}} \frac{dc_B}{c_{B2} \beta (c_{A1} - c_{AL})} \quad (5-5-31)$$

由此可计算出反应时间。

在计算式中需要鼓泡过程的一些参数, 如气含率 ϵ , 比相界面积 σ , 传质系数 k_{AL} 等, 可用下述经验式计算。

(1) 气泡直径。气体流量较小时，在单孔口形成的气泡长到它的浮力与所受表面张力相等时，气泡就离开孔口上升，如果气泡是球形的，则：

$$V_b = \frac{\pi}{6} d_b^3 = \frac{\pi d_0 \sigma L}{(\rho_L - \rho_G) g}$$

可得

$$d_b = 1.82 [d_0 \sigma_L / (\rho_L - \rho_G) g]^{1/3} \quad (5-5-32)$$

实际上大气泡并非球型，而是笠帽形，并且是螺旋式地摆动上升。在鼓泡反应器中气泡大小不一，在计算时采用平均气泡直径，即当量比表面积平均直径，其计算式为：

$$d_v = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

实验证明，平均直径可按式进行计算：

$$d_v = 26 B_0^{-0.5} G_a^{-0.12} \left[\frac{u_{0G}}{\sqrt{g d_i}} \right]^{0.12} \quad (5-5-33)$$

式中 $B_0 = (g d_i^2 \rho_L / \sigma_L)$ 为朋特准数； $G_a = (g d_i^2 / \nu_L)$ 为伽利略准数； ν_L 为液体运动粘度； d_i 为鼓泡塔式反应器内径。

(2) 气泡的上升速度。由力的平衡可导出气泡的自由浮升速度 u_t ：

$$u_t = \left[\frac{4 g (\rho_L - \rho_G) d_b}{3 C_{D_R}} \right]^{1/2} \quad (5-5-34)$$

曳力系数 $C_D = 0.68 \sim 0.773$ 。

工业上鼓泡塔式反应器内的气泡浮升速度可用下式计算：

$$u_t = \left[\frac{2 \sigma_L}{d_v \rho_L} + \frac{1}{2} d_v g \right]^{1/2} \quad (5-5-35)$$

(3) 气含率。在塔径大于 30cm 时：

$$\epsilon = \frac{0.7 u_{0G}}{u_t + \frac{u_{0L}}{1 - \epsilon}} \quad (5-5-36)$$

式中 u_{0G} 为空塔气速； u_{0L} 为空塔液速。

(4) 比相界面积。比相界面积是指单位反应器有效容积内具有的气液相界面积。

在一定气含率及气泡直径时，由下式可计算出比相界面积值：

$$\sigma = \frac{n \pi d_v^2}{H A_t} = \frac{n}{H A_t} \cdot \frac{1}{6} \pi d_v^3 \cdot \frac{6}{d_v} = \frac{6 \epsilon}{d_v} \quad (5-5-37)$$

或

$$\sigma = 26 (H_0 / d_i)^{-0.3} K^{-0.003} \epsilon \quad (5-5-38)$$

式中 H_0 为静液层高； $K = \frac{\rho_L \sigma_L^2}{g^4}$ 。

(5) 液相传质系数 k_{AL} 。根据实验数据归纳成如下准数方程：

$$Sh = 2.0 + 0.0187 [Re_p^{0.484} Sc_L^{0.339} \left\{ \frac{d_b g^{1/3}}{D^{2/3}} \right\}^{0.072}]^{1.61} \quad (5-5-39)$$

$$\text{式中} \quad Re_p = \frac{d_b u_{0G} \rho_L}{\mu_L}; \quad Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L}; \quad Sh = \frac{k_{AL} d_b}{D_L}。$$

由此可计算出 k_{AL} 值。

(二) 连续操作的鼓泡塔式反应器计算

当鼓泡塔气体与液体均为连续操作，且塔高与塔径之比较大时，则气体可视为平推流而液体为全混流。计算内容是：在气体和液体流量已知的条件下，进入与排出物的组成亦被确定时，计算塔内气液混合物层所需的高度。与半连续操作过程类似，由 A 组分的物料衡算可得：

$$F dy_A = (-r_A) \sigma A dl$$

$$L = \int_0^L dl = \frac{F}{A} \int_{y_{A0}}^{y_{A1}} \frac{dy_A}{y_{A0}(-r_A)} \quad (5-5-40)$$

这与填料塔的计算类似，差别仅在 $(-r_A)$ 计算上。在填料塔内 A 组分与 B 组分的浓度随填料层高度的变化而变化；在鼓泡塔中 $(-r_A)$ 将随气相与液相中 A 组分浓度的改变而有不同值，但液相是全混流，故当气体通过时，塔内液相将被充分搅拌而形成充分返混。

第四节 气相色谱检测器在液相色谱检测中的应用

随着液相色谱的发展，特别是液相色谱的小型化——从 20 世纪 70 年代末期，微柱 (0.1mm ~ 0.5mm 内径)、微孔柱 (0.5mm ~ 1mm 内径) 和毛细管液相色谱柱 (0.05mm ~ 0.1mm 内径) 的发展，促进了新的液相色谱检测技术的产生。其中，一些气相色谱检测器通过合适的接口技术，可以与液相色谱仪实现在线连接。液相色谱发展早期，人们试图找到一种通用型的质量检测器，如气相色谱的火焰离子化检测器 (FID)，就被应用到液相色谱中。此外还有其它一些气相色谱检测器，如化学发光检测器 (CLD)、电子捕获检测器 (ECD)、火焰光度检测器 (FPD)、热离子化检测器 (TID) 和光离子化检测器 (PID) 等。而气相色谱最常用的热导检测器 (TCD) 因为响应值受化合物和检测器操作条件影响较大，不适宜用于 LC 检测。

一、液相色谱仪和气相色谱检测器的连接

具体地说，LC 同 GC 检测器的连接就是将溶解在液体中的溶质引入一个加热检测区或火焰部分，这是个困难的问题，主要需要考虑的是流动相的流量和组成，以及 GC 检测器的类型。器的接口技术是在将所有液体流动相引入 GC 检测器的基础上，仍能保持 GC 检测器的优良性能，如线性范围和灵敏度。然而，一些接口技术还达不到以上要求。

(一) 传送系统

传送系统包括一个传送器，它可以是金属链、传送带、圆盘或其它相似的设备。HPLC 流出物滴到运动着的传送器上，之后，其中的溶剂被蒸发掉，剩下的非挥发性溶质传入热解炉或直接到达 GC 检测器的火焰部分。该传送系统与 HPLC-MS 联用的传送带接口原理相近。这种传送系统被应用在 FID、ECD 等检测中。

LC 与 PID 或 ECD 连接的一种新的传送系统是基于热喷雾蒸发原理（图 5-5-14）。对蒸发器中的流动相加热时，由于液体迅速蒸发而膨胀，形成细小的雾状物从蒸发管口以超声速喷出，喷出物中除了有大粒沉积在传送带上，通过加热分解器，被载气带动，进入 GC 检测器。

(二) 直接引入系统

使用直接引入系统，溶质是以液体（如小液滴、气溶胶）的形成进入 GC 检测器的。一般需要使用喷雾器或雾化设备。在微型 HPLC 中，由于其流速仅为 $1\mu\text{L}/\text{min} \sim 50\mu\text{L}/\text{min}$ ，所以让 100% 的柱流出物直接引入检测器是合适的。

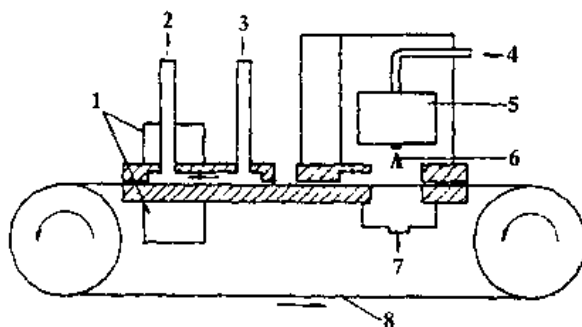


图 5-5-14 基于热喷雾蒸发原理的 LC-GC 检测器的连接示意图

1—热解器；2—样品和载气通往 GC 检测器；3—载气入口；4—LC 流出物；
5—喷雾加热器；6—蒸气喷射；7—蒸气出口；8—移动带

二、氢火焰离子化检测器的应用

一般采用移动丝（移动带或移动盘）运载装置将液相色谱柱流出物的溶剂和溶质分开，将溶质载入氢火焰检测器检测，又称为移动丝（移动带或移动盘）氢火焰离子化检测器。在 LC 中应用的 FID，其灵敏度除了与检测器本身的结构有关外，传动装置、运载方式、运载量多少、系统的泄漏以及氮气、氢气和空气的比例对它的影响也很严重。其灵敏度一般比在 GC 中使用时低 3~4 个数量级。虽然灵敏度不够理想，但它对有机物都有响应，不受溶剂限制，可方便地使用梯度洗脱，受流动相的温度、流速、气泡含量等因素影响也很小，是一种通用性较好的检测器。

图 5-5-15 是移动丝氢火焰离子化检测器的示意图。移动丝由马达驱动按一定恒

速运动,柱后流出物中的溶剂和溶质的一小部分(低于3%)被移动丝附上带走。在蒸发炉4中移动丝上的低沸点溶剂被蒸发除去,使丝上仅剩下溶质。在裂解炉5(氧化炉)中溶质裂解成低分子量的碳氢化合物和 CO_2 或全部氧化成 CO_2 。在分子挟带器6和吹洗气(氮气或空气或氧气)的共同作用下,生成的低沸点烃类物质和 CO_2 被送入镍催化炉7。在此全部 CO_2 被转化成 CH_4 ,并与低分子量的烃类物质一起在FID中进行检测。理论上经过一次循环,可产生2倍分子的甲烷。多次循环会提高灵敏度。

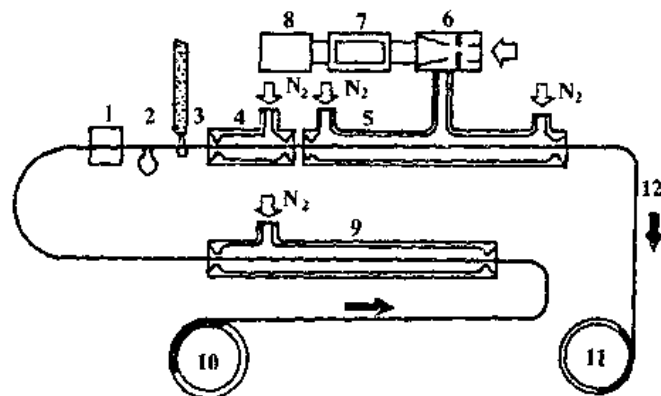


图 5-5-15 移动丝氢火焰离子化检测器

1—涂敷器; 2—烧结室; 3—色谱柱; 4—蒸发室; 5—裂解炉; 6—挟带器;
7—催化炉; 8—氢火焰检测器; 9—净化炉; 10, 11—马达; 12—移动钢丝

这种传送方法的优点是检测与色谱分离过程无关。由于较易挥发的化合物在检测之前也可与溶剂一起蒸发,所以该法仅限于检测比较难挥发的样品。虽然曾出现过商品检测器,但迄今仍没有广泛使用。

20世纪80年代以后FID与LC的联用发展趋向于使用微型LC柱,而流动相可以100%进入检测器。图5-5-16是毛细管LC柱($5\mu\text{m} \sim 34\mu\text{m}$ 内径)和FID的在线连接的燃烧器设计示意图。该装置可以在含有甲醇的流动相中使用,但响应有所下降。该检测装置的应用实例见图5-5-17。间甲苯酚的最低检测限为 1pg/s 。

三、热离子化检测器的应用

热离子化检测器是一种选择性检测器,对含氮、磷、硫和卤素等元素的化合物有较高的检测灵敏度,所以又称为氮磷检测器(NPD) LC中TID检测器的使用最早始于1973年。80年代以后的应用表明这种高灵敏度、高选择性的检测器一般适合于微型LC中使用。

(一) 火焰热离子化检测器

图5-5-18是火焰热离子化检测器的示意图。微型LC柱后的全部流出物经浓缩、雾化后,在基焰处燃烧。基焰的燃料产物同助燃气汇合,到达分析焰。当燃烧被控制在

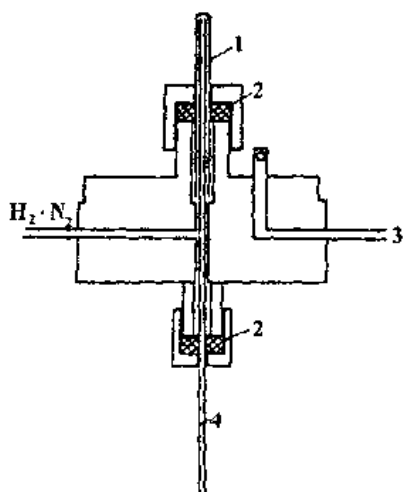


图 5-5-16 与毛细管 LC 柱联用的 FID
1—石英管；2—橡胶密封；3—空气；4—毛细管柱

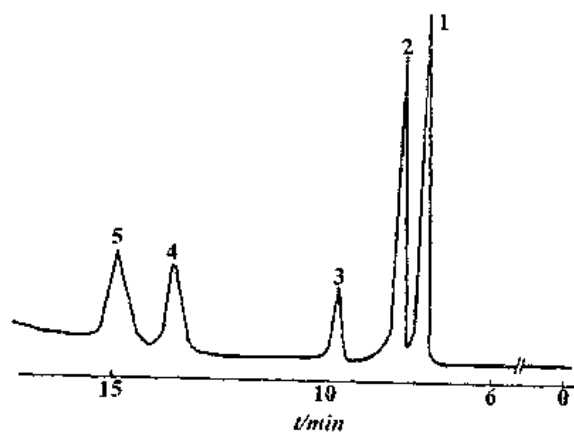


图 5-5-17 FID 检测色谱图
柱：OV-101, 3m×14 μ m；流动相：水；
1—三乙基甘醇；2—间甲苯酚；3—2, 4-二甲基苯酚；
4—2-甲基-4-乙基苯酚；5—2-异丙基苯酚

铂球附近时，可以获得最好的响应和最低的背景噪声。流动相中有机溶剂甲醇、丙酮、乙酸乙酯和己烷不干扰检测。但当存在水、乙腈和二氯甲烷时，可以观察到背景电流的提高。磷的最小检测限为 22pg/s，线性范围在 3 个数量级以上。

LC-TID 系统对氮检测的灵敏度也较高，最小检测限为 14pg/s 线性范围跨越 3 个数量级。未经衍生的巴比土酸的色谱图见图 5-5-19。

最近，人们使用微型 LC-TID 测定不挥发性极性化合物（图 5-5-20）。该系统也可用于测定包含磷的手性杀虫剂。

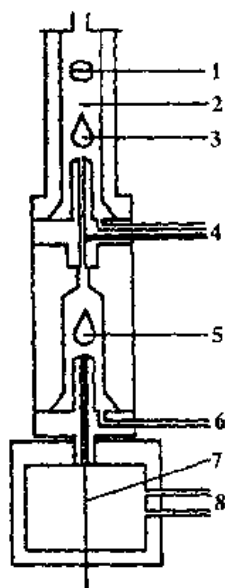


图 5-5-18 双焰热离子化检测器的示意图
1—收集电极；2—Ru 球；3—分析焰；4—H₂、空气入口；
5—基焰；6—空气入口；7—毛细管；8—H₂、N₂ 入口

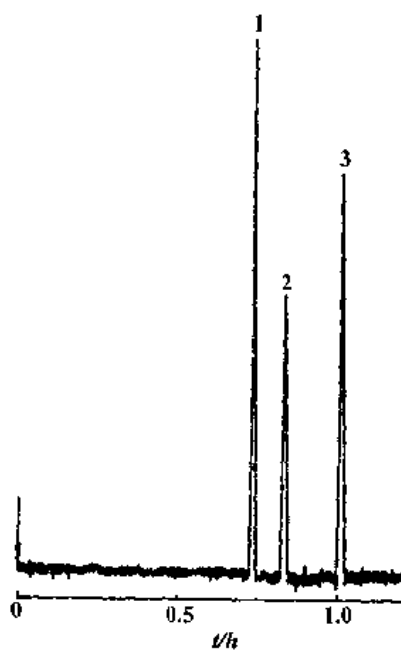


图 5-5-19 巴比士酸的 LC-TID 检测色谱图
柱：C₈, 1.8m × 200μm, 5μm；流动相：甲醇
1—喹哪巴比妥；2—戊巴比妥；3—苯巴比妥

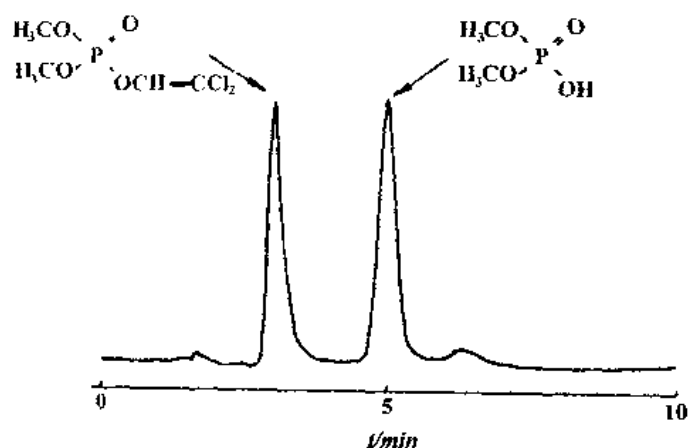


图 5-5-20 微型 LC-TID 检测二氯乙烯基二甲基磷酸及其主要酸性代谢物

柱: PRP-X100, 200mm × 0.32mm;

流动相: 甲醇-0.5mol/L 乙酸铵水溶液 (体积比 = 93:7); 流速: 10μL/min

(二) 无火焰热离子化检测器

商品 GC-无火焰 TID (GC 柱内径为 0.7mm) 可以很容易地转换成 LC-TID 形式。接口同早期的 LC-ECD 接口相近。改进的设计 (图 5-5-21) 是蒸发的流出物通过加热石英毛细管直接进入 GC-TID 系统的底部。同时使用低流速的氮气吹扫。对一些含磷的化合物、极性杀虫剂, 可以获得 0.2pg/s ~ 0.5pg/t 的检测限。系统的重现性好。色谱峰的谱带展宽取决于溶质的挥发性和 LC 的流量。

四、火焰光度检测器的应用

对于反相 LC, 火焰光度检测器可以用作检测器, 但普通使用的接口的喷雾效率低 (15% ~ 25%)。为了提高效率, 使用与微型 LC-TID 相同的接口 (图 5-5-18), 全部柱流出物喷雾后进入冷氮气-空气扩散火焰。这种 FPD 可以使用水相流动相, 含 50% 甲醇、乙醇或丙酮 (流量为 1μL/min ~ 10μL/min) 的流动相不会引起响应的信号下降。但即使含 1% ~ 5% 的乙腈也会引起背景噪声的提高以及火焰的猝灭。流量小于 5μL/min 时可以获得最好的灵敏度。几种混合物如有机磷杀虫剂和二甲基膦化硫衍生物得到分离检测。使用双焰 FPD 检测器, 微孔柱 (1mm 内径) 和微型柱 (0.32mm 内径) LC 分离, 流量为 2μL/min ~ 20μL/min 的流动相经过结构复杂的超声微型喷雾器会得到很好的雾化效率 (10% ~ 70%)。得到的直径小于 10μm 的液滴通过喷雾室、气溶胶输管和浓缩器到达检测器检测。图 5-5-22 是对非挥发性磷脂和磷酸糖类分离的色谱图。含缓冲体系的流动相会引起喷雾效率的波动, 使用双光束检测提高了信噪比。磷的检测限为 50pg/s。

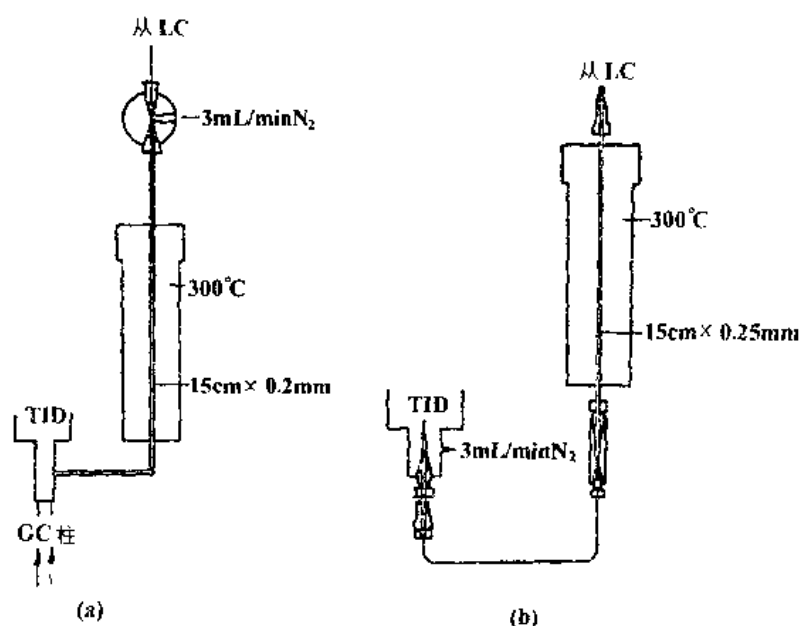


图 5-5-21 LC-TID 接口示意图

(a) 原来设计; (b) 改进设计

一种微孔 (1mm 内径) LC 柱的氯选择性火焰检测器中, 所有的柱后流出物 ($20\mu\text{L}/\text{min} \sim 70\mu\text{L}/\text{min}$) 通过电热毛细管尖嘴喷雾引入加热炉。H₂ 气流热解后, 含氯化合物在冷氢扩散火焰中转化成氯化氢, 然后进入 FPD 检测。水中 1, 1, 2-三氯乙烷的检测限为 $9\text{pg}/\text{s}$ 。在含 15% 甲醇的水溶性流动相中该溶质的线性响应范围为 $5\text{ng} \sim 70\text{ng}$ 。氯化尿酸、鸟嘌呤和鸟嘌呤核苷等化合物能被选择检测。

火焰光度检测器一直在不断地改进, 近来, 一种 FID 接口适合于检测不挥发性有机磷酸化合物。所有柱后流出物在靠近氢火焰反应区处引入。对一系列有机磷酸化合物, 检测的线性范围为 $0.5\text{ng} \sim 4000\text{ng}$ 。使用甲酸铵、乙酸铵或硝酸铵水溶液做流动相, LC-FPD 的磷的检测限为 $20\text{pg}/\text{s}$ 。对于痕量在线富集技术, 进样体积可以从 $60\text{nL} \sim 500\mu\text{L}$, 有机磷酸化合物的检测浓度为 $5 \times 10^{-9}\text{g}/\text{mL} \sim 5 \times 10^{-8}\text{g}/\text{mL}$ 。

五、光离子化检测器的应用

光离子化检测器是用紫外光照射在被测气体分子上, 使分子发生光电离作用来测定该气体含量的检测器。对于给定的 PID, 离子电流与被测物质浓度成线性关系。据报道, PID 是继 FID、TCD 和 ECD 之后, 第四种应用最广泛的 GC 检测器。PID 常用于检测含硫、氮、磷等有机物及一些无机物。PID 具有灵敏度高、线性动态范围宽和不破坏被测物质分子结构的特点。PID 比 FID 的灵敏度高 $50 \sim 100$ 倍。分子发生光离子化作用的条件是分子吸收了高于其电离能的光子, 发生光离子化作用:

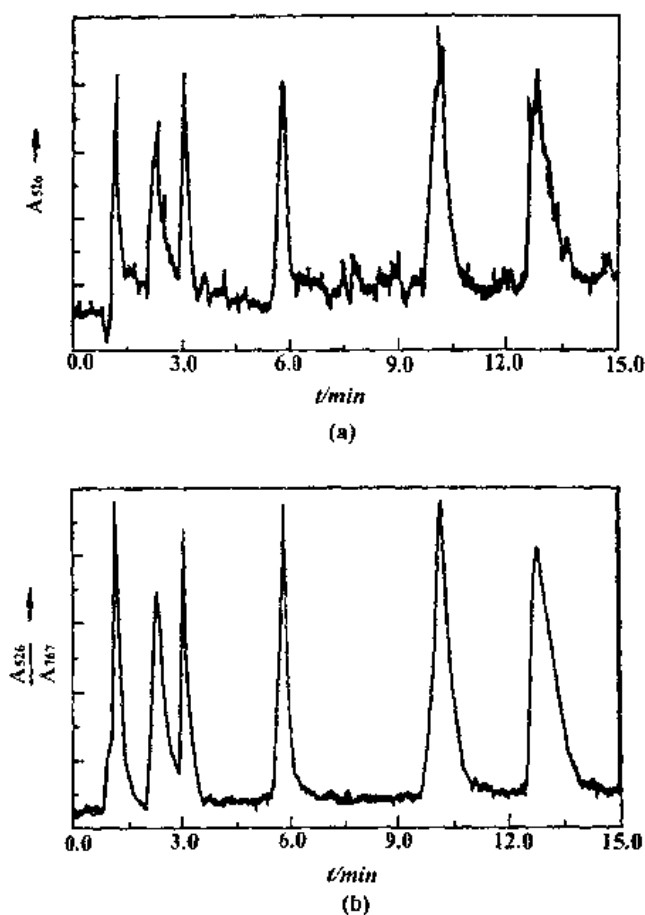


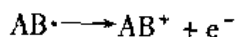
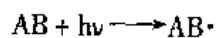
图 5-5-22 双光束检测非挥发性磷脂和磷酸糖类化合物

(a) 单光束; (b) 双光束

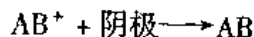
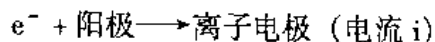
柱: SP IP-5, 170mm × 0.32mm;

流动相: 1% 正丁醇 - 0.06% 西丁铵氢化物 - 0.12%

乙酸 - 0.008% 高氯酸, 304atm, 分流操作



两极形成离子流,



离子电流的大小与光辐射强度和被测物质的浓度成正比。因此用激光取代传统光源, 如使用 ArF193nm 处的高能激光, 可以有效地提高检测灵敏度, 另外, 采用脉冲操作能进一步降低背景干扰。在高强度激发光条件下, 还实现了另外一种激发方式——双质子电离。分子同时吸收两光子光达到其电离阈, 因此减少了一半的电离能。

图 5-5-23 是一种 PID 的流通池。流动相通过具有两个电极的流通池时, 溶质分

子被照在池上的光子激发。使用 337nm 的氮激光器 (10ns, 10Hz, 每个脉冲 2.5mJ), 可以检测 5pg 的葱。

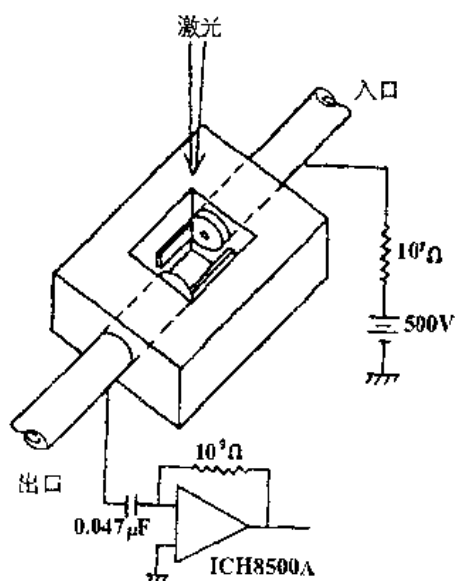


图 5-5-23 PID 的流通池

LC 溶剂分子的电离能是不同的, 正确的选择激发光源可以在流动相对较低的背景下, 进行许多溶质分子的光电离作用 (电离能 10eV 左右)。但液态水的电离能低 (6.05eV), 因此 LC-PID 的应用一般只限于正相 LC, 常见的做法是蒸发溶剂后, 用 PID 检测。

早期的应用是正相色谱流动相 (流量 1mL/min) 全部蒸发, 透过氟化锂窗口 11.9eV 的光能直接照射被测物质蒸气分子, 溶剂如正戊烷、甲醇等无干扰。甲基苯胺的检测限为 10pg/s, 线性动态范围 10^4 , 但其最大使用温度 (80℃) 限制了一些高沸点溶剂的使用。

1980 年以后出现了一种新的 LC-PID 设计 (图 5-5-24), 能用反相色谱分离检测一些化合物。色谱柱为 C_8 或 C_{18} 硅胶柱, 乙腈-水或甲醇-水做流动相, 流量为 0.5mL/min ~ 2.5mL/min。柱后流动相在加热的接口炉中完全蒸发, 蒸气的一部分与添加的载气 He 一起进入检测器。对于芳香胺、脂肪胺和取代的碳氢化合物, 检测限在 3ng 到 700ng 之间。检测灵敏度与溶质的物理化学性质、载气和光源能量有关。色谱图见图 5-5-25。后来的发展是使用热喷雾接口, 测定了氨基酸和肽。以水为流动相, 苯丙氨酸的检测限为 2ng, 线性范围在于 10^4 。

最近报道了开管柱 LC 与 PID 的联用系统, 它分成三个部分: 蒸发、离子化和离子收集。LC 流出物的蒸发通过一个放在柱尾的加热线圈来完成。为了防止柱尾过热引起的阻塞, 线圈采用脉冲加热, 同时使用 He 载气来冷却。

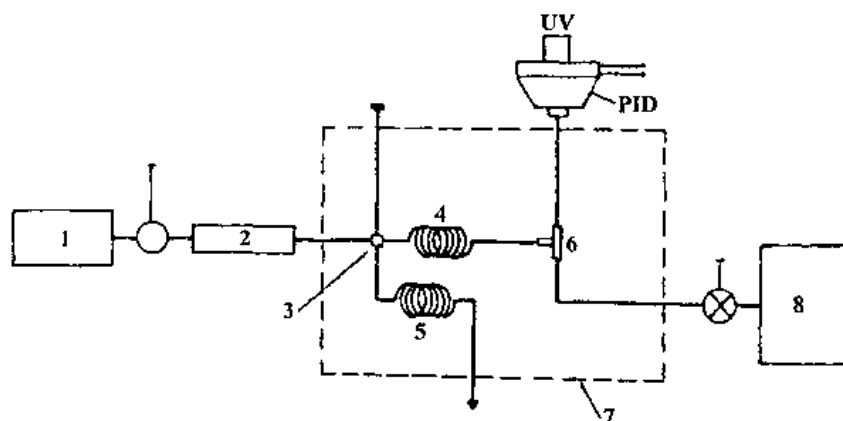


图 5-5-24 HPLC-PID 检测系统

1—泵；2—柱；3—T形分流；4—蒸气；
5—废液；6—T形接头；7—炉箱；8—气体

六、电子捕获检测器的应用

电子捕获检测器很早就应用于 LC 检测中。最早的接口是传送线系统，还有的采用喷雾技术将 LC 柱流出液的一部分直接引入 ECD。74 年以后较多的采用蒸发接口。所有正相 LC 流出液在 $300^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 的不锈钢管中蒸发，得到的蒸气用 N_2 气吹扫进入电子捕获检测器。此系统用于常规的正相 LC，它曾作为商品检测器使用了几年。成功的应用例子是自动检测牛奶中的杀中剂，检测限低于 $0.1\mu\text{g/g}$ ；另一个应用是测定血清和尿中的 α 和 β -内三氧化硫，其中 α -型的检测限为 200pg 。一种新的旋管蒸发接口提高了热的转移效率，允许检测更高沸点的卤代芳香化合物，而且减少了峰扩展。各种卤代芳香化合物的检测限为 $5\text{pg} \sim 100\text{pg}$ ，线性范围为 3 个数量级。它也用于检测极性更强的化合物如取代的苯胺、氯代苯酚和羟基取代的多氯联苯等；通过与七氟丁酸酐的衍生化反应，已用于测定苯基脲除草剂（检测限 $1 \times 10^{-9}\text{g/g}$ ）、木头样品中的五氯苯酚（检测限 $2 \times 10^{-8}\text{g/g}$ ）、肝中五氯苯酚（ $5 \times 10^{-9}\text{g/g} \sim 1 \times 10^{-8}\text{g/g}$ ）等。

一种反相 LC-ECD 是采用柱后萃取的方式进行检测的。流动相为包含离子对试剂的甲醇/水溶液，流量为 1mL/min ，用甲苯-己烷（体积比 = 1:1）萃取柱后流出物，流程见图 5-5-26。通过痕量富集后，可测尿中 $4 \times 10^{-9}\text{g/g}$ 的五氯苯酚。

LC-ECD 的一个进步是 1984 年微型 LC ($0.7\text{mm} \sim 1\text{mm}$ 内径柱，流量 $50\mu\text{L/min}$) 与 ECD 的在线联用，不但可用于正相 LC 分离，而且可用于反相 LC，所有流动相全部引入 ECD 检测器。例如，反相 LC 分离检测 2, 2', 6, 6'-四氯联苯的条件是：ODS 柱，甲醇-水（体积比 = 85:15），流动相在 300°C 条件下通过 $300\text{mm} \times 40\mu\text{m}$ 内径的镍毛细管蒸发。四氯联苯在此条件下可以获得 $100\mu\text{g}$ 的最小检测限，线性范围 2~3 个数量级。作为流动相的有机调节剂，甲醇和二噁烷要好于乙腈。特别值得注意的是，这种 LC-

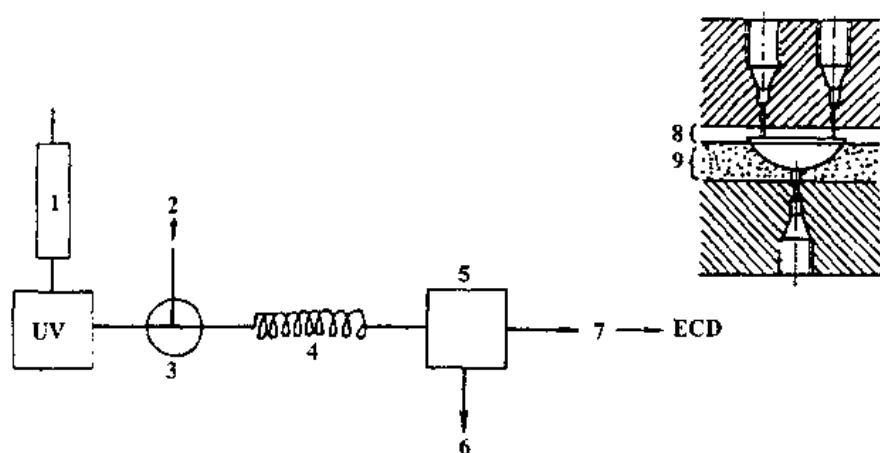


图 5-5-26 反相 LC-ECD 检测系统

1—柱；2—有机相；3—T 形接头；4—萃取；5—分离；
6—水相废液；7—有机相；8—聚四氟乙烯；9—玻璃

ECD 系统可以用纯水 ($20\mu\text{L}/\text{min}$) 做流动相。有一些很好的应用，图 5-5-27 是一个

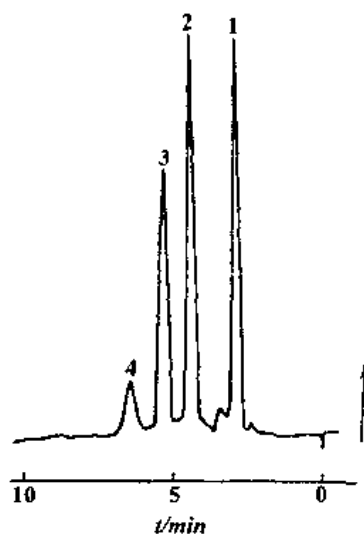


图 5-5-27 反相 LC-ECD 检测硝基芳香化合物

柱：RP-18；流动相：甲醇-水（体积比 = 80:20）；流速： $35\mu\text{L}/\text{min}$

1—2, 4-二硝基苯酚；2—2, 4-二硝基苯胺；3—1, 3-二硝基苯；4—4-硝基甲苯

实例。近来的发展是用熔融硅石毛细管取代镍毛细管，减少了峰扩展。系统用于正相色谱的梯度淋洗，检测限在 pg 级。表 5-5-3 列出了 LC-ECD 在一些领域中的应用。

表 5-5-3

LC-ECD 的应用

化合物分类	基 体	化合物分类	基 体
杀虫剂	牛奶、血清、尿	苯基脲类除草剂	地表水, 草莓
炸药	爆炸后残余物	五氯苯酚	木头、肝
芳香硝基化合物	尿	氯代苯酚	河水、尿

七、气相化学发光检测器的应用

为了检测硝基胺和硝基酰胺, 一种商业气相色谱检测器——热能分析器 (TEA) 得到应用开发, 显示出很好的选择性。而且, LC-TEA 有了发展 (图 5-5-28): 包含挥发性和不挥发性 N-NO 基的被测化合物的 LC 流动相被导入热解炉, 其中氩气或氮气为载气。热解炉中发生如下反应:

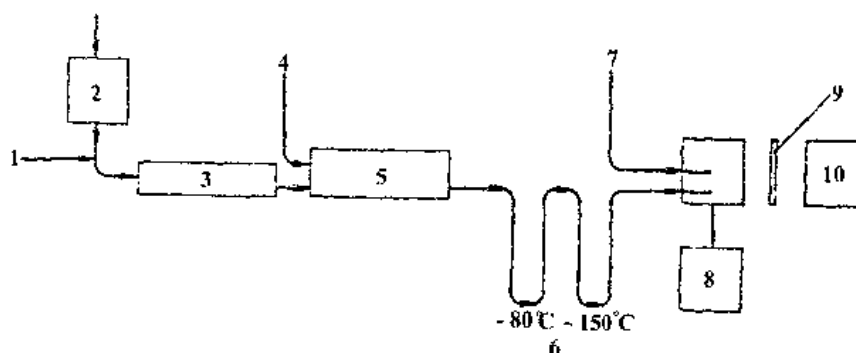
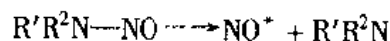
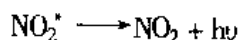
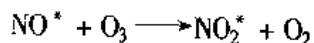


图 5-5-28 LC-TEA 检测系统

1—进样；2—泵；3—柱；4—载气；5—加热 TEA 催化分解器；
6—冷阱；7—臭氧；8—真空泵；9—滤光片；10—光电二极管

反应后的热蒸气依次通过两个冷阱：第一个冷阱将流出物冷却、液化，第二个冷阱去除剩余的气体和反应分解产物。而 NO^* 由于具有很高的蒸气压，即使在第二个冷阱 -150°C 的低温下， NO^* 也能通过，然后在反应室中进行如下发光反应：



发光强度正比于 NO^* 的量，并被对红外光敏感的光电倍增管检测。如果热解炉保持在 500°C，系统对 N-NO 化合物具有很高的选择性。对两个冷阱采取减压的方法，可以减少死体积到小于 10 μL 。LC-TEA 检测的灵敏度取决于炉温、气流量以及 NO 化合物的挥

发性,操作条件依化合物的挥发性而定。LC-TEA 一般不用水相或无机缓冲液做流动相。由于芳香硝基化合物的 C-NO₂ 键能要比亚胡胺的 N-N 键能和硝基酯类的 O-N 键能高很多,LC-TEA 最高热解温度 550℃限制了它对芳香硝基化合物的检测。

因此,后来出现了一种光助热分析检测器 (PAT)。使用 UV 光诱发 C-NO₂ 键断裂,释放出适合 TEA 检测的 NO₂。为了减少谱带展宽设计上采用一种接合开管光化学反应检测器,接合管内径为 0.6mm,体积为 6mL。LC-PAT 对单、二和三硝基甲苯的检测灵敏度提高了几十至上百倍,克服了 LC-TEA 检测灵敏度低的缺点。一些 LC-TEA 的应用实例列于表 5-5-4。

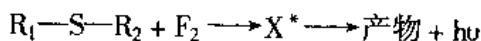
表 5-5-4 LC-TEA 的应用

化合物分类	基 体	化合物分类	基 体
N-NO 亚硝酸 硝酸酯 硝化甘油	水、食物、血 食物、化妆品 炸药 血浆	硝基甲苯 甲基化 N-NO 酸和二 肽 季戊四醇	炸药 血浆 血浆

基于 NO 与 O₃ 的发光反应原理的气相化学发光检测器,也用于 LC 分离检测。与上述不同的是,热解炉保持 900℃ 高温仍能获得良好的基线稳定性,而且可用于水相流动相。反相 LC 分离芳香硝基化合物 2.1mm 内径柱,0.2mL/min ~ 0.5mL/min 的低流量,可以获得良好的检测限和线性范围。

20 世纪 80 年代以后出现了微型 LC 柱与 TEA 的联用,有反相离子对色谱测定极性和离子型硝基胺化合物,正相 LC 分离检测 N-NO 化合物等。

为了检测有机硫化物,可以使用下面的气相化学发光反应:



发射光通过石英光窗,659nm ~ 800nm 的滤光片,被红敏光电倍增管检测。微孔 LC 通过一个 100mm × 0.254mm 内径的不锈钢毛细管接口与检测器相接,毛细管的温度保持在 300℃ 以蒸发溶剂。系统用于检测一系列含硫化合物:硫醇、杀虫剂马拉硫磷、对硫磷、二甲基硒醚和二甲基二硒醚等。对大多数有机硫化合物,检测器的响应范围超过 3 个数量级,检测限范围从 500pg 到 3ng 之间。

微型 LC-气相化学发光检测器由于其高选择性、良好的灵敏度,宽广的线性范围 (10⁵),将会发展成为环境分析的重要工具,而且应用范围逐渐扩大到石油、医药、食物、香料等领域。

八、总结与展望

LC 分离中使用 GC 检测器检测,不但提高了灵敏度,而且更重要的是提高了检测的

选择性。LC 与 GC 检测器联用中最重要的是接口设计。显然,同一接口设计不能适应各种类型的 GC 检测器,主要原因是液体流动相的干扰问题。LC 的微型化促进了 LC 同 GC 检测器的联用可行性,两者之间已有一些很好的结合使用,其中最成功的应该是 LC-ECD,无论是正相 LC,还是反相 LC。传输系统和蒸发接口可能造成溶质的丢失,为此,使用加热工加载气的喷雾接口的微型 LC 越来越多了。但微型 LC 的进样体积小,为了获得 ng/mL 级的检测灵敏度,样品有些需要采取富集技术。

(1) LC-FID。经过多年努力,接口技术有了很大进展。微型 LC 同传送系统结合能将全部流动相引入 FID,有利于灵敏度的提高。在线毛细管 LC-FID 允许流动相的流量达 $1\mu\text{L}/\text{min}$ 。微型 LC-FID 中使用含水流动相,可以检测离子型和极性有机化合物,但对于有机调节剂,由于基线噪声加大,检测效果不理想。换句话说,对使用有机调节剂做流动相的一般溶质的检测,传送接口系统的 FID 仍是最好的选择。

(2) LC-TID。双火焰和无火焰 TID 都可以与微型 LC 联用测定痕量含磷和含氮化合物。两者因基于不同的接口原理,如流动相直接引入和蒸发,不好区分。主要局限是两种 LC-TID 都不能使用含缓冲液和无机盐的流动相。

(3) LC-FPD。普通 LC-FPD 的灵敏度较低,而且流动相中有机调节剂也会大大降低灵敏度。微型 LC 和微孔 LC-FPD,可以将所有柱后流出物引入检测器,灵敏度提高,不挥发性有机磷化物也能检测。

(4) LC-PID。LC-PID 的应用还不多,但微型 LC-PID 具有较好的发展前景,可以与 LC-FID 相比。使用光能输出低于水和乙腈的电离电势的光源,可以测定许多有机化合物同时只产生很低的背景噪声。

(5) LC-ECD。LC-ECD 是 LC 与 GC 检测器联用中最成功的,有许多令人感兴趣的应用报道。其中许多是正相 LC,但反相 LC 也有一些成功应用,特别是微孔 LC,主要含水的流动相也能全部引入检测器。接口技术在不断开发,目前的主要接口原理是将全部柱流出物蒸发气化,因而限制了挥发性差或极性化合物的应用。

(6) LC-气相化学发光检测器。以前的 LC-TEA 只能用于检测 N-NO 化合物。最近的发展是微型 LC-光助 TEA 联用,扩大了应用范围:极性和离子型硝基胺、硝基芳香化合物的检测,并可以使用水缓冲溶液。

第六章 化学事故经过与讨论

第一节 多人氨中毒事故

氨是无色有强烈臭味的刺激性气体。氨由氢和氮在加压、催化剂作用下合成。它是制造氮肥和硝酸的原料，加压易液化成无色液体，在工业部门是很好的致冷剂。在生产和使用氨的过程中，设备发生故障，如阀门爆裂、管道破裂、液氨储罐爆裂等，造成大量氨气逸散，可引起多人急性氨中毒事故。

案例一

(一) 事故过程

1977年4月29日夜11时某化学工业公司化肥厂正在进行夜间生产。突然，合成车间值班工人发现液氨系统压力骤然下降。他立即将此情况报告给厂生产调度室，并根据生产流程寻找事故原因。10分钟后，原因终于找到了。该厂合成车间外通往液氨仓库的一条 $\phi 89\text{mm}$ 的液氨管道因腐蚀而断裂，致使管道内的液氨溢漏。厂总调度室决定：关闭该管道两端阀门，切断毒源泄漏。但此时已有3吨液氨漏出，氨气波及面积已达2.4平方公里。当时，在车间生产的工人和下班路过的工人被包围在氨气弥漫范围之中，先后共发生43人急性氨中毒。但由于该厂远离居民，厂外是一片旷野，故未造成居民氨中毒的事故。

(二) 抢救经过

(1) 立即成立抢救指挥部，以厂总调度室为中心，厂主要领导几分钟内来到指挥中心。同时通知厂安全、卫生、环保、机修、保卫等部门的负责人立即赶赴指挥部，组成指挥部领导班子，统一指挥事故的抢救和抢修工作，做出统一的抢救方案。

(2) 搜寻中毒人员使其脱离中毒现场，送往职工医院进行抢救。事故发生后，总调度室立即电话通知厂气体防护站，马上出动救护车和救护人员、厂卫生所值班人员，赶到事故现场搜寻中毒人员。组织各车间清点人数，防止遗漏中毒患者。将中毒病人救出中毒现场到空气新鲜处。对重度中毒病人立即现场抢救，边抢救，边送职工医院进行抢

救。

(3) 指挥部通知该公司属职工医院, 准备床位, 接收病人, 做好抢救病人的准备工作, 并组织抢救工作所需的药源。

(4) 职工医院接到抢救指挥部的通知后, 立即组织有关医务人员马上赶到医院。以职业病科医生为主, 吸收内科、耳鼻喉科、外科和放射科及护理人员组成抢救小组。中毒病人一送到职工医院立即进行全面检查, 根据病人的临床表现, 决定全部收往医院抢救治疗。

对 43 位中毒患者全部进行 X 线胸部透视。对其中 8 位肺部有明显改变的病人拍摄 X 线胸片。胸片发现肺纹理增粗, 中下肺野有斑点状阴影改变, 确诊为早期肺水肿。按中毒性肺水肿进行抢救: 早期使用足量糖皮质激素和脱水治疗、吸氧、镇静、镇咳等, 经 7~10 天的治疗全部治愈。

对其他中毒患者及咽喉部水肿者, 局部使用雾化喷雾剂; 静脉注射钙剂, 高张葡萄糖注射液加入维生素 C 静脉缓慢推注。应用糖皮质激素, 预防肺水肿发生。经上述处理后, 全部中毒患者在一个月陆续痊愈出院。无一例有后遗症。

(5) 抢修。指挥部通知有关部门组成了抢修队伍。对泄漏管线进行抢修更换, 力争尽快恢复生产。经过 10 个小时的紧张抢修, 事故发生后半天即恢复正常生产。

(三) 讨论

本次事故跑氨 3 吨, 有 43 人发生急性氨中毒, 经抢救无一例死亡和后遗症。事故后半天即恢复生产, 说明事故的抢救工作是成功的。成功原因如下。

(1) 立即成立了事故抢救指挥部。指挥部的决策正确, 指挥有力。

(2) 工作业务素质高, 及时发现液氨泄漏处, 处理果断, 未造成更大量液氨继续泄漏, 制止了事故扩大。

(3) 本厂设有训练有素的气体防护站。事故后几分钟内救护车能赶到现场, 将中毒患者及时救离中毒现场, 并能进行院前抢救。

(4) 医院对急性中毒抢救工作常备不懈。事故后接到通知, 即使在半夜, 也能立即将有关医务人员很快召到医院。抢救工作重点突出, 制定了正确的抢救方案, 针对毒物特点, 预防了中毒性肺水肿的发生, 效果明显。

案例二

(一) 事故过程

1987 年 6 月 22 日安徽省某化肥厂向太和化肥厂求购液氨。当天上午 12 时 40 分向该化肥厂借来的一辆液氨罐的汽车里充装了 790kg 氨后, 汽车离开太和化肥厂。司机、押运人员、充装人员一起到附近饭店喝酒吃饭。于 13 时 30 分司机酒后驾车返厂。车行 25 分钟后到达港集乡集市附近时, 氨罐尾部冒出白烟, 先是“啪”的一声, 而后“轰”

的一声巨响，卡车向前猛冲，车后冒出大量白色烟雾。重达 74.4kg 的氨罐后封头向后偏右方向飞出 64.4m，将一民房砖墙击穿一个大洞；直径 0.8m，长 3m，重约 770kg 的罐体挣断固定位置的钢丝绳，冲断氨罐支中撞死 3 人，驾驶员、押运员也被当场挤死。喷出的液氨立即气化，致使赶集的农民有 87 人灼伤，急性氨中毒，其中有 57 人送往县医院住院抢救治疗。汽车后部路旁的 200 棵树和约 7000m² 的庄稼全被毁坏。约有 2 万名赶集的农民混乱成一片，四处逃跑。

本次事故共死亡 9 人，10 中重皮中毒者有严重后遗症，其余 47 名中度、轻度中毒患者陆续治愈出院。事故造成极坏的社会影响。

（二）抢救经过

（1）当地的县委、县政府、公安局、卫生局、县医院、民政局、检察院等单位的领导得知事故发生后，立即赶到现场，维持秩序，疏散群众，抢救伤员送县医院抢救治疗。

化工部得到事故报告后立即派一位主管安全的副部长带队，有关司局的司长、处长共 6 人乘飞机赶赴事故现场。安徽省政府得到事故报告后，也由一名副省长带队，卫生厅厅长、石化厅副厅长、劳动厅副厅长等有关人员很快赶到现场。

各级领导组成抢救指挥部指挥抢救，组织有关人员调查事故原因，以便吸取事故教训。

（2）化工部从上海、大连等市抽调抢救氨中毒有经验的专家乘飞机赶赴现场，与当地一百多名医务工作者一起夜以继日地奋力抢救中毒病人，多数病人转危为安，中度、轻度中毒患者较快地治愈出院。

（3）急性氨中毒由于主要是刺激、腐蚀呼吸道，重者发生肺水肿。以抢救肺水肿为主。氨对粘膜腐蚀严重，有的患者气管粘膜管状脱落，破损的呼吸道容易感染。脱落的粘膜容易堵塞呼吸道造成窒息，因此，重度中毒病人及早做气管切开术，便于及时吸出脱落的粘膜。注意联合应用抗生素，防止感染。在此次事故抢救中都很注意这些至关重要的问题，抢救工作是比较成功的。

（4）组织有关人员调查事故原因，在较短的时间内，原因基本查清。

（三）讨论

（1）事故原因主要有三：一是此液氨罐制造质量低劣。按规范要求焊接厚钢板应打坡口焊接，而此罐全部焊缝均未开坡口。焊接质量极差，10mm 的厚钢板只焊合 4mm。X 光探伤表明所拍的 12 张片子的焊缝中无 1 张合格者。封头冲制不合格，无直边，封头直径与筒体直径不相等，造成错边。焊后未进行整体退火处理。二是管理混乱，没有建立压力容器管理制度。该罐本是固定式储罐，未经批准，随着改制成汽车上的移动罐。没有执行压力容器定期检验制度。劳动部和化工部都专门发过通知，要求压力容器在规定的时间内进行检验，不检验者都要停止使用。而该罐始终未进行检验，且一直使用，终于酿成大事故。三是按规定在运输危险品前，应到公安局办理危险品运输许可

证，在指定的路线行驶。而此次运输液氨未办许可证，且司机酒后驾驶，超速行驶，到人员集中的集镇通过，扩大了事故后果。

(2) 应吸取的主要教训有：一是立即停止无证制造压力容器。二是凡压力容器都要建立管理档案，定期进行检验。三是严格执行交通规则，运输危险品前一定办许可证。四是普及急性中毒防治知识和建立化学事故应急救援体系。

第二节 多人急性丙烯腈中毒事故

丙烯腈 ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) 是有机合成工业中的重要单体，是制造合成纤维、合成橡胶、塑料和合成树脂的原料。它是由丙烯氨化氧化，或由乙炔和氢氰酸直接化合而得。它无色透明液体，易燃、易挥发，其蒸气比空气重 1.9 倍。故意外泄漏事故后，丙烯腈蒸气聚集在低处，容易通过呼吸道吸入或皮肤接触吸收，造成中毒。丙烯腈侵入人体后可释放出氰根，因而其毒性作用与氢氰酸相似；此外，丙烯腈分子本身也有毒作用；对神经系统有麻醉作用，尤其对呼吸中枢有直接的抑制作用，对皮肤、粘膜有一定刺激作用。

案例一

(一) 事故过程

1980 年 6 月 12 日上午 10 时许，某县化工厂的抽丝车间，一工人双手抱着一个装满丙烯腈的大玻璃瓶（一万多毫升），在上楼梯时不慎失手将玻璃瓶打碎，丙烯腈撒在地上。同班的 14 名工人用水冲洗处理。因为丙烯腈的密度只有 0.8，比水轻，漂在水面上随水到处流，流遍整个车间，工人在现场处理停留约 25 分钟。因丙烯腈易挥发，造成车间空气中丙烯腈浓度很高，苦杏仁味极浓，导致 14 名工人程度不同的全部急性中毒。

第 1 例发病者在事故后约 40 分钟，主要表现为手足麻木，呼吸困难，头晕、头痛、心悸等。1 小时后陆续发病，最晚的 2 例患者是在事故后的 14 小时发病。

(二) 抢救经过

1. 成立抢救指挥组

当地县政府得知发生中毒事故后，政府领导及工业局、卫生局的主管领导很快赶到事故现场，与该化工厂的领导同志组成抢救指挥组，用汽车将中毒病人送到县医院进行抢救治疗。

2. 向有关单位呼救

当地县医院无一名医务人员懂得丙烯腈是一种什么样的化学物质，也不了解急性丙烯腈中毒应怎样进行抢救治疗。当时对十几名中毒病人只能是对症处理。有人还说丙烯

睛中毒是如何严重，给病人造成精神紧张，心理压力很大。抢救指挥组的领导同志看到这种情况后，立即决定向哈尔滨医科大学及本省职业病防治院呼救，并向吉林生产丙烯腈的大企业职工医院呼救。上述三个单位得到呼救后，立即组织有经验的医务人员组成抢救医疗小分队赶赴该县人民医院，与省地医务人员一起进行抢救治疗。

3. 抢救的四大措施

在本次事故中，对中毒病人的抢救主要采取四项措施。

(1) 解毒。1%美蓝 10ml 静脉注射。硫代硫酸钠 6.4g 溶于 5% 葡萄糖液 250ml 中，静脉滴注。重度中毒患者重复使用。

(2) 吸氧。患者都有呼吸困难表现，因此都用鼻导管吸入氧气。4 例呼吸困难严重者，给予呼吸中枢兴奋剂可拉明等。

(3) 换血方法。对紫绀严重者放血，同时输入新鲜血液。最多 1 例放血 1050ml，输入新鲜血 1200ml。

(4) 支持疗法。给予细胞色素 C、三磷酸腺苷、大剂量维生素 C 加入 10% 葡萄糖液中静脉缓慢注入。

此外，进行保肝治疗，如给予肝泰乐、维生素 B₁₂ 等。

4. 对癌病患者的治疗

在抢救过程中有 5 例女患者出现癌病样发作，主要表现为抽搐等。有的还表现为依赖吸氧，只要吸氧导管一拿出，立即呼吸困难，极严重，插入吸氧导管后呼吸很快平稳，哪怕氧气流量很少一点即可。

对这些病人主要是针灸疗法，同时给予小剂量镇静药物如安定等。配合做思想工作，安慰患者，讲清道理，解除思想顾虑等，取得很好效果。在 2 个月内这些患者都陆续出院。有少数几人出院后到疗养院疗养，恢复健康。

第三节 多人二氧化硫中毒事故

二氧化硫是无色，具有强烈辛辣刺激性气体。它是由硫铁矿石在焙烧炉中焙烧生成，也可由硫磺直接燃烧生成。二氧化硫在 90℃ 时加压至三个大气压能液化成液体，便于运送至用户。二氧化硫用于制造硫酸、有机物的合成、硫化橡胶、石油精炼、漂白纸浆等，用途广泛。在生产和使用过程中，管道破裂或阀门损坏，液体灌装、运输中发生意外事故，大量二氧化硫泄漏而致多人急性中毒。

案例一

(一) 事故过程

东北某有机化学厂利用二氧化硫为原料生产糖精钠。1991 年 8 月 10 日 14 时至 15

时 50 分该厂将来自葫芦岛锌厂的一槽车重达 40 吨的液体二氧化硫卸到本厂危险品仓库的一个储罐中。当槽车内二氧化硫即将全部卸完时,在靠近槽车一端的胶管与铁管连接处突然发生破裂(裂口为 $80\text{mm} \times 15\text{mm}$),造成槽车内及管道内二氧化硫大量泄漏。泄漏事故发生后现场操作 2 人立即打电话向厂部生产科报告。主管安全生产的副厂长闻讯后,立即带领安全科长等有关人员携带 2 台氧气呼吸器赶赴事故现场。仓库维修工人截上氧呼吸器后迅速切断空气压缩机电源开关,关闭槽车出料口阀门及储罐进料口阀门,控制了槽车内及压缩机混合气体的扩散。事故发生后 15 分钟处理完毕,泄漏了二氧化硫约 150kg 。二氧化硫污染面积约 $170\text{m} \times 130\text{m}$ 。

(二) 抢救经过

下风侧的居民和一墙之隔的市制药三厂,有 154 名人员吸入二氧化硫而受危害。制药三厂立即电话呼救,并组织车辆运送受害职工去附近几个医院抢救治疗。

市卫生局组织有关职业病专家到抢救医院进行会诊,指导抢救治疗。

化工部接到事故报告后,组织北京的 3 位职业病专家赶赴该市协助抢救治疗。

最后经职业病专家确诊:急性二氧化硫重度中毒 1 人,中度中毒 1 人,轻度中毒 7 人,刺激反应 145 人。经抢救治疗全部治病出院,无一例死亡。

但本次事故经济损失严重,并造成极坏的社会影响。该有机化学厂支付中毒病人住院医药费达 33 万元;赔偿库区周围居民的蔬菜、家禽等费 0.6 万元;赔偿制药三厂成品原料损失费 2.39 万元,共需 36 万元。

(三) 讨论

(1) 事故原因。仓库领导和操作人员“安全第一、预防为主”的思想树的不牢,对安全管理制度执行不严,缺乏科学态度。在没有向厂领导及安全、设备部门进行请示审批的情况下,擅自决定接卸液体二氧化硫连接管由原铁管连接改为胶管连接,没有认真论证,选用的胶管不合理。连接的胶管经过 11 次接卸液体二氧化硫后,由于磨损、老化,当工作压力达 0.6MPa 时,引起连接胶管的振动、扭曲,致使胶管与槽车的铁管连接处突然破裂,造成二氧化硫大量泄漏,导致多人二氧化硫中毒事故发生。

吸取事故教训,该厂选购了化工部定点的专业厂家生产的耐高压、抗腐蚀合格的金属网编织的胶管(耐压 15MPa ,内衬 $\phi 51 \times 29$ 钢丝编织网胶管,耐二氧化硫腐蚀)。并在使用中定期全面检查,打压试漏,确保安全方准接卸。

(2) 接卸二氧化硫的安全操作规程及管理制度不健全。对操作工的氧气呼吸器如何配备,如何放置没有明确规定。在事故发生时,由于操作工没有随身携带氧气呼吸器,事故现场也没有配置氧气呼吸器,致使不能立即关闭槽车阀门及空气压缩机开关,拖延了处理时间,造成更多的二氧化硫泄漏。

该厂吸取事故教训,由厂总工办负责,抽调各有关部门的专业人员,对全厂各项规章制度,尤其安全管理制度,进行严密的审查、修订、补充和完善。对人体防护用品按规定进行配备,并要求工人随身携带。

(3) 该厂区和危险品库区位于居民密集区,在储存、运输和使用有害物质原料中,在安全和环保上对居民都构成威胁。本次事故受到危害的主要是居民和下风侧另外制药厂的职工,而本厂并无中毒病人。为了彻底解除这一重大隐患,该厂制定出搬迁方案,报请市主管局、市政府批准实施。共投资 30 万元,将危险品仓库搬迁至远离居民区的地方。

(4) 此次多人急性二氧化硫中毒事故在抢救初期,由于没有明确的中毒诊断标准和治愈的出院标准,结果有个别中毒病人住院时间达半年以上,一直不出院,因此造成不良后果和较坏的社会影响。在多人中毒事故中,国家有诊断标准者一定要严格执行标准,对每位患者要有明确的诊断分级。病已治愈,一定及时出院,不应把恢复健康的患者留住医院,以免造成不良后果。没有国家诊断标准者,则由专家组及时拟定出较粗的诊断标准试行,以利于诊断工作顺利进行。

第四节 多人氯中毒事故

氯气(Cl_2)是黄绿色、具有异臭的强烈刺激性气体。它是由食盐的水溶液经电解产生,降温、压缩成液态储于钢瓶内供运输使用。氯气是基本化工原料,在很多行业广泛使用,如制造盐酸、漂白粉、光气、氯化苯、氯乙醇、过氯乙烯等,并在医药、造纸、农药、印染、电子工业中及饮用水的消毒等都要应用氯气。在生产、储运和使用过程中都可能发生氯气中毒事故,一旦发生大量的氯气泄漏事故,则造成多人中毒,如抢救不及时、有效,则会发生死亡事故。

案例一

(一) 事故过程

1979 年 9 月 7 日下午 1 时 55 分,某电化厂液氯工段正在充装液氯作业时,一只半吨重的充满液氯的钢瓶突然发生粉碎性爆炸。随着震天巨响,全厂气雾弥漫。大量的液氯气化,迅速形成巨大的黄绿色气柱冲天而起,形似蘑菇状,高达 40 余米。爆炸现场留有直径 6m,深 1.82m 的深坑。该工段 414m² 的厂房全部倒塌,在现场有 67 个液氯钢瓶,爆炸了 5 只,击穿了 5 只,13 只击伤变形,5 吨的液氯储罐被击穿泄露,厂房内的全部管道被击穿、变形。其间夹杂着瓦砾、钢瓶碎片在空中横飞,数里外有震感。在爆炸中心有一只重达 1735kg 的液氯钢瓶被气浪垂直掀起,飞越 12m 高压电线后,坠落在 30m 外的盐库内,另一只重达 1754kg 的液氯钢瓶被气浪冲到 20m 外的荷花池里。一块重达 1kg 的钢瓶碎片飞出 830m,一块重 72.5kg 的钢瓶封头飞至 85m 外的居民院内,将一名 81 岁在院内扫地的老嫗砸死。

液氯从这些容器内冲出,泄漏的氯气共达 10.2 吨,当时是东南风,风速 3.7m/s,

大量的氯气迅速呈 60° 扇形向西北方向扩散, 中轴线距离为 4600m, 波及范围达 7.35km², 共有 32 个居民区和 6 个生产队受到不同程度的氯气危害, 造成大量人员急性中毒。受氯气危害的人数达 1208 人, 其中诊断为氯气刺激反应者有 429 人, 均在门诊治疗。另有不同程度急性中毒患者 779 人, 均收入住院治疗, 其中轻度中毒者 459 人, 占 58.9%; 中度中毒者 215 人, 占 27.6%; 重度中毒者 105 人, 占 13.5%。其中男性 389 人, 占 49.9%; 女性 390 人, 占 50.1%。

本次事故共死亡 59 人, 其中现场死亡 18 人, 其余均为外伤砸死等。另有 41 人为严重急性氯气中毒死亡, 其中 7 人为严重中毒性肺水肿, 口鼻涌出粉红色泡沫痰, 入院后几分钟内死亡。爆炸后 1 小时左右有 12 人死于肺水肿。其余也陆续死亡, 最后死亡 1 人是在爆炸后 13 小时。死亡者均为 16 岁以上的成人, 其中男性 30 人, 女性 11 人。死亡的 41 人均距爆炸中心 50m 内的重污染区内的居民, 而本厂职工都能逆风爬上厂外东南方向的一个高土坡上, 故无一人因急性氯气中毒而死亡。

(二) 抢救过程

(1) 立即成立抢救指挥部。

由当地人民政府主要领导挂帅, 有市化工局、卫生局、公安局、交警大队、劳动局、财政局、工会等部门负责同志参加。当即将事故电话上报中央办公厅、化学工业部、当地省政府和省化工厅等上级有关部门, 并组织三个指挥组, 分头现场排险和疏散, 抢救中毒人员, 事故调查爆炸原因、吸取教训。

(2) 排险和疏散

制止氯气外逸。事故发生时, 大量氯气从爆炸的钢瓶、被击穿的钢瓶和被击裂的管道、储罐中一剂冲出, 黄烟滚滚。为了防止更大危害, 控制氯气外逸是当务之急。工段郑 × × 不顾个人安危, 冲进爆炸现场关闭了液氯气化阀门, 液氯储槽与钢瓶连接的阀门, 初步切断了氯气源。防化兵部队、消防队人员大量喷水来抑制已经逸出的氯气扩散, 到次日凌晨四时, 关闭了现场所有的储槽、管道的阀门。消除了氯气外逸。

排险。液氯工段爆炸现场尚存液氯钢瓶五十多只。有的钢瓶被爆炸气浪冲击互撞, 严重变形; 有的压在倒塌的墙壁下面。这些钢瓶如再发生爆炸, 逸出氯气, 将对全市人民构成极大的威胁。必须清除。而清除它又有极大的危险, 在搬动中可能发生爆炸。抢救指挥部作了认真、细致的讨论, 决定采取钢瓶卸压和远距开启钢瓶阀门的办法, 并准备好防爆砂袋、液碱和喷液碱的消防车。组织医务人员备好抢救药物在现场待命。

疏散。以电化厂为中心划定了半径为 400m 的危险区, 危险区内的全部人员都要进行紧急疏散。共动员了八万人撤离危险区 (占全市人口的四分之一)。经过 9 个小时的紧张战斗, 终于实现了这个计划, 排除了全部险情, 杜绝了再次发生恶性事故的可能。

(3) 抢救中毒人员。事故发生后, 该市的 11 个医疗单位都接受了收治中毒病人的任务。他们在缺乏职业病专业人员和缺少抢救经验、药物的情况下收治了全部病人, 作了大量工作, 使中毒病人得到了治疗和处理。

中央和化学工业部的领导十分重视抢救工作, 组织临近省市的专家积极支援, 陆续

组织了由九十多人组成的 12 支医疗队赶赴现场，参加抢救工作。上海医疗队携带药品、器械约 2 吨第二天由飞机运到出事地点，在抢救中发挥了很好作用。各地医疗队与当地医务人员一起共同研究抢救方案，抢救危重病人，有效地制止了中毒人员的死亡。为了便于临床治疗和善后处理，医疗抢救组制订了“急性氯气中毒分级诊断标准”和统一的治疗方案（当时国家尚无诊断标准）。对患者逐一进行检查，明确诊断分级，明确抢救的重点，按方案进行治疗，治愈者及时出院，设立复查、随访门诊，组织巡回医疗。经过上述处理后，除 20 多位重度患者外，其余患者均很快治愈。

4. 事故调查。

为了搞清楚事故发生的原因，吸取教训，杜绝类似事故重复发生，对事故开展认真的调查。对事故现场进行拍照，在排险和清理现场中，注意收集资料，分析有关样品。事故调查组分设三个小组，即现场调查组、物理化学组、综合分析组，分头进行工作。经过二个多月的调查和模拟试验，终于查清此次爆炸的原因是由于氯化石蜡倒灌入钢瓶内，引起的化学性爆炸。

（三）讨论

（1）本例是发生在一次事故中，中毒人数之多，死亡人数之多，危害之大，经济损失之大，在全国是罕见的，是新中国成立以来化工系统最大的一起事故。从中央到地方，各级政府都很重视事故的抢救处理，化工部派出一名副部长带队的 6 人工作组，从省内外组织了 90 人组成的 12 支医疗队参加抢救工作，从上海调运了 2 吨重的药品器材供抢救使用。可以说在应急救援方面做了大量工作，也有效地控制了中毒病人的死亡，使中毒病人得到治疗和康复。

但是本市没有职业病防治机构，没有职业病专职医生，各医院都缺乏氯中毒的抢救知识。事故发生后，在短时间内上千名中毒病人被送入各个医院，医务人员没有思想准备，医院床位不够，抢救药品、器械不足等等，造成工作秩序混乱，医疗效果较差。在短短几小时内造成几十名中毒病人死亡。从 41 例中毒死亡病人的死亡时间分析，有半数以上病人死于事故发生后的 1~2 小时以内，最后一例死亡病人距事故发生也只有 13 小时。由此可见重症病人的抢救立足于本地，立足于现场是多么重要。化工系统多年来反复强调凡能发生多人急性中毒的化工企业都要制订急性中毒应急预案，就是这个道理。并强调指出预案不仅要写在纸上，而且每年都要演习，长备不懈。每个医务人员要熟悉抢救技术和操作技能，一旦发生急性中毒事故能做到现场、就近进行抢救，减少伤亡。

（2）本例事故可以看出该电化厂长期以来贯彻安全生产的方针不力，没有在生产的同时做好安全工作。没有建立正常的安全生产管理制度，致使倒灌有 100 多公斤液体石蜡的氯钢瓶没有被查出，混于其他氯钢瓶中一起充装液氯，因而发生了化学性大爆炸。由此可见，凡是生产、使用化学毒物的企业认真贯彻“安全第一，预防为主”的方针，建立完善的安全管理制度，并严格付诸实施，及时清除事故隐患，是从根本上避免发生类似事故，防止发生多人急性中毒所必须的。

此外,这次事故造成的中毒人数如此众多,与该电化厂厂址建于人口稠密居民区之中直接有关。液氯钢瓶爆炸后,大量氯气随风扩散到居民区,造成众多人员中毒。因此,氯碱厂、化肥厂、焦化厂等厂址都必须与居民区有一定距离的安全隔离带。

案例二

(一) 事故过程

1993年9月23日12时25分某化工厂电解车间液氯工段2[#]氯计量槽出口阀门突然意外破裂。泄漏液氯1吨左右,持续时间约75分钟。当时气温为22.8℃,相对湿度45%,气压8.4kPa,风向西北,风速3m/s。泄漏的液氯迅速气化,随风向东南方向扩散。下风侧近邻是厂前区食堂,隔10多米是职工医院、办分楼,再往前是厂门前公路,过公路是居民区和某职工医院。污染带呈扇形分布,纵深达1500m左右,宽度约200~500m。污染区内部分树木花草落叶,厂前区树叶变焦黄。部分办公楼和居民、及路上的过往行人有400余人受到氯气危害。其中108人住院治疗,门诊死亡1人。住院者中本厂职工9人,社会居民99人。男51人(47.2%),女57人(52.8%)。年龄最小者出生仅1天,最大者84岁。诊断为氯气刺激反应75人(69.4%);轻度中毒29人(26.9%);中度中毒3人(2.8%);重度中毒1人(0.9%)。

事故发生后2小时(14:20),当地卫生防疫站对事故现场氯气浓度测定结果为:在距毒源10m下风处为96.4mg/m³;距毒源50m下风处为47.0mg/m³;距毒源200m下风处为5.3mg/m³。

这次事故导致全厂部分停产6小时,直接经济损失12.14万元,医药费用等支出达52万元,并造成极坏的社会影响。

(二) 抢救经过

(1) 医院抢救。本厂职工医院由于在重污染区内,医院门前黄烟弥漫,无法徒步行走。未及时撤离的医务人员被分别围困在几间房间内,抢救指挥部发现后几次派面包车接应,终于在12时左右职工医院工作人员全部撤离,医院被迫停止工作。

该厂附近的某纺织医院于12时35分接到呼救电话后,立即做好抢救准备。当时正是午休时间,院长通过电话、广播通知在家午休职工立即赶到医院进行抢救。马上成立了抢救指挥部,市长兼市委书记火速赶到现场,化工局长、卫生局长、公安局长等局领导也很快赶到指挥部。市长做了简短部署后,公安局保证了救护车辆行驶畅通,市卫生局局长调动全市各大医院出动救护车,接受急救中心的分流病员。市职业病诊断组副组长职业病专家杨教授迅速拟出简明的抢救方案,张贴在大厅里。静滴药物按协定处方,护士统一加药,实行流水作业。节约了时间,提高了效率,避免了错误。

抢救措施:一律限制活动,吸氧,镇静,静注地塞米松、氨茶碱、庆大霉素等。

9月24日,市卫生局组织市职业病诊断组专家对全市各大医院中本次事故的住院

病人进行会诊，统一了诊断标准和处理原则，并对各医院的治疗方案进行具体指导。抢救基本成功，经2~3周的治疗，绝大部分中毒人员痊愈出院，并上班工作。

(2) 现场处理。液氯工段发生事故后，立即开启纳氏泵，将2号计量槽中的液氯向3号槽及漂液工段转送，以减少外逸氯气量。以厂长为首的指挥中心，果断决定迅速更换破裂的出口阀门；立即用客车将本厂和外厂两个幼儿园200余名孩子紧急转移到外厂的子弟小学；通过居委会组织邻近的居民疏散转移；电解工段停电、停车；成立现场抢修、医疗救护、群众工作、事故调查、政治宣传五个工作组，分头开展工作。

由于现场指挥及时，措施得当，抢修人员临危不惧，奋不顾身，用75分钟将出口阀更换完毕。在现场处理中，指挥人员立于泄漏源上风向，使用防毒面具或湿毛巾遮住口鼻，尚可坚持。但抢修人员佩戴防毒面具时效甚短，基本无防护作用。后来借来氧气呼吸器才能坚持抢修。抢修人员穿消防靴，皮肤防护效果不好，有6人发生会阴部、阴囊及前臂化学性灼伤。

(三) 讨论

(1) 事故原因。阀门质量有问题。该阀门是8月2日更换的新阀门，其质量存在严重缺陷。法兰钻孔时钻到了阀体部位，使阀体减薄至3mm（应为8mm）；阀盖法兰中心与阀体中心不重合，明显偏心；阀体材质强度低于要求强度40%左右。该厂在订货审批、检修质量要求、基建设计程序、安装规程、安全检修制度、验收制度等方面都存在一定薄弱环节。需全面复查，健全完善，方能防止类似事故发生。

(2) 本厂职工医院院址不合理。该院是由本厂原保健站扩建而成。距本厂电解工段只有30m，距液氯工段60m。该市全年主导风向西北风，医院恰在上述工段下风侧。本次事故中，职工医院院区被严重污染，致使医务人员在事故中死亡1人，住院治疗3人，门诊治疗12人，医院被迫停止工作，极大地影响了本次事故的现场抢救工作。因此，该厂应高度重视，另选址重建职工医院。

(3) 个人防毒面具配备不合理。化工部在颁发的《化工企业急性中毒抢救应急措施规定》中已明确规定了根据毒物危害级别应配备的防护用品及其数量。该厂未能执行部颁行业法规，事故当时全厂无一台氧气呼吸器或供气式呼吸器，给在高浓度氯环境中抢修造成困难。后来从兄弟单位借来了氧气呼吸器，工人戴上氧气呼吸器进行抢修，但因无化学防护服，致使抢修工人的皮肤和阴囊发生化学性灼伤。此类工厂应按规定配备齐各岗位的个人防护用品，并做到专人专柜保管，定期检查，人人会用。

据《化工安全卫生快讯》（总第314期）报道，在1995年化工系统发生氯气泄漏事故4起，氯气钢瓶爆炸事故1起，共致4人死亡，近500人受到氯气侵害，其中60人住院治疗。经济损失达2000多万元，给国家财产和人民生命安全带来了很大损失，也造成了很坏的社会影响。近几年来氯气泄漏事故每年都有发生，因此，做好急性氯中毒应急救援工作非常重要。

第五节 多人急性一甲胺中毒事故

一甲胺 (CH_3NH_2) 是无色气体, 有氨样刺激性气味。一般加压成液体储存或运输。其沸点为 -6.3°C , 溶于水、乙醇、乙醚等。用于制造染料、药物、杀虫剂、聚合抑制剂、除漆剂、溶剂和火箭推进剂等。它由氨与甲醇在高温高压和催化剂存在下作用而制得。一甲胺属低毒性化学品, 小鼠吸入 LC_{50} 为 $2400\text{mg}/\text{m}^3$ 。但在高浓度下, 依然可造成严重中毒事故。

案例一

(一) 事故过程

1991 年 9 月 3 日凌晨 2 时 30 分, 由上海染料化工厂一辆载满 98% 一甲胺 2.4 吨的货运槽罐汽车开往江西省鹰潭地区某农药厂。途经上饶县沙溪镇时, 司机和押运员违反有关化学毒品不得进入居民区的规定, 将汽车驶向镇内。由于该镇某居民在路旁乱堆石块等建筑物, 致使路面很窄。当车绕到左侧强行通过时, 其槽罐进料口阀门被树枝击断。致使大量液态一甲胺蒸气向外喷射, 2.4 吨一甲胺在十多分钟内全部泄漏完。顷刻间街区毒气浓雾弥漫, 波及范围约 22.9 万平方米。当时气温高达 37°C , 又值全县停电。全镇共有 900 名居民, 其中有 600 人遭受不同程度的毒害。在漆黑之夜, 在睡梦中被一甲胺蒸气的窒息性臭味刺激惊醒的居民, 纷纷夺门而出, 四处奔走呼救。当场有 6 人窒息死亡。受灾的 126 户, 住院治疗有 150 人, 其中 50 人重危。在事故中心区的村民, 无论男女老幼无一幸免。此外, 污染区内的家畜、家禽死亡千余只。树木、禾苗、蔬菜全枯萎而死, 储存的水果、食物变质毁坏。事故中先后共 38 人抢救无效而死亡。经济损失 200 万元以上。本次事故使昔日繁荣的沙溪镇变得一片萧条, 全镇经济和社会发展受到严重破坏。

(二) 抢救经过

(1) 在镇卫生院简单抢救。大多数受害患者未穿上衣, 仅穿裤衩, 逃跑到邻近的沙溪镇卫生院求救。卫生院医务人员在烛光下给每一位求诊者静脉输液 10% 葡萄糖液 500ml + 氢化可的松 100 ~ 200mg + 维生素 C 2 ~ 3g。由于村民在毫无防护下接触高浓度的一甲胺, 患者除有眼和呼吸道刺激反应, 如流泪、畏光、视物模糊、呛咳、胸闷外, 还有暴露部位被一甲胺灼伤表现, 会阴部尤明显。在卫生院现有的条件下对症处理。

(2) 当地政府领导指挥抢救。当日早晨, 当地的地区、县政府领导赶至现场, 亲自指挥抢救。上午九时, 首先将 124 名较严重的中毒病人分别送往上饶地区四个医院救治。同时, 封锁交通, 对污染区的环境进行洗消。

(3) 上海专家飞往现场。当日下午上海市几个医疗单位的职业病科、肺科、外科、烧伤科、眼科等 13 位专家携带药品和抢救器材飞往事故现场参加抢救。江西省政府组织的医疗抢救队也于当日从南昌赶赴现场参加抢救。专家们一到现场首先诊查病人,制订出有效的抢救方案。针对喉头水肿、肺水肿、急性呼吸衰竭等主要矛盾,进行抢救,挽救了一部分中毒病人的生命。

(4) 化工部领导赶赴现场。化工部接到事故报告后,立即由一名副部长带队,有主管农药生产部门和安全部门的司长、处长共 5 人迅速飞往事故现场,慰问中毒病人及家属,组织积极抢救中毒病人,并组织有关部门进行事故原因的调查,搞清事故原因以便吸取教训。

(5) 医疗抢救几项措施的应用。急性一甲胺中毒病人严重者出现中毒性肺水肿,早期药物治疗首选为大剂量糖皮质激素及大剂量东莨菪碱;适时采取气管切开,清理气道,以防气道堵塞;采用药物超声雾吸入,湿化、扩张气道,体位引流也能防止气道梗阻;抗生素的选择和合理应用,防止肺部感染等在本次事故抢救中合理应用取得了成效和可贵的经验体会。

(三) 讨论

(1) 事故原因。9.3 事故惨案的原因是多方面存在问题,众多违章和管理混乱。事前未办危险品准运证,押运员未进行安全卫生培训;槽罐车本身结构不合理,进口阀高立在罐体上边,周围无护栏;司机违章将危险品罐车开进人口密集的村镇;道路不畅而强行通过;车上无防护器具,发生泄漏事故后,押运员不能进入现场堵漏,司机也不能立即戴上防护器将车开到旷野无人处,而是弃车逃命。本次惨案主要教训是管理不严,有章不循。

(2) 低毒化学品为什么能酿成特大的社会性灾害。毒理学上,一般用动物急性毒性实验结果来衡量其毒性高低,将 LD_{50} 在 500 到 5000mg/kg 或 LC_{50} 在 1000 至 10000×10^{-6} 划为低毒类。一甲胺对小鼠的 LD_{50} 为 5700mg/kg,小鼠吸入 LC_{50} 为 1880×10^{-6} ,故一甲胺属低毒类化学品。那么它为什么能酿成 9.3 惨案呢?发生此次惨案的主要条件是事故局部环境毒物浓度过高,并发生在人口密集的居民区。本次事故中 2.4 吨浓度为 98% 的一甲胺在短短的十多分钟内全部泄漏。当时气温高达 37°C ,一甲胺沸点为 -6.3°C ,故泄漏的毒物同时迅速汽化,导致顷刻间街区毒气浓雾弥漫,毒物汽化程度越大,其污染程度和范围也越大。当日气候闷热,风速很小,难以迅速吹散毒气,而当时的风向有利于使毒气沿街道扩散;使危害增大。事故在拂晓前发生,9 月初为夏末的季节。当时是逆温气象条件,垂直稳定度大,地面气温下冷上热,上下空气流动很少,加上一甲胺密度比空气大,使毒气滞留在贴近地面的冷空气层中,并紧贴地面向下风方向扩散。当地居民大热天有席地而睡习惯,使呼吸带毒气处于较高浓度,也加大事故危害。事故发生在沙溪镇的一条主要街道上,街两侧为连续排列的以二层楼为主的房屋建筑,街较狭窄,形成半封闭式的狭胡同,造成毒气容易滞留的环境条件。毒气迅速进入沿街较低矮的房屋内,居民多安睡其内,增加了接触高浓度的机会。

将以上诸因素综合分析,估计当时受害者呼吸带空气中一甲胺浓度可超过 10^{-3} ,从而使本属低毒类的一甲胺变成了致命危害的化学药品。

事故发生后,来势凶猛,病性险恶。当地居民和医疗机构事先毫无准备,缺乏自救互救的知识和器材,对突如其来的灾害无法应付。人们在逃生中由于没防护器材,不明上风向,在高浓度的毒气污染区内盲目乱跑,反而增加了毒气吸入,加重危害。在一个小镇突然发生 600 人中毒就医,其卫生院的医疗力量和器材必然极度不足,加之医务人员对一甲胺中毒病人的抢救知识知之甚少,因此不可避免地导致较高的中毒率和病死率。由此惨案使我们应该认真地想一想其他化学药品,尤其那些尚未发生过中毒事件,易被忽视的低毒类易挥发化学药品,应加强预防工作,防止类似事故发生。

(3) 死亡原因。本次事故中先后死亡 38 人,经分析,不同阶段有不同的死亡原因,在现场发生急性死亡有 6 例,均为老年人,可能系声门痉挛、喉头水肿或三叉神经末梢引起反射性呼吸抑制而窒息死亡。事故发生后 24 小时内经抢救无效而死亡 14 人,死因多为喉头水肿、肺水肿、急性呼吸衰竭。其后,陆续死亡者其原因为气管内坏死粘膜组织脱落致使气道堵塞,出现呼吸衰竭;肺部感染并出现中毒性休克、中毒性脑病、中毒性心肌损害、中毒性肾病等多脏器损害而死亡。

(4) 在抢救危重病例中使之病性逐步好转而成功的体会。医疗抢救组在总结本次事故中抢救危重病例成功的体会有以下几点。

①对中毒性肺水肿危重病人及时切开气管,解除了呼吸道梗阻,保持通气功能正常,纠正了低氧血症。

②使用糖皮质激素,遵循早期适量短程,并逐日减量,既控制了肺水肿又防止了肺部感染。

③经常积极使用超声雾化吸入疗法,保持气道湿化,加强体位引流,使坏死的气管粘膜组织能不断地咳出,防止了窒息,控制了肺水肿。

④在重视全身中毒治疗同时,注意了眼、口腔灼伤的处理,能使病人病情稳定,渐趋康复。

第六节 印度博帕尔事故

印度博帕尔农药厂发生的 12.3 事故是世界上最大的一次化工毒气泄漏事故。其死伤损失之惨重,震惊全世界,以至十余年的今天仍是令人怵目惊心的,现将此事故概括如下。

一、事故概况

1984 年 12 月 3 日凌晨,印度的中央联邦首府博帕尔的美国联合碳化公司农药厂发生毒气泄漏事故。有近 40 吨剧毒的甲基异氰酸酯 (MIC) 及其反应物在 2 小时内冲向天

空，顺着每小时 7.4 公里的西北风，向东南方向飘荡，刹时间毒气弥漫，覆盖了相当部分市区（约 64.7 平方公里）。高温且密度大于空气的 MIC 蒸气，在当时 17℃ 的大气中，迅速凝聚成毒雾，贴近地面层飘移，许多人在睡梦中就离开了人世。而有更多的人被毒气熏呛后惊醒，涌上街头，人们被这骤然降临的灾难弄得晕头转向，不知所措。博帕尔市顿时变成了一座恐怖之城，一座座房屋完好无损，满街遍野到处是人、畜和飞鸟的尸体，惨不忍睹。在短短的几天内死亡 2500 余人，有 20 多万人受伤需要治疗。一星期后，每天仍有 5 人死于这场灾难。半年后的 1985 年 5 月还有 10 人因事故受伤而死亡，据统计本次事故共死亡 3500 多人。受害者需要治疗，孕妇流产、胎儿畸形、肺功能受损者不计其数。

这次事故经济损失高达近百亿美元，震惊整个世界。各国化工生产部门纷纷进行安全检查，消除隐患，都在汲取这次悲惨事故的教训，借前车之辙，防止类似事故发生。

二、甲基异氰酸酯（MIC）的理化性质

甲基异氰酸酯（ CH_3NCO ）是无色、易挥发、易燃烧的液体。分子量为 57。沸点为 39.1℃。20℃ 时的蒸气压为 46.4kPa（348mmHg）。蒸气密度比空气的重 1 倍。它是生产氨基甲酸酯农药西维因的主要原料。

MIC 的化学性质很活泼，能与有活性的氢基团起反应；能和水反应并产生大量热；它能在触媒的作用下，发生放热的聚合反应。促进聚合反应的触媒很多，如碱、金属氯化物及金属离子铁、铜、锌等，因此 MIC 不能同这些金属接触。接触它的容器需用 304 号不锈钢和衬玻璃材料制成。输送管道需用不锈钢或衬聚四氟乙烯材料制成。容器体积要大，盛装 MIC 量只容许占容积的一半。大量储存时应使温度保持在 0℃。

MIC 产品规格要求含量 $\geq 99\%$ ，游离氯 0.1%，含三聚物 $\leq 0.5\%$ 。MIC 中残留有少量光气，它能抑制 MIC 与水反应及聚合反应，但光气也能提供氯离子，可腐蚀不锈钢容器。因此，每套设备使用 5 年应做更换。

三、事故原因

本次事故发生的原因是多方面的，在该厂 MIC 生产过程中的技术、设备、人员素质、安全管理等许多方面都存在着问题。有人对本次事故进行了较详细的分析，找出了 67 条发生原因。在诸多原因中以下几条是主要原因。

事故直接原因：610 号储罐进入大量的水（残留物实验分析表明进入了 450~900kg 水）和产品中氯仿含量过高（标准要求 $\leq 0.5\%$ ，而实际发生事故时高达 12%~16%）。12 月 2 日当用氮气将 MIC 从 610 号储罐转送至反应罐时没有成功，部门负责人命令工人对管道进行清洗。按安全操作规程要求，应把清洗的管道和系统隔开，在阀门附近插上盲板，但实际作业时并没有插盲板。水进入 610 号储罐后与 MIC 反应可产生 CO_2 和热量。这类反应在 20℃ 时进行缓慢，但因为热量累积，加之氯仿及光气提供的氯离子起

催化作用，加速水和 MIC 之间反应；而且氯离子腐蚀管道（新安装的安全阀排放集管不是不锈钢而是普通钢），使其中含铁离子等催化 MIC 发生聚合反应也产生大量的热，加速水与 MIC 之间反应。热使 MIC 蒸发加剧，蒸汽压上升，产生的 CO^2 也使压力上升。故这类异常反应到后来愈来愈烈，导致罐内压力直线上升，温度急剧增高，造成泄漏事故发生。据推测事故当时罐内压力至少达到 180psi，温度至少达 200℃。

造成这次深重灾难的事故因素也是多种因素凑成的。

(1) 厂址选择不当。建厂时未严格按工业企业设计卫生标准要求，没有足够的卫生隔离带。建厂时，像磁石般地吸引着失业者和贫穷者来到这里。先后在工厂周围搭起棚房安家，最后竟与工厂一街之隔形成了霍拉和贾拉卡什两个贫民聚居的小镇。而政府考虑到饥民的生计而容忍了这种危险的聚民。结果在这次悲惨的事故中，两个小镇恰好在工厂下风侧，故两镇居民死伤最多，受害最重。

(2) 当局和工厂对 MIC 的毒害作用缺乏认识。发生大的泄漏事故后，根本没有应急救援和疏散计划。事故当夜，市长（原系外科医生）打电话问工厂毒气的性质，回答是的气体没有什么毒性，只不过会使人流泪。一些市民打电话给当局问发生了什么事，回答是搞不清楚，并劝说居民，对任何事故的最好办法是呆在家里不要动。结果是不少人在家中活活被毒气熏死。在整个事故过程中，通讯系统对维持秩序和组织疏散方面没有发挥什么作用。农药厂的阿瓦伊来医生说：“公司想努力发出一个及时的劝告，但被糟糕的印度通讯部所阻断。在发生泄漏事故的当日早晨，我花了两个小时试图通过电话通知博帕尔市民，但得不到有关部门的回答。”

(3) 工厂的防护监测设施差。仅有一套安全装置，由于管理不善，而未处于应急状态之中，事故发生后而不能启动。该厂没有像美国工厂那样的早期报警系统。也没有自动监测安全仪表。该厂的雇员缺乏必要的安全卫生教育，缺乏必要的自救、互救知识，灾难来临时又缺乏必要的安全防护保障，因此事故中雇员束手无策，只能四散逃命。

(4) 管理混乱。工艺要求 MIC 储存温度应保持在 0℃ 左右，而有人估计该厂 610 号储罐长期为 20℃ 左右（因温度指示已拆除）安全装置无人检查和维修，致使在事故中，燃烧塔完全不起作用，淋洗器不能充分发挥作用。因随意拆除温度指示和报警装置，当 12 月 2 日 23 时 610 号储罐开始泄漏时，未能起报警作用，坐失抢救良机。交接班不严格，常规的监护和化验记录漏记。该厂自 1978 年至 1983 年先后曾发生过 6 起中毒事故，造成死亡 1 人，48 人中毒。这些事故却未引起该厂领导层重视安全，未能认真汲取教训，终于酿成大祸。

(5) 人员技术素质差。2 月 23 时 610 号储罐突然升压，向工长报告时，他却说不要紧，可见他对可能发生的异常反应缺乏认识。

公司管理人员对 MIC 和光气的急性毒性简直到了无知的程度，他们经常对朋友说：“当光气泄漏时，用湿布将脸和嘴盖上，就没有什么危险了”。他们经常向市长说：“工厂一切事情都很正常，没有什么值得操心的。工厂很安全，非常安全。”甚至印度劳动部长也说“博帕尔工厂根本没有什么危险，永远不会发生什么事情。”

操作规程要求，MIC 装置应配置专职安全员，3 名监督员，2 名检修员和 12 名操作

员。关键岗位操作员要求大学毕业。而在 1984 年 12 月该装置无专职安全员, 仅有 1 名负责装置安全责任者, 1 名监督员, 1 名检修者, 操作员无 1 名大学毕业生, 最高也只有高中学历。MIC 装置的负责人是刚从其他部门调入的。没有处理 MIC 紧急事故的经验。操作人员注意到 MIC 储罐的压力突然上升, 但没有找到压力上升的原因。为防止压力上升, 设置了一个空储罐, 但操作人员没有打开该储罐的阀门。清洗管道时, 阀门附近没有插盲板, 水流入 MIC 储罐后可能发生的后果操作员不知道。违章作业, MIC 储罐按规程实际储量不得超过容积的 50%, 而 610 号实际储量超过 70%。

(6) 对 MIC 急性中毒的抢救无知 MIC 可与水发生剧烈反应, 因此用水可较容易地破坏其危害性, 如用湿毛巾可吸收 MIC 并使其失去活性, 这一信息若向居民及时发布可免去很多的死亡和双目失明。医疗当局和医务人员都不知道其抢救方法。当 12 月 5 日美国联合碳化公司打来电话称可用硫代硫酸钠进行抢救时, 该厂怕引起恐慌而没有公开这个信息。12 月 7 日西德著名毒物专家带了 5 万支硫代硫酸钠来到印度的事故现场, 说明该药抢救中毒病人很有效, 但州政府持不同意见要求专家离开博帕尔市。

四、事故教训

从这起震惊全世界的惨重事故中, 可以总结出如下几方面的教训。

(1) 对于产生化学危险物品的工厂, 在建厂前选址时, 应作危险性评价。根据危险程度留有足够防护带。建厂后, 不得临近厂区建居民区。

(2) 对于生产和加工有毒化学品的装置, 应装配传感器、自动化仪表和计算机控制等设施, 提高装置的本质安全水平。

(3) 对剧毒化学品的储存量应以维持正常运转为限, 博帕尔农药厂每日使用 MIC 的量为 5 吨, 但该厂却储存了 55 吨, 这样大的储存量没有必要。

(4) 健全安全管理规程, 并严格执行。提高操作人员技术素质, 杜绝误操作和违章作业。严格交接班制度, 记录齐全, 不得有误, 明确责任, 奖罚分明。

(5) 强化安全教育和健康教育, 提高职工的自我保护意识和普及事故中的自救、互救知识。坚持持证上岗, 不获得安全作业证者不得上岗。

(6) 对生产和加工剧毒化学品的装置应有独立的安全处理系统, 一旦发生泄漏事故能即时启动处理系统, 将毒物全部吸收和破坏掉。该系统应定期检修, 只要正常生产在进行, 它即处于良好的应急工作状态。

(7) 对小事故要做详细分析处理, 做到“三不放过”。该厂在 1978 年至 1983 年期间曾发生过 6 起急性中毒事故, 并且中毒死亡 1 人, 尚未引起管理人员对安全的重视。

(8) 凡生产和加工剧毒化学品的工厂都应制订化学事故应急救援预案。通过预测把可能导致重大灾害的情报在工厂内公开。并应定期进行事故演习, 把防护、急救、脱险、疏散、抢险、现场处理等信息让有关人员都清楚。

一起复杂的大事故, 其背后潜在的问题是多方面的。但是对于危险大的工厂的安全, 只要抓住技术、人、信息和组织管理的四要素, 就可以避免重大事故的发生。

第七节 多人急性氮氧化物中毒事故

氮氧化物是多种氮的氧化物 (N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 等) 混合气的统称。其中二氧化氮较稳定, 不易溶于水, 毒性较大, 在室温下呈棕黄色气体。工业生产中, 它是由氨在催化剂作用下氧化而制得。另外, 硝酸铵爆炸、燃烧、电焊、氩弧焊时均能产生氮氧化物。氮氧化物是刺激性气体, 吸入中毒, 损害肺部, 可导致中毒性水肿。

案例一

(一) 事故过程

1972 年 5 月 29 日 11 时 45 分左右河北省某县炸药加工厂在粉碎硝酸铵结块过程中, 机眼被硝酸铵块堵塞。一工人用烧红铁钩去烫硝酸铵块时引起硝酸铵着火。当时厂房有大量包装用过的碎纸袋、木锯末等都已燃烧, 旁边一仓库堆放有 100 多吨炸药。浓烟滚滚的棕黄色硝烟柱冲天而起, 约百米多高, 并随微微的西南风向向下风侧飘去, 污染有数公里远。当时约有 2500 余名解放军战士和当地居民参加了救火和搬运炸药。在现场救火和搬运炸药持续约 2 小时。造成了 2150 余名救火军民发生急性氮氧化物中毒, 其中住院治疗的中毒病人有 856 人, 门诊治疗 1244 人。住院的病人中有 4 人因抢救无效而死亡。

(二) 抢救经过

(1) 立即成立抢救指挥部。事故发生后, 北京军区领导十分重视。当即成立了军区领导和地方领导参加的抢救指挥部, 指挥部下设政工组、抢救技术指导组和后勤供应组。调集了华北和东北有抢救经验的医务人员火速赶赴事故现场, 以明确果断的措施, 制定出统一的抢救和治疗方案, 有组织、有计划地进行抢救。来自北京、天津、唐山、河北、吉化等地 60 多个单位的 700 余名医务人员参加了抢救工作。850 余名病人分别住在县医院、地区医院、驻军医院和附近的 2 个疗养院五个医疗单位。在抢救的不同时期, 抢救指挥部根据抢救工作的不同要求及时修改方案, 及时总结抢救经验, 及时组织交流经验, 使抢救工作能够顺利进行。

(2) 识别毒源, 尽早确定中毒原因和制定抢救方案。根据燃烧的物质主要是硝酸铵, 硝酸铵燃烧中可释放出棕黄色的氮氧化物, 这与现场当时的情况完全一致。当然事故现场堆放有锯末、纸屑, 这些物质不完全燃烧可产生一氧化碳, 故中毒现场存在有一氧化碳也是完全可能的, 但比较起来是次要的。中毒病人的临床主要表现为呼吸道刺激症状, 与氮氧化物中毒的表现相同。抢救指挥部很快确定这次中毒事故是由氮氧化物引

起的，并据此制订了抢救方案。

(3) 对中毒病人诊断分度。当时国家并无氮氧化物中毒标准。技术指导组据中毒病人的临床表现分为轻、中、重三度，凡发生中毒肺水肿者为重度中毒。在 856 名住院病人中有 87 人发生中毒性肺水肿，诊断为重度中毒。对这组病人全力以抢救肺水肿为主，防止呼吸衰竭发生。对中度中毒病人以预防肺水肿发生为主，如给予足量糖皮质激素，高涨葡萄糖液加大剂量维生素 C 静脉注入等。

(4) 保障抢救药品、器械的供应。门诊和住院共 2000 余名中毒病人的抢救治疗，需大量的药品和器械。指挥部专设了后勤供应组，保障了抢救药械供应，大量的抢救物品从北京、天津源源调运到抢救现场。如为了抢救危重病人，要准备好喉镜、气管插管、吸引器等，以备突然窒息而措手不及。发生肺水肿的患者达 87 人，都需要吸氧以解除患者的缺氧问题。没有那么多氧气瓶和氧气袋，供应组工作人员暂时用汽车内胎充满氧气代替氧气袋，解决了患者的吸氧问题。

(5) 潜伏期问题。根据对 750 名病历记载完整的病人统计，急性氮氧化物中毒的潜伏期最短者为 1 小时，最长者 72 小时，发病高峰在 1~4 小时，8 小时内发病人数占 73.1%。有 2 人是在 72 小时后才发病，其中 1 人因贻误机会，终因治疗无效而死亡。据此，抢救指挥部建议：凡参加过救火的军民，接触过毒气者都应观察 72 小时以上，在观察期间要注意休息，避免劳累。

(6) 本次事故死亡 4 人。事故发生后 8 小时，一例重患死于肺水肿。第二例死于事故后 22 小时，第三例死于事故后 70 小时。以上 3 例均死于严重肺水肿，口吐红色泡沫痰，未做气管切开术。第四例死于事故后第 8 天，主要死因是肾功能衰竭。据技术指导组分析可能因缺氧引起肾功能损伤。所以在抢救刺激性气体中毒时，应密切观察肾功能是否正常。

(三) 讨论

本次火灾事故中，造成 2000 人急性中毒，有 4 人死亡，其后果是严重的，教训是深刻的。抢救指挥部认真总结经验教训，有以下几点。

(1) 应大力普及职业中毒防治知识。发生火灾时，有关单位的领导、医务人员、救火者竟无一人提出硝酸铵燃烧会产生氮氧化物，会导致接触者中毒的知识。因此救火中没有任何一点预防中毒的防范措施，因而导致了如此众多的救火者中毒。

众多的中毒病人到当地县医院及驻军医院求治时，竟无一人能说清是何种毒物中毒和如何进行抢救。由于医务人员缺乏职业中毒的防治知识，当出现大批中毒病人时便惊慌失措。接收病人后，由于缺乏解毒等抢救经验，认识不统一，抢救措施定不下来，贻误了抢救时机，影响了抢救效果。待到北京、天津有经验的医务人员赶到时，已是事故后 8~9 个小时后的事了，已有一人死亡。

(2) 防止瘵病发生。本次事故抢救过程中，有部分患者出现瘵病样抽搐，还有的患者出现了幻觉、幻视等精神症状。出现这些表现的原因，一是在紧张的救火过程中，紧张气氛对部分患者的大脑皮层的刺激过程所引起，二是抢救过程中医务人员的惊慌失

措,给部分患者的精神上造成巨大的压力而导致出现精神症状。因此在抢救过程中,医务人员不能只注意用药、给药,而自己要显示出镇定和抢救成功的自信态度,对病人要做好思想工作,给予安慰、解脱,辅以镇静药物的治疗。大病房内若有一人有癔病样发作,应立即调到隔离间,以防止“传染”。

(3) 急性氮氧中毒应注意中毒患者变性血红蛋白的形成和心肌损伤。本次抢救过程中,对9例重患抽血检验变性血红蛋白,有6例患者明显增高,故对多数重患给予治疗变性血红蛋白血症的问题。有部分患者的心电图出现异常改变,如ST段下降、室内局限性传导阻滞、P波双峰等,这可能是由于缺氧引起。

(4) 防止肺部感染发生。本次事故中,病人住院治疗已有一个月,还有部分患者表现发烧、白血细胞增高及X线胸片有肺部炎性改变。刺激性气体中毒主要是呼吸道损伤,呼吸道表面受损后容易发生感染。因此在抢救过程中一定要注意抗生素的应用,防止肺部感染的发生。

案例二

(一) 事故过程

1993年6月2日某化学工业公司氮肥厂硝酸车间停车进行年度计划大修。停车后需对2台碱洗塔进行酸洗。酸洗前需在5号碱洗塔和2号循环槽回流管间插盲板。午饭前则插好了这块盲板。下午开始工作后,插其他几个位置的盲板。在插盲板过程中,2名工人在未接到任何人的指令下又将上午插好的盲板抽了出来。16时15分开启酸泵,将20%稀硝酸送往碱洗塔。16时20分有人发现碱吸收循环槽处冒出棕黄色的氧化氮气体。通知有关人员停了酸泵,关打开鼓风机放空阀,关出口阀。此时冒出的氧化氮气体已飘向下风侧的硝酸钠工段厂房及其内的女浴室。此时有女浴室有3名女工在洗澡,吸入氮氧化物而发生急性中毒。

(二) 抢救经过

(1) 救离中毒现场。3人中有1人立即跑出浴池到车间外呼救。发现中毒时,有人立即戴好防毒面具进入浴室将其他2人从浴室内扶出车间外,并立即联系救护车,送往公司职工医院进行抢救。

(2) 医院立即组成抢救组。医院接到发生多人急性中毒的电话通知后,立即组成以职业病科为主,有内科、五官科等医师参加的抢救组,制定出具体的抢救方案。

(3) 全力抢救肺水肿。3例中毒患者在入院后相继出现肺水肿。抢救组也全力抢救肺水肿,如给糖皮质激素、吸氧、脱水剂等。但因肺水肿严重,导致呼吸衰竭,于中毒后4小时第一例病人死亡,其余2例也于中毒后8小时和10小时后相继死亡。

(三) 讨论

(1) 事故原因：该氮肥厂的领导“安全第一”的思想树立不牢。大检修的安全管理制度不严格。如插盲板作业管理混乱，没有把责任落实到人，布置任务不到位，印发的盲板图没有给直接从事盲板抽插作业的钳工，且在插盲板处没挂牌，插盲板后没检查等，都是发生事故的直接原因。浴室距生产现场太近，在有毒害气体产生的生产区域设备洗澡室等生活设施是不适宜的。

(2) 死亡原因：直接原因是严重肺水肿导致呼吸衰竭所引起。但如此严重的肺水肿应及时把气管切开，便于吸出水肿液和分泌物，清理呼吸道使之畅通；加压给氧，使氧气能冲破水肿的泡沫到达肺泡进行气体交换；正压给氧也有抑制肺泡表面液体渗出的作用，可减轻肺水肿等。这些措施在此次抢救中均未采用，有些遗憾。在抢救肺水肿过程中应用糖皮质激素强调早期、足量、短程的原则，此次应用激素也有不足之处。

(3) 吸取教训：企业各级领导应坚定树立“安全第一”的思想。尤其大检修时，更要严格管理制度，布置工作时要同时讲安全，并做好工作到位，责任到人。

多人急性氮氧化物中毒在化工企业中时有发生，因此凡有发生氮氧化物中毒可能的企业做好急性中毒应急救援预案工作是非常重要的。