

刘定福 编

# 安全工程化学基础



Chemical Industry Press



化学工业出版社  
安全科学与工程出版中心

# 安全工程化学基础

刘定福 编



化学工业出版社  
安全科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

安全工程化学基础/刘定福编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 7  
ISBN 7-5025-5896-9

I. 安… II. 刘… III. ①化学工业-安全技术  
②化学-基本知识 IV. ①TQ086②06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 068211 号

---

安全工程化学基础

刘定福 编

责任编辑: 陈 丽 董 琳

文字编辑: 操保龙

责任校对: 顾淑云 战河红

封面设计: 蒋艳君

\*

化学工业出版社 出版发行  
安全科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京红光印刷厂印刷

北京红光印刷厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9 $\frac{3}{4}$  彩插 1 字数 264 千字

2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5896-9/X·508

定 价: 25.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 前 言

安全科学是揭示人的安全之本质及其运动变化规律的学问。在1992年颁布的国家标准 GB/T 13745—1992 中，安全科学正式享有一级学科地位。安全工程则是运用工程技术和有关学科的原理和方法，以事故为研究对象，以各种危险状态存在条件及转化成事故的过程和机理为主要研究内容，预知、控制过程的危险因素，减少和防止事故的发生，减轻事故的危害，以实现过程的正常、平衡、平稳、协调为目的的诸多学科相互交叉的新兴学科。

化工行业是具有高温高压、易燃易爆、有毒有害、腐蚀、辐射等潜在危险的一个特殊行业。我国目前已能生产各种化工产品45 000多种，全国的化学工业总产值与化工产品进出口贸易总额已居世界前列。与此同时，在生产、贮存、运输、使用化学品过程中因为对某些化学品的性能和危险性不熟悉而引发的火灾、爆炸和中毒事故也日益增多。因此，从事化工行业的安全技术人员及安全工程专业的学生应该掌握化学基础知识，如化学品的名称、归类 and 性质，典型化学反应及其安全技术，化学反应的方向及化学反应过程中的能量变化，易燃易爆气体及工业毒物的分析检测等。然而，这些基础知识分别分布在元素化学、有机化学、物理化学、分析化学等几个领域中。显然，根据安全工程专业的特点，让他们与化工专业人员一样系统地学习这四门化学是不太可能也是没有必要的，因此，作者萌发了编写本书的想法。

全书紧紧围绕“安全”这个主题，根据安全工程专业的特点，有选择性地介绍了元素化学、有机化学、物理化学、分析化学等方面的相关内容。使读者能通过本书的学习，掌握从事化工行业的安全管理所必须具备的化学基础知识。

GB 1148/01

全书共分4篇。第1篇元素化学。按元素周期表中s、p、d、f四个区的分类而分别介绍有关元素及其重要化合物，包括元素及其化合物的名称、分类和性质等。重点介绍腐蚀性、氧化性、放射性、毒性，污染和易燃易爆的物质，如硫酸、硝酸、烧碱、氢氟酸、过氧化钠、高氯酸钾、铀、钍、硫化氢、一氧化碳、氯气、氰化物、砷、铅、镉、汞、铬(VI)、黄磷、金属钾和钠等，以使读者对无机工业毒物和危险介质有较深刻的认识。

第2篇有机化学。包括烃和烃的衍生物两大部分，是本书的重要组成部分。这是因为一般有机化合物都容易燃烧，很多易燃易爆化学危险物质都是有机物。故掌握有机化合物的基本知识是进行危险化学品的监督管理和防火防爆技术研究的客观需要。

因为我们希望读者对各类化学物质的名称、归属要较为熟悉，所以本书对有机物的分类命名原则介绍较多，而淡化其结构的叙述。在叙述其性质时，省略熔点、沸点、密度等物理常数的介绍，而仅着重于易燃、易爆、有毒、腐蚀和典型化学性质方面的介绍。对较为重要的化合物进行单独介绍，对没有危险性的有机物只作简单介绍或不作介绍。

第3篇化学反应的基本原理。研究燃烧爆炸时，经常要对物质的燃烧热、生成热、爆炸热和爆炸能量等进行计算。因此，本书编入化学热力学的部分内容，主要包括化学反应的方向和化学反应中的能量变化。

炸药爆炸、酸碱中和反应等几乎在瞬间完成。而有些反应则很慢。即使是同一反应，在不同条件下反应速率也不相同。研究化学反应速率和影响化学反应速率的因素，则可达到控制化学反应快慢的目的，更好地搞好防火防爆。因此，本书编入化学反应速率和链反应的相关内容。

第4篇安全工程化学检测。在安全生产及职业卫生的管理监督和科研工作中，通常要对车间空气中易燃易爆、有毒有害物质等进行分析监控。因此，本书编入分析化学的部分内容，重点介

绍安全生产工作中常用的化学检测方法的原理、仪器和特点，如气体的化学分析法、吸光光度法、原子吸收分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法等。

本书在编写过程中得到了华南理工大学工业装备与控制工程学院安全工程研究所的领导和老师的大力支持，化学工业出版社为本书的编辑出版做了大量的工作，在此谨向他们致以诚挚的谢意。

本书在编写时参考了众多公开出版的书刊中的有关内容，在此对有关作者和出版社表示衷心的感谢。

本书内容跨度颇大，且是首次尝试从安全的角度来编写“化学基础”，编写难度较大。限于编者的水平，加之时间仓促，本书虽经多次修改，但难免有错误和不妥之处，敬请同行和读者提出宝贵意见。

编者

于华南理工大学

2004年5月

## 内 容 提 要

本书紧紧围绕“安全”主题，根据安全工程的特点，介绍了从事化工行业的安全技术和管理工作的人员所必须掌握的化学基础知识。全书共分4篇。第1篇为元素化学部分，主要按元素周期表中的s、p、d、f四个区的分类而分别介绍有关元素及其重要化合物。第2篇为有机化学部分，包括有机化合物概述、烃和烃的衍生物。第3篇为化学反应的基本原理，包括化学反应的方向和化学反应中的能量变化、化学反应速率理论和链反应。第4篇为安全工程化学检测，重点介绍安全生产工作中常用的化学检测方法的原理、仪器和特点，包括气体的化学分析法、吸光光度法、原子吸收分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法和安全分析等。

本书可供从事安全技术和管理工作工程技术人员参考使用，也可作为高等院校安全工程、消防工程、燃气工程等专业师生的教学参考书。

# 目 录 ..

## 第 1 篇 元素化学

<b>1 s 区元素及其重要化合物</b> .....	1
1.1 氢 .....	1
1.1.1 单质 .....	1
1.1.2 氢化物 .....	3
1.2 锂、钠、钾、铷、铯 .....	3
1.2.1 单质 .....	3
1.2.2 氧化物、过氧化物、超氧化物 .....	4
1.2.3 氢氧化物 .....	5
1.3 铍、镁、钙、钡 .....	5
1.3.1 单质 .....	5
1.3.2 化合物 .....	5
1.4 碱金属和碱土金属用途 .....	6
<b>2 p 区元素及其重要化合物</b> .....	8
2.1 硼、铝、镓、铟 .....	8
2.1.1 单质 .....	8
2.1.2 硼烷 .....	9
2.1.3 硼的卤化物 .....	10
2.1.4 镓化合物 .....	11
2.1.5 铟化合物 .....	11
2.2 碳、硅、铅 .....	11
2.2.1 单质 .....	11
2.2.2 氧化物 .....	12
2.2.3 碳酸盐和硅酸盐 .....	14
2.2.4 铅的毒性 .....	15



2.2.5	硅烷 .....	15
2.3	氮、磷、砷 .....	16
2.3.1	单质 .....	16
2.3.2	氧化物 .....	17
2.3.3	氢化物 .....	19
2.3.4	含氧酸及其盐 .....	19
2.4	氧、硫、硒 .....	22
2.4.1	通性 .....	22
2.4.2	氧 .....	22
2.4.3	臭氧 .....	23
2.4.4	过氧化氢 .....	24
2.4.5	过氧化物 .....	26
2.4.6	硫化氢和硫化物 .....	26
2.4.7	硫的氧化物、含氧酸及其盐 .....	27
2.4.8	硒化氢和硒化物 .....	30
2.4.9	二氧化硒、硒的含氧酸及其盐 .....	30
2.5	卤素 .....	31
2.5.1	单质 .....	31
2.5.2	卤化氢和卤化物 .....	32
2.5.3	卤素的氧化物 .....	33
2.5.4	卤素的含氧酸及其盐 .....	34
2.5.5	卤素的生理功能 .....	36
2.5.6	拟卤素 .....	37
2.6	稀有气体 .....	38
2.6.1	氦、氖、氩、氪、氙 .....	39
2.6.2	氡 .....	40
<b>3</b>	<b>d区元素及其重要化合物</b> .....	<b>42</b>
3.1	d区元素的特征 .....	42
3.2	钪、铬、锰 .....	44
3.2.1	钪的重要化合物 .....	44
3.2.2	铬的重要化合物 .....	44
3.2.3	锰的重要化合物 .....	46

3.3 铁、钴、镍 .....	47
3.3.1 单质 .....	47
3.3.2 氧化物 .....	48
3.3.3 重要的盐类 .....	49
3.3.4 配合物 .....	50
3.4 铜、锌、镉、汞 .....	51
3.4.1 铜 .....	51
3.4.2 锌、镉、汞 .....	52
<b>4 f 区元素及其重要化合物 .....</b>	<b>56</b>
4.1 镧系元素 .....	56
4.1.1 镧系元素的通性 .....	56
4.1.2 稀土元素的重要化合物 .....	57
4.1.3 稀土元素的应用 .....	58
4.2 放射性 .....	59
4.2.1 原子核、同位素、核素 .....	59
4.2.2 核衰变的方式和半衰期 .....	60
4.2.3 放射性污染 .....	62
4.2.4 放射性核素的应用 .....	63
4.3 锕系元素 .....	63
4.3.1 锕系元素概述 .....	63
4.3.2 放射性元素 .....	64
4.3.3 钍和铀的重要化合物 .....	64

## 第 2 篇 有机化学

<b>5 有机化合物概述 .....</b>	<b>66</b>
5.1 有机化合物的组成 .....	66
5.2 有机化合物的结构 .....	67
5.2.1 结构和结构式 .....	67
5.2.2 构型和透视式 .....	68
5.2.3 结构与毒性的关系 .....	69
5.2.4 液体理化性质与火灾的关系 .....	69

5.3	有机化合物的特点 .....	70
5.3.1	结构上的特点 .....	70
5.3.2	性质上的特点 .....	71
5.4	有机化合物的分类 .....	72
5.5	重要的有机反应类型及安全技术 .....	74
5.5.1	重要的有机反应类型 .....	74
5.5.2	重要有机反应的安全技术 .....	78
<b>6</b>	<b>烃</b> .....	<b>86</b>
6.1	烃的命名 .....	86
6.1.1	烷烃 .....	86
6.1.2	烯烃 .....	89
6.1.3	二烯烃 .....	92
6.1.4	炔烃 .....	93
6.1.5	脂环烃 .....	94
6.1.6	芳香烃 .....	95
6.2	烃的性质 .....	98
6.2.1	烷烃 .....	99
6.2.2	不饱和烃 .....	100
6.2.3	环烷烃 .....	101
6.2.4	单环芳烃 .....	102
6.3	重要的烃及含烃物质 .....	105
<b>7</b>	<b>烃的衍生物</b> .....	<b>111</b>
7.1	卤代烃 .....	111
7.1.1	卤代烃的命名 .....	111
7.1.2	卤代烃的性质 .....	113
7.1.3	重要的卤代烃 .....	115
7.2	醇、酚、醚 .....	117
7.2.1	醇 .....	118
7.2.2	酚 .....	122
7.2.3	醚 .....	125
7.3	醛、酮、醌 .....	128

7.3.1	醛和酮	129
7.3.2	醌	134
7.4	羧酸及其衍生物	135
7.4.1	羧酸	135
7.4.2	酰氯、酸酐、酯和酰胺	138
7.5	含氮化合物	143
7.5.1	硝基化合物	143
7.5.2	胺	146
7.5.3	腈和异腈	152
7.5.4	异氰酸酯	153
7.5.5	重氮盐和偶氮化合物	154
7.5.6	叠氮化合物	156
7.6	含磷有机化合物	157
7.7	杂环化合物	158

### 第3篇 化学反应的基本原理

<b>8</b>	<b>化学反应热力学</b>	162
8.1	化学反应中的能量变化	162
8.1.1	热力学第一定律	162
8.1.2	化学反应中的能量变化	164
8.1.3	恒容热效应的测量	167
8.1.4	赫斯定律和化学反应热效应的计算	167
8.2	化学反应的方向	173
8.2.1	熵与熵变	173
8.2.2	自由焓与自由焓变	177
<b>9</b>	<b>化学反应动力学</b>	182
9.1	化学反应速率	182
9.1.1	化学反应速率的概念	182
9.1.2	反应速率理论	183
9.1.3	反应速率的影响因素	184
9.2	链反应	188

9.2.1 典型的复合反应 .....	188
9.2.2 支链反应和爆炸极限 .....	190

## 第4篇 安全工程化学检测

<b>10 气体的化学分析法</b> .....	194
10.1 空气样品的采集 .....	194
10.1.1 采样方法 .....	194
10.1.2 采样仪器 .....	195
10.1.3 采气量及采样效率 .....	198
10.2 气体的化学分析法 .....	200
10.2.1 吸收容量法 .....	200
10.2.2 吸收容量滴定法 .....	203
10.2.3 吸收称量法 .....	205
10.2.4 燃烧法 .....	206
10.3 气体分析仪 .....	208
10.3.1 基本部件 .....	208
10.3.2 气体分析仪 .....	211
<b>11 光谱分析法</b> .....	213
11.1 吸光光度法 .....	213
11.1.1 基本原理 .....	213
11.1.2 仪器装置 .....	221
11.1.3 分析方法 .....	223
11.1.4 特点与适用范围 .....	226
11.2 原子吸收光谱法 .....	227
11.2.1 基本原理 .....	227
11.2.2 仪器装置 .....	228
11.2.3 分析方法 .....	232
11.2.4 特点与适用范围 .....	233
<b>12 色谱分析法</b> .....	235
12.1 色谱法概述 .....	235
12.1.1 基本原理 .....	235

12.1.2	色谱法的分类 .....	235
12.1.3	色谱流出曲线和有关术语 .....	236
12.2	气相色谱法 .....	238
12.2.1	气相色谱仪 .....	238
12.2.2	气相色谱固定相 .....	244
12.2.3	操作条件的选择 .....	249
12.2.4	定性和定量方法 .....	253
12.2.5	特点及应用范围 .....	261
12.3	高效液相色谱法 .....	261
12.3.1	基本原理及特点 .....	261
12.3.2	高效液相色谱仪 .....	264
12.3.3	高效液相色谱的分类 .....	265
12.3.4	高效液相色谱分离模式的选择 .....	268
<b>13</b>	<b>安全分析</b> .....	270
13.1	动火分析 .....	271
13.1.1	燃烧法(测定可燃性气体的总量) .....	271
13.1.2	测爆仪法(用可燃气体检测仪测定可燃性气体) .....	272
13.1.3	气相色谱法(测定可燃性气体含量) .....	273
13.1.4	动火分析合格标准 .....	273
13.2	氧含量的测定 .....	273
13.3	有毒气体的分析和检测 .....	274
<b>附录</b>	.....	277
附录 I	标准热力学数据(298.15K) .....	277
附录 II	一些有机物的标准燃烧热(298.15K) .....	283
附录 III	职业卫生化学检测部分标准 .....	284
<b>主要参考文献</b>	.....	294

# 第 1 篇 元素化学

迄今为止,人类已经发现了 112 种化学元素,其中自然界存在的有 92 种。元素化学就是研究有关这些元素所组成的单质和化合物的制备、性质及其变化规律的科学。这部分内容以周期表为基础,根据元素原子电子排布的特点,将元素分为四个区(s 区、p 区、d 区和 f 区)分章叙述。主要描述有关元素及其重要化合物的性质特点,重点介绍污染和易燃易爆的物质,如硫酸、硝酸、烧碱、氢氟酸、过氧化钠、高氯酸钾、铀、钍、硫化氢、一氧化碳、氯气、氟化物、砷、铅、镉、汞、铬(VI)、黄磷、金属钾和钠等的腐蚀性、氧化性、放射性和毒性,以使读者对无机工业毒物和危险介质有较深刻的认识。

## 1 s 区元素及其重要化合物

s 区元素位于周期表最左侧,其最外层电子结构为  $ns^1$  或  $ns^2$ 。s 区元素包括第 1 (I A) 族和第 2 (II A) 族。I A 族元素有锂 (Li)、钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、铯 (Cs)、钫 (Fr) 六种金属,它们的氧化物易溶于水,呈强碱性,故得名碱金属。II A 族元素有铍 (Be)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镭 (Ra) 六种金属。由于钙、锶、钡的氧化物既有碱性,又有“土性”(指难溶解、难熔融),故得名碱土金属。习惯上将 Be 和 Mg 也包括在内。在这两族元素中, Li、Rb、Cs、Be 是稀有元素, Fr 和 Ra 是放射性元素。

### 1.1 氢

#### 1.1.1 单质

氢是元素周期表中排在第一位的元素,在所有元素中具有最简单的原子结构。单质氢是所有气体中最轻的,在标准状况下的密度为  $9 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ 。氢在水中的溶解度很小,在  $0^\circ\text{C}$  时,1 体积水只能溶解 0.02 体积的氢。但某些金属(如钡、铯、铂)却能吸收很多氢。

如 1 体积的钨约能吸收 900 体积的氢，1 体积的铑约能吸收 2 900 体积的氢，被吸收后的氢有很强的化学活泼性，因此，对许多有氢参加的化学反应来说，钨、铑、铂等金属常是良好的催化剂。

氢属易燃气体，氢在纯氧或空气中燃烧时为淡蓝色火焰，生成水并放出大量的热。氢能与空气形成爆炸性混合物，遇热源、明火即爆炸。所以使用氢气时，必须注意安全。实验测知，氢的爆炸极限<sup>①</sup>为 4.1% 和 74.2%。我国已规定在庆典活动中禁止使用氢气球。

氢气无色无味无毒，但高浓度氢气有窒息作用，液氢能严重灼伤皮肤和黏膜。

由于氢在燃烧时放出大量的热，如果用特殊的燃烧管，并以过量的氧通入氢的火焰，则可达 3 000℃ 的高温。在这种火焰中，几乎所有的金属都能熔化，因此，氢氧焰常用于熔接和切割金属。

氢是未来的理想能源。氢作为燃料有很大的优越性。

① 氢的热值很高，燃烧 1kg 氢放出的热量相当于 3kg 汽油或 4.5kg 焦炭的发热量。

② 干净、无毒，氢燃烧的产物是水，不会产生 CO、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 等，故不会造成环境污染。

③ 氢与煤气、天然气一样，可采用管道输送。

④ 与电能不同，氢可以贮存起来，在需要时使用。

因此，氢能源已引起广泛的重视和研究，包括氢气的制取、贮存、输送和利用等。

氢作为能源的缺点是安全问题。氢气中混有空气容易引起爆炸，故需配合研制相应的特殊燃烧装置。其实，可燃性气体或蒸气与空气或氧气相混都有爆炸的可能，只是爆炸范围的大小不同而已。而城市的煤气中都含有氢气，有的含量高达 80%。只要装置不泄露，不形成负压，操作符合规范，还是可以安全使用的。现在液氢的喷气式发动机已有使用，火箭式发动机已用于宇宙航天。氢气代替汽油驱动汽

---

<sup>①</sup> 可燃气体或可燃液体的蒸气与空气或氧气的混合物，在火源作用下能引起爆炸的范围称为爆炸极限。其最低浓度叫爆炸下限，最高浓度叫爆炸上限。



车的试验也有报道。另外氢燃料电池的发展也很快，美国阿波罗航天计划中所用的电池就是氢-氧燃料电池。

### 1.1.2 氢化物

氢与其他元素形成的二元化合物称为氢化物。氢化物一般可分为以下三类。

#### (1) 离子型氢化物

电负性很低的活泼金属，如碱金属、碱土金属（如 Ca、Sr、Ba）以及某些稀土金属（如 La）等，在加热时可与氢生成离子型氢化物。氢得到一个电子，成为氧化值为-1的阴离子。这类氢化物如氢化锂、氢化钠、氢化钙等，它们都是遇湿易燃的危险品，与水、潮气反应放出氢气可引起燃烧，遇氧化剂剧烈反应或引起爆炸。

#### (2) 共价型氢化物

高电负性元素与氢形成共价型氢化物。除稀有气体外，几乎所有非金属元素都可与氢形成这类氢化物，如 HF、HCl、NH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub>、AsH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>Se 等。

#### (3) 金属型氢化物

d 区和 f 区元素和氢形成的二元化合物，常具有金属的外貌和传导性，因此，称为金属型氢化物。它们的组成是可变的，也就是它们形成非化学计量化合物，如 PdH<sub>0.8</sub>、LaH<sub>2.76</sub>、CeH<sub>2.69</sub>、TaH<sub>0.76</sub> 等。这类被金属吸收的氢，在减压加热时又可释放出来，因此过渡金属或其合金如钛、铌、钒或钛合金、镧镍合金等可作为贮氢的材料。

## 1.2 锂、钠、钾、铷、铯

### 1.2.1 单质

锂、钠、钾、铷、铯都呈银白色，导电、导热性能良好。质软，可用小刀切割。锂、钠、钾的密度小于水，因而能浮在水面上。除锂的熔点（180.5℃）稍高外，其余都是低熔点的金属。

它们都属于遇湿易燃的物品，遇水或潮气容易引起着火爆炸，被称为“水越多，火越旺”的危险品。钠、钾、铷、铯与水的反应十分剧烈，反应过程中生成的氢气能自燃，反应的激烈程度见表 1-1。