

工业化学实验

華 東 化 工 學 院
工 業 化 學 教 研 組 編
1958年

工业化学实验

工业化学实验

工业化学实验内容，根据教学大纲规定，以一般工业分析为主，并结合关于化学工业生产过程控制计量仪器使用的实验。由于培养同学独立之工作能力，以便能自宽的完成实验。每一实验之前都先作简短的理论叙述，然后指出实验的目的，说明仪器装置及进行实验的方法和进行分析的方法。

每一实验之后，都列举了所参考的参考书，为同学对该项实验作较多的钻研。

工业分析及化学工业生产的控制计量仪器都是掌握化学工业生产过程中的重要方法用来达到提高生产和改进质量。这门课程也就是基于分析化学所学的理论与技术，进一步学习直接技术更为将来学习专业课程和掌握专业的生产过程打下学习的基础。因此我们必须将该项实验内容的特点，作一简单介绍，分列如下：

(一) 工业分析的特点

1. 工业分析是分析化学实用的高级形式；训练化学分析的实验方法，以备应用于工业上。

2. 它包括一般性的重要化学检查问题，例如水、煤、润滑油、和气体等的选用和经常管理，使各专业工厂的原料与产品很好的掌握，以达到提高生产和改进质量的目的。

3. 它是建立在定量分析的基础上的，但其性质却不尽同于普通的定量分析有以下几点：

(1) 工业分析之操作过程，相当于定性分析中的系统分析，同时作定量的分析，对一件未知物体，常根据分析目的和要求，作一套的分析手续。

(2) 分析结果的准确度，虽不若定量分析要求之严，而时间经济，方法简便等问题相当重要，且比较突出。

(3) 为求时间经济，手续简捷起见，常应用特殊的设备和仪器。

(4) 按不同的要求，不同的环境，分析方法是灵活运用。

(二) 化学工业生产过程控制计量仪器：

化学工业的控制仪器不外乎温度计、压力计、流量计等，这些仪器的制备和校正往往可以调在生产的正常条件，提高生产效率和改进质量。它们的原理是建立在物理和物理化学的基础上。

4-2 工业化学实验 的,

工业化学实验(工业分析及化学工业生产控制计量仪器的使用)在计划建设中的重要性:

1. 在拟具生产过程及造厂以前, 工业分析实是先驱工作.
2. 在采矿方面, 工业分析是选矿的指南针.
3. 在工厂内作一般性的化学管理工作时工业分析和化学工业生产控制计量仪器是负掌握生产功能的任务.
4. 在原料与产品的经常检查工作时, 它们又负降低成本, 提高质量的责任.

工业用水的分析

I 分析的一般程序:

水的分析, 相当繁複, 自取样以量测定, 全部项目可能色括二三十种之多, 但在实际上, 全视分析的目的与要求, 常选择其中若干重要项目, 进行测定, 见下列简表,

1. 水样的采取,

在工业分析中, 取样方法, 佔相当重要地位, 取样不平均, 則不足以代表全部的检验物品, 虽分析结果是相当平均, 亦属徒然, 兹述取样方法如下:

(1) 自来水管中取样,

- (一) 採集前, 任管水流出数分钟, 並將样瓶与塞充分洗滌,
- (二) 將水盛滿于样瓶中, 滿后傾去, 如是者三次,
- (三) 正式收集水样時, 滿注水至瓶口, 再傾去少许。至水約离瓶口 2-3 厘米为宜, 即以水冲洗瓶塞, 栓上,
- (四) 拭淨瓶外, 用布色紮瓶塞,
- (五) 置於阴暗低温处, 預备分析,

(2) 自溪流池塘或蓄水池中取样

- (一) 先将采样瓶内外及瓶塞在采集处充分洗滌
- (二) 將瓶塞以絲縛牢, 俟之沉入水面下約 30 厘米 (視环境而有所增減)。
- (三) 轻轻將瓶塞拉脫瓶口, 俟水流入瓶中, 此時慎勿攪动水底的沉積物, 致帶有不應有的杂质,
- (四) 水样注滿瓶后將瓶提出, 栓上瓶塞, 色紮瓶口, 置阴凉处以备分析,

(3) 采样时间与分析时间的间隔问题

- (一) 如分析之目的, 測定气体如 CO_2 , O_2 , H_2S 等为主要项目則间隔愈短愈妙, 常就采样处进行分析手續,
- (二) 通常对于各种水样, 有如下规定的间隔限度,

(甲) 纯净水	72 小时
(乙) 非汚濁水	48 小时
(丙) 汚濁水	6 小时

(4) 关于采样时的环境与情况等, 应註明下列各点

- (一) 水源
- (二) 采集场所及环境的說明,

一 2 工业化学实验

- (三) 泉井的约略深度及其附近之土壤性质,
- (四) 久旱或雨后
- (五) 采集时的气温及水温度
- (5) 采样量
 - (一) 通常量为2升
 - (二) 溪流中取样, 应自上, 中, 下流各取2升,

2. 物理檢驗

- (1) 嗅与味, 常以鼻和舌辨别之, 分各种类似的嗅味如坏蛋味, 泥土气等以表示之,
- (2) 颜色用比色法比较之,
- (3) 透明度(濁度) 用濁度計測定之。以1份很细的 SiO_2 (砂藻土) 混于百万份的蒸馏水中为 1° , 以为标准濁度,

3. 化学分析

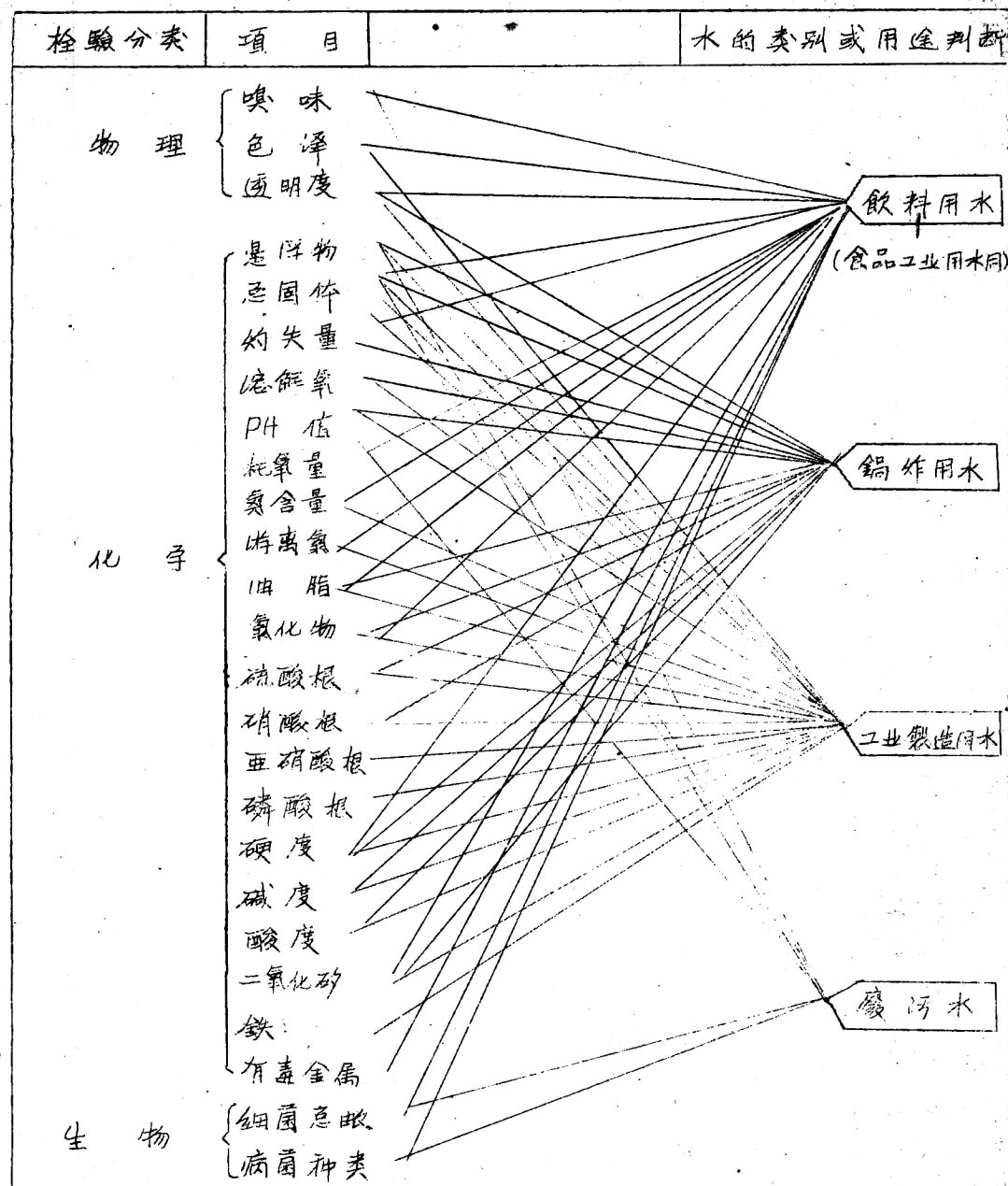
- (1) 溶解气体如溶解氧, 硫化氢, 二氧化碳、游离氯等,
- (2) 悬浮物
- (3) 溶解物或不溶物,
- (4) 溶解固体物包括总固体量、灼烧损失量, 总矿物量, PH值, 耗氧量, 氮含量(蛋白质氮), 氨量, 油脂含量、氯根, 硫酸根, 硝酸根、亚硝酸根, 磷酸根, 硬度, 碱度, 酸度、二氧化矽、铁、铝、钙、镁等,

4. 分析结果与应用的判断

(1) 由下列第一表之图解, 足以表明水之各种测定项目之选定, 全依据水之类别或应用而定。反之由水样的全部分析结果, 亦可以断定其大概用途。

(2) 在实际应用时, 应对各主要项目作精详的测定。例如锅炉用水, 则关于水的硬度、锅垢生成之性质, 以及腐蚀性物质之含量等乃为绝对重要之分析项目。

(3) 工业製造用水, 所注意的分析项目, 依其用途不同而異。水的分析项目类别与用途的约略判断(包括非工业用水的类别和生物檢驗在内)



上表中有若干项目，实际是重複的，如 PH 值，酸度，碱度等，且有若干项目未予列入如锌、镉等。表不过略示一般的情形而已。

1-4 工业化学实验

II. 化学分析的重要测定项目、目的与原理

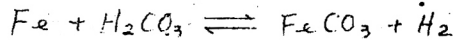
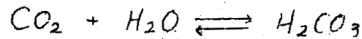
兹举锅炉用水，及其他工业用水的若干重要测定项目，分别讨论其目的与原理及实验操作上应注意之点如下：

1. 溶解气体的测定

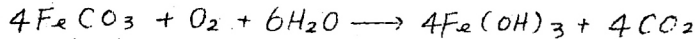
(1) 游离二氧化碳 (1) 滴定法

测定目的：

(一) 因 CO_2 溶解于水生成碳酸，可和铁起作用，

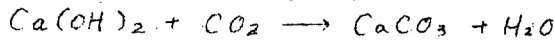


FeCO_3 贴在铁的表面， H_2 也附在表面，成一保护膜而不再使铁质受有损失，但如水中含有 O_2 时，则



保护层因此被破坏，使铁继续被腐蚀

(二) 在处理硬水时， CO_2 亦须消耗石灰，所以在计算石灰用量时，应扣除 CO_2 之含量



测定原理：

游离 CO_2 之测定，通常用酸碱滴定法，所用标准溶液为 NaOH 或 Na_2CO_3 。此标准液应为最纯者，惟前者往往不易製纯，每含 CO_3^{2-} 故用后者较佳，

其滴定反应为： $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHCO}_3$

过量之 Na_2CO_3 依酚酞指示剂呈微红色，即已达终点，
讨论

(一) 含游离 CO_2 之水，应于采样后立即测定，以防 CO_2 之逸去。如不可能，则应将水样装满样瓶，塞紧，使瓶内无空气隙，

(二) 如木样中之暂时硬度过高，则在滴定以前须用绝不含 CO_2 之蒸馏水稀释之，以阻止 CaCO_3 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之沉淀，但实际此情形极少有。

(三) 本测定方法如操作时的条件改变即可影响结果所以最近常有利用煮沸法来求得 CO_2 之含量，

(1) 煮沸法：

利用煮沸法计算 = 氧化碳和碱度的三碱形式。

A 煮沸法测定 = 氧化碳

最近应用煮沸法以快速计算天然水和处理水中的 = 氧

化、重碳酸根、碳酸根和氢氧根。这些量介是基于水和碳酸的解或电离平衡，祇要测定水的 PH 值，总碱度，温度和矿物总量，任何形式的碱度和二氧化碳是可利用简解法以求得之。

下列简表 1, 2, 3, 4 应用于个别证实水源结果正确，这表简表和方程式的应用所得正确结果是根据水中不含有较碳酸为弱的弱酸盐类，或仅有微量。

根据前例，水的温度，矿物总量和 PH 值三变动因素均不大能影响最后结果 Moore Charts (莫氏简表) 可以使用可以适当，但这些简表法的限制必须充分明瞭，因而它们的应用于某私水。

精确度和正确度：简解法的可能精确度完全是依据简表的大小和所用刻度的范围，实际上所用的简表误差其精确度可为 1%。

总结果的精确度为应用于简表的分析数据的精确度所限制，加之简表所根据的理论反应式和许多常数的正确性亦有影响。

因此可从三种形式的碱度求的略核称简解计称的正确度，即三者的总和应该等于总碱度。

B. 总二氧化碳的计称

水中总二氧化碳即简解法测定之游离二氧化碳和二氧化碳在水中所形成的重碳酸和碳酸离子之和或用滴定法计称之游离二氧化碳，碳酸盐和重碳酸盐碱度之和。

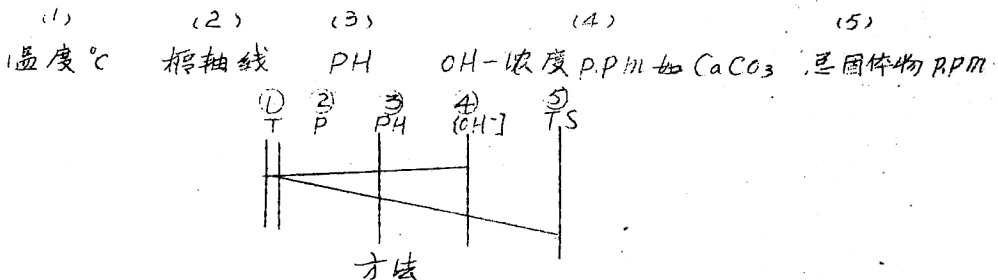
总二氧化碳可从游离二氧化碳、重碳酸盐碱度和碳酸盐碱度之浓度用下列公式计称如下：

碱度的表示单位为 CaCO_3

总二氧化碳 毫克/升 = 游离二氧化碳 毫克/升 + $0.88(A+B)$

$$A = \text{毫克/升 重碳酸盐碱度} \quad B = \frac{\text{毫克/升 碳酸盐碱度}}{2}$$

表 1



一 (2) 工业化学实验

表 2 溶解 OH^- 浓度之检定

用法：① 联结温度与总固体物收成直线

② 将抽线 P 与 PH 相联延长与 $[\text{OH}^-]$ 线相交点即为所求之 $[\text{OH}^-]$ P.P.M. CaCO_3

表 3 二氧化碳与碱度之检定

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
温度 $^{\circ}\text{C}$	总抽线	总固体物	PH	常数	$(1 + \frac{[\text{H}^+]}{2K_2})$	$[\text{碱度}] - [\text{OH}^-]$	$2[\text{CO}_3^{2-}]$
		P.P.M				P.P.M	P.P.M 如 CaCO_3

1-8 工业化学实验

表 3, 重碳酸盐碱度之检定

方法 ① 联结温度与固体总量作成直线, 延长直线至 PH 线即得 PH 值,

② 联结横轴线 (线 2) 到适当 PH, 及在刻度 (5) 上读出常数,

③ 联结 (6) 刻度线之常数 (5 线之相交点) 与 (7) 刻度之非 OH⁻ 的碱度, 而后自 (8) 刻度读出碳酸的碱度,

表 4. 重碳酸盐碱度之检定

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
温度	横	总	PH	常数	[碱度]-[OH ⁻]	[HCO ₃ ⁻]	
度	轴	固			P.P.m	P.P.m CaCO ₃	
°C	线	体		$(1 + \frac{2K'}{[H^+]})$			
		物					
		P.P.m					

表 4. 重碳酸盐碱度之检定

方法 ① 联结温度与固体总量作成直线延长此线至 PH 线即得 PH 值,

② 联结横轴线 (2) 与适当 PH 值, 自刻度 (5) 读出常数,

③ 联结 (6) 线常数与 (7) 刻度上的非 OH⁻ 与成性而后从 (8) 刻度读出重碳酸碱度,

表 5, 重碳酸盐碱度之检定

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
温度	横	总	PH	游离 CO ₂	横	重碳酸盐碱度
度	轴	固		P.P.m	轴	
°C	线	体			线	
	P ₁	物			P ₂	
		P.P.m				

表 5, 重碳酸盐碱度之检定

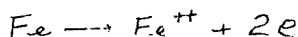
举例 测定 PH 之温度 13°C, 总固体物 500 P.P.m

PH 7.40, 碱度 320 P.P.m 求得游离 = 二氧化碳 28. P.P.m.

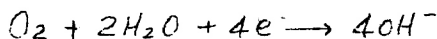
(2) 溶解氧

测定目的：

铁与含氧的水接触，则促进铁的腐蚀作用。故测定目的，在指示水的腐蚀性。



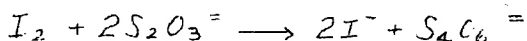
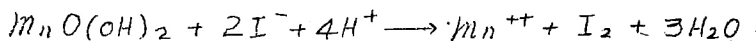
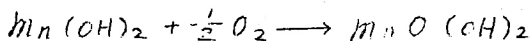
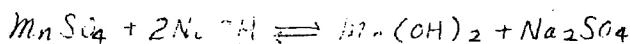
溶解氧与水反应成 OH^-



$\text{Fe}^{++} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ 粘附在铁的表面成保护膜，使不再受侵蚀。如水中含氧很多，则

$2\text{Fe}(\text{OH})_2 + [\text{O}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ 此物疏松，易于剥落，因此铁继续被侵蚀而且作用很快

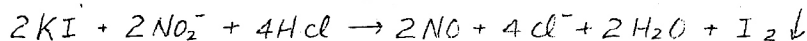
测定原理：



由上反应可知 $\frac{1}{2}\text{O}_2 \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 则 16 份氧 $\sim$ 316.8 份的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。倘用 0.01 N 标准溶液滴定时，则每一毫升 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液与 0.08 毫克或在标准状况下 0.056 毫升的氧相当。

讨论：

(一) 如水被染污或含有亚硝酸盐时，则所得结果，可能较高，因 NO_2^- 能自 KI 中析离 $\text{I}_2 \downarrow$ ，其反应如下：



(二) 如水中含有大量之有机物，则能消耗一部分的碘，因而使所得结果，较实际为低。

(三) 如欲避免上述两种情况中所发生之误差，可在加入定氧之试剂以前，设法先将有机物及亚硝酸盐予以氧化，再进行测定。

(四) NO_2^- 及有机物之氧化方法，係于水样中加入 0.7 毫升浓 H_2SO_4 (比重 1.84) 及 1 毫升 0.2 N KMnO_4 溶液，盖紧瓶塞，颠复震动数次，静置 20 分钟后，如溶液完全脱色，则再加 KMnO_4 溶液 1 毫升。再振荡静置，至溶液呈淡红色为止，过剩之 KMnO_4 ，则以 2% 草酸钠溶液还原之。

(五) 水样采取后，应立即将全部试剂 (见实验指导

1-12 工业化学实验

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (溶液除外) 先加加入样瓶中以固定所含之氧, 其余工作可在实验室中进行,

(六) 水之含氧量测定, 又可供以下各项之参考:

(甲) 推知水染污的程度

(乙) 含氧量小的水, 一般含有机物较多

(丙) 深层地下水一般含氧量极小,

(丁) 含氧量高的水, 对铁器水管锅炉用且易的腐蚀作用必较大,

(戊) 良质的饮料水, 在通常气压下温度 $5-15^\circ\text{C}$ 时每升中含氧约为 6-7 毫升.

(三) 游离氯 (残留氯量)

测定目的

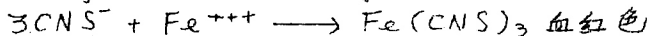
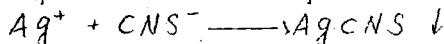
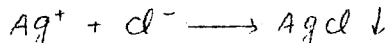
水中游离氯的存在, 原因饮水消毒时常以液性氯或漂白粉处理所致。故测定目的, 为明确消毒情况, 一般情形 0.1 ~ 0.5 P.P.M. 可保证消毒。

测定方法:

(一) 加碘化钾与氯作用, 再滴定析出之碘,

(二) 以邻甲二苯胺 $\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ 作用生成黄色行比色测定,

(三) 用微过量之 AgNO_3 标准液作成沉淀, 过滤后, 再用 NH_4CNS 或 KCNS 标准液滴定过量之 Ag^+ , 以高价铁盐作指示剂,



(四) 以邻甲二苯胺内电式试验检查水中未与氯, 胺或有机物化合的氯,

(五) 以邻甲二苯胺亚砷酸盐法检别水中游离性有效氯, 化合性有效氯和因干扰性物质而生的颜色,

(4) 硫化氢

测定目的

硫化氢可和铁作用生成硫化铁, 但不能贴在铁的表面上成保护层, 故硫化氢有腐蚀性,

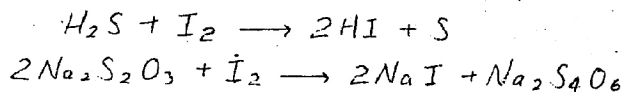
测定原理

(一) 定性试验原理

加入 $C_4H_4O_6$ KNa 防止 Ca, Mg 沉澱, 再加入醋酸鉛的鹼性溶液, 如有 H_2S 存在, 則呈黃褐色或生褐色沉澱,

(二) 定量測定原理

含多量 H_2S 之水, 應用碘滴定法測定之, 將水樣在強鹼之酸性溶液中加入已知量之碘標準溶液, 俟與所含之 H_2S 作用過剩之碘, 以硫代硫酸鈉溶液滴定之, 其反應如下:



測定方法

將 0.01 N 碘溶液 10 毫升濃鹽酸 0.2 毫升先加入錐形瓶中, 用吸管由水樣底部吸取 100 毫升, 徐徐加入錐形瓶中, 然後加 5 毫升細粉溶液, 以 0.01 N $Na_2S_2O_3$ 滴定之, 記錄所消耗之 $Na_2S_2O_3$ 毫升數, 計算 H_2S 之含量,

討論

水樣中如有硫化硫酸根, 亞硫酸根, 亞硝酸根及還元物質存在時, 此法即不準確, 應作特殊處理。

2. 懸浮物或不溶解物的測定

測定目的:

明確一般水中不溶解固體雜質的多少, 以決定是否適合其指定工業上的實際用途。

測定方法

取一定容量之水樣, 傾入鋪有石棉層的哥氏坩堝 (已知其重量), 用抽氣法過濾, 並以熱蒸餾水洗淨至無 Cl^- 後, 置於烘箱內在 $105^\circ C$ 烘乾一小時。冷卻后再稱其重量, 應烘乾至恆重。

3. 溶解固體物的測定

(1) 固體量的測定

測定目的

藉知水中溶解物的多少, 可以評估硬度的大小。

測定方法:

取過濾後水樣 100 毫升置蒸發皿中, 在蒸汽鍋上或電熱板上緩慢加熱, 注意勿使飞溅而遭損失。蒸至將干時, 移入烘箱, 在 $105^\circ C$ 烘乾至重量不變為止, 稱其重量, 以毫克/升或百分份中份數表示之。

(2) 灼热损失及总矿物量 (灼热残渣) 的测定

测定目的:

藉知水中有机物和挥发物之多少及矿物质的含量, 及其形成钙垢之倾向。

测定方法:

固体物称量后, 即将原蒸发皿及内容物在电热板上加热, 並記錄固体物之变化, 通常多成褐色而渐次变黑, 是即有机物之炭化。变黑后, 移入高温电炉加热至 800°C 5—10 分钟, 取出, 在干燥器中冷却后, 称其重量, 是为灼热残渣重量, 固体物重量 - 灼热残渣重量 = 灼热损失量。均以毫克/升或百万份中份数表示之。

(3) 氨量与蛋白性氮量之测定

测定目的:

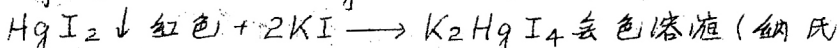
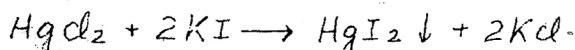
藉以评断水的污秽程度

测定方法:

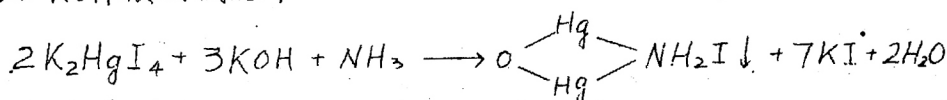
氨之测定:

(一) 直接比色法, 用于含氨较多的水

(甲) 纳氏试剂

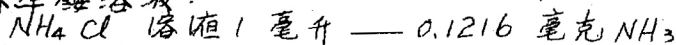


试剂) 加 KOH 作成碱性,



纳氏试剂須加适当过量。有氨存在時, 則呈黄色溶液, 颜色深度与氨量成正比。

(乙) 标准铵溶液:



应用纳氏试剂应注意之点,

i) HgCl_2 愈多, 敏感度愈大。

KI 愈多, 敏感度愈小

ii) 试剂应在订清后使用

iii) 比色溶液的配合注意点

(a) 在同温度同压力下

(b) 用异体积之溶液

(c) 经过同一时间 (10—60 分钟) 而后比色。

(二) 浓缩法, 蒸馏后再比色