

高等学校教材

化学综合设计实验

霍冀川 主编



化学工业出版社

本书是为化学、应用化学、精细化工、材料、环境等专业编写的化学实验教材。

全书分为五章：第一章化学实验基本知识，简要介绍实验室安全知识、意外事故处理及三废处理、绿色化学的基本知识和化学实验的误差及数据处理方法；第二章化学信息资源，提供了国内外一些常用的化学信息资源及化学文献的查阅方法；第三章试验设计与数据分析方法，对最常用的正交试验设计及在化学实验中的应用进行了介绍；第四章综合实验，包括四大模块，共 52 个实验；第五章设计研究实验，包括三大模块，共 43 个实验。

本书的实验内容涉及化学、材料、生命、环境、能源、医药、农学等多个领域，可作为高等学校化学及相关类专业学生实验教材，也可作为广大从事化学、化工、材料、生命、环境等方面研究、开发、生产人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学综合设计实验/霍冀川主编. —北京：化学工业出版社，2007.10
高等学校教材
ISBN 978-7-122-01274-6

I. 化… II. 霍… III. 化学实验-高等学校-教材
IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 152928 号

责任编辑：刘俊之
责任校对：宋 玮

文字编辑：颜克俭
装帧设计：潘 峰

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司
装 订：三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 12½ 字数 307 千字 2008 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：22.00 元

版权所有 违者必究

《化学综合设计实验》编写人员

主 编 霍冀川

副 主 编 邓跃全 何 平 戴亚堂 张 欢 张亚萍 钟国清

编写人员 李 嫻 杨 瑞 林晓艳 段晓惠 熊小莉 雷永林

廖辉伟 胡文远 杜利成 李鸿波 蒋琪英 叶 旭

吴瑞荣 刘朋军 康 明 石荣铭 付真金

前 言

化学综合设计实验由化学综合实验和化学设计研究实验两部分组成。

化学综合实验是在学生完成基础化学实验，掌握化学实验基本原理和基本操作的基础上，在化学一级学科层面上安排的，与学科前沿紧密结合，带有一定科研成分，能够体现科研与教学相互联系，同时使实验内容表现为跨专业综合技能、跨学科综合知识及综合运用的实验课程。综合实验将比较多的实验基本理论和基本技能融会贯通在一个实验中，旨在提高学生综合运用基础知识和基本技能解决较复杂问题的能力。

化学设计研究实验，是指学生根据实验课题要求，通过查阅相关文献，自行设计实验方案和步骤，并独立完成的一种具有一定创新性的实验。设计研究实验可以培养学生查阅文献资料获得信息的能力、解决实际问题的能力、独立进行科学研究的能力和创新能力。

本教材具有如下特点。

1. 实验内容涉及化学、材料、生命、环境、能源、医药、农学等学科领域，知识面广，综合程度高。
2. 教材中很多实验来源于教师的科研积累和成果，紧跟研究前沿，把握研究热点，具有一定的先进性和创新性，充分体现科研促进教学。
3. 部分实验内容贴近日常生活，增加了教材的趣味性，有利于提高学生的学习兴趣和自主性。
4. 综合实验和设计研究实验部分模块化编排有利于分层次教学。

参加本教材编写工作的有霍冀川（教材整体设计，第一章绿色化学简介，实验1、14、17、18、23、25、33、35、36、38、44、45、55、57、59、60、61、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、76、77、82、83、84、85、86、87、88），张欢（第一章），何平（第二章，实验47、48、93、94、95），戴亚堂（第三章），邓跃全（实验24、28、29、30、31、32、36、37、39、41、58、75、78、91、92），李炯（实验17、18、23、33、35、38、45），杨瑞（实验24、29、30、39、41、78），林晓艳（实验19、20、21、22、43），钟国清（实验11、26、63、64），段晓惠（实验50、51、52、89），张亚萍（实验10、56、62、90），熊小莉（实验34、79、80、81），雷永林（实验2、27、42、46），廖辉伟（实验6、7、8），胡文远（实验4、34、40），杜利成（实验5、15），李鸿波（实验12、13），蒋琪英（实验16、54），康明（实验53），石荣铭（实验3），付真金（实验9），叶旭（实验49），吴瑞荣（实验51），刘朋军（实验91）。全书由霍冀川、钟国清、张欢、张亚萍统稿。

西南科技大学对本教材的编写给予了经费支持，同时还得到了化学工业出版社的鼎力相助。在教材编写过程中，西南科技大学的王兴明教授、杨定明副教授、张廷红讲师、张礼华助教等给予了热情的帮助，在此一并表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，本教材中不当之处在所难免，恳请读者不吝指正。

编 者

2007年10月

目 录

第一章 化学实验基本知识	1
一、化学实验室守则	1
二、化学实验室安全规则	1
三、化学实验室意外事故处理	2
四、化学实验室三废处理	4
五、绿色化学简介	4
六、化学实验的误差及数据处理	7
习题一	13
参考文献	13
第二章 化学信息资源	14
一、概述	14
二、国内化学信息资源	16
三、国外化学信息资源	19
四、国内外专利	27
习题二	28
参考文献	28
第三章 试验设计与数据分析方法	29
一、正交试验设计	29
二、正交实验数据分析方法	32
习题三	57
参考文献	60
附表 常用正交表	61
第四章 综合实验	65
第一节 模块一	65
实验 1 工业废渣配料烧成硅酸盐水泥熟料	65
实验 2 毒重石制备高纯氯化钡	67
实验 3 硫铁矿烧渣制备七水硫酸亚铁及质量检验	70
实验 4 三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的合成、组成测定及性质	71
实验 5 纳米 Mn_2O_3 粉末的制备及表征	74
实验 6 纳米二氧化硅的制备及其吸附性能	76
实验 7 纳米 CuFe_2O_4 的水热合成与性能表征	78
实验 8 超细 Cu-Ag 双金属粉末制备	79
实验 9 流变相反应法制备纳米镍铁氧体	81
实验 10 去离子水的制备与水质分析	83
实验 11 甘氨酸锌螯合物的合成与表征	85

第二节 模块二	86
实验 12 巴比妥的合成	86
实验 13 苯佐卡因的合成	87
实验 14 低相对分子质量聚丙烯酸的合成	89
实验 15 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合及相对分子质量测定	91
实验 16 二硫代氨基甲酸铋的合成及红外表征	93
实验 17 卟啉化合物的合成及物理化学性质测定	95
实验 18 吡嗪酮类衍生物的合成	98
实验 19 环境友好的魔芋葡甘聚糖改性膜的制备及性能表征	100
实验 20 木质素磺酸盐与丙烯酰胺接枝改性研究	101
实验 21 胶原蛋白的提取工艺研究	103
实验 22 反相悬浮法制备明胶/PVA·球形吸附树脂及其性能测试	104
实验 23 微波法合成淀粉接枝丙烯酸吸水性树脂	106
实验 24 茜素红 S-牛血清白蛋白配合物的凝胶层析分离制备及 紫外可见吸收光谱研究	108
实验 25 十二烷基硫酸钠的制备与纯度测定	109
实验 26 阿司匹林及其铜配合物的制备和表征	111
实验 27 废弃食用油制备生物柴油	112
第三节 模块三	114
实验 28 建筑材料中的氢和放射性分析	114
实验 29 电石泥渣分析	116
实验 30 工业废渣中活性硅、钙、镁的测定	117
实验 31 含铝矿物分析	119
实验 32 碳酸盐岩石分析	122
实验 33 原子吸收分光光度法测定枸杞中锌、铁、钙、镁、铜、 锰元素的含量	125
实验 34 荧光光度法测定新鲜蔬菜中维生素 B ₂ 的含量	128
实验 35 火焰原子吸收分光光度法测定食盐中的铁、锌、铜含量	129
实验 36 食品中钙、镁、铁含量的测定	131
实验 37 微波消化原子吸收分光光度法测定生物样品中的锌	133
实验 38 氢化物发生-原子荧光光谱法测定人发中硒、砷、铅、 汞元素的含量	134
实验 39 水中碱度物质的形态分析	138
实验 40 生活饮用水中阴离子洗涤剂的测定	139
第四节 模块四	140
实验 41 几种氮缓释材料对氮渗透损失控制的效果	140
实验 42 电化学合成聚苯胺电致变色膜	142
实验 43 天然高分子改性材料流变特性研究	144
实验 44 彩色固体酒精的制备及燃烧热测定	145
实验 45 二氧化钛的制备与光催化降解梯恩梯	146

实验 46	生物质废弃物热解特性的热重分析	148
实验 47	载体电催化剂的制备、表征及电催化反应性能研究	150
实验 48	电极过程的循环伏安法研究	152
实验 49	氨基甲酸铵的制备和分解平衡	154
实验 50	1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基-苯的红外光谱模拟计算	157
实验 51	2,6-二氨基-3,5-二硝基-1 氧吡嗪 (LLM-105) 生成热的计算	158
实验 52	苯的构型优化	159
第五章	设计研究实验	161
第一节	模块一	162
实验 53	氧化钙基红色荧光粉的制备及性能分析	162
实验 54	氨基酸水杨醛席夫碱铜配合物的合成及表征	163
实验 55	超重力法制备纳米粉体材料	164
实验 56	纳米氧化锌的制备及分析	164
实验 57	聚羧酸系混凝土减水剂的合成	165
实验 58	防氡建筑功能涂料的配制	166
实验 59	钛酸铝高温陶瓷的制备	167
实验 60	不同形貌碳酸钡的制备	167
实验 61	玻璃的制备	168
实验 62	无水三氯化铬的制备	169
实验 63	双乙酸钠的合成	170
实验 64	固相法制备非晶态金属硼化物纳米材料	170
第二节	模块二	171
实验 65	牛奶中酪蛋白和乳糖的分离及纯度测定	171
实验 66	蜂蜜中掺假检测	172
实验 67	淀粉的化学或生物变性	173
实验 68	芦荟多糖的提取和含量测定	173
实验 69	绿色植物天然色素提取、色谱分离和光谱测定	174
实验 70	微波法从果皮中提取果胶	175
实验 71	马铃薯毒素检测	175
实验 72	食醋中氨基酸含量的测定	176
实验 73	食物中铅、镉、铬、砷、汞等有毒元素的测定	177
实验 74	高效液相色谱法测定饮料中的山梨酸和苯甲酸	177
实验 75	冲泡对茶叶微量元素的溶出影响	178
实验 76	常见阴离子的分离和鉴定	178
实验 77	常见阳离子的分离和鉴定	179
实验 78	铁矿石中铁元素的形态分析	180
实验 79	水体中主要污染物的测定	180
实验 80	中药材中有效成分的分离提取及含量测定	181

实验 81	葛根素制剂中葛根素的含量测定	182
实验 82	硅酸盐水泥熟料中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 和 Na_2O 含量的测定	182
第三节	模块三	183
实验 83	废电池的综合利用	183
实验 84	化学振荡反应的研究	184
实验 85	氧弹法测定煤炭的高位发热量	185
实验 86	燃料酒精的制备	185
实验 87	通用塑料的改性	186
实验 88	WO_3 电致变色薄膜的制备及性能测试	186
实验 89	亚甲基环丙烯吸收光谱的模拟计算	187
实验 90	离子交换膜的制备与表征	188
实验 91	醋酸纤维薄膜电泳分离血清蛋白	189
实验 92	有机高分子材料样品消化方法研究	189
实验 93	酸性次磷酸盐化学镀镍	190
实验 94	铝的阳极氧化	190
实验 95	ABS 塑料电镀铜	191

第一章 化学实验基本知识

一、化学实验室守则

① 课前认真阅读教材及相关参考资料,理解实验的教学目的和要求,拟定实验计划,按教师要求作好课前各项准备,否则不能进入实验室做实验。

② 进行实验时,应认真操作、细致观察,注意理论联系实际,用已学的知识判断、理解、分析和解决实验中所观察到的现象和遇到的问题,注意提高分析问题和解决问题的实际能力。

③ 要认真遵守各项实验操作规程,养成良好的实验室工作习惯。

④ 依据实验要求,如实而有条理地记录实验现象和所得数据。

⑤ 实验后要分析讨论实验结果好坏的原因,及时总结经验教训。不断提高实验工作能力。要认真书写实验报告,实验报告要字迹工整、图表清晰,按时交老师批阅。实验及报告不符合要求者,必须重作。

⑥ 注意执行各项安全规定。节约水电、药品和器材,爱护仪器和实验室设备。

⑦ 遵守实验室各项规章制度。有良好的实验室工作道德,爱护集体、关心他人。

二、化学实验室安全规则

1. 危险品分类

根据危险品的性质,常用的一些化学药品可大致分为易爆、易燃和有毒等三大类。

(1) 易爆化学药品 H_2 、 C_2H_2 、 CS_2 和乙醚及汽油的蒸气与空气或 O_2 混合,皆可因火花导致爆炸。

单独可爆炸的有:硝酸铵、雷酸铵、三硝基甲苯、硝化纤维、苦味酸等。

混合发生爆炸的有: C_2H_5OH 加浓 HNO_3 、 $KMnO_4$ 加甘油、 $KMnO_4$ 加硫、 HNO_3 加镁和 HI 、 NH_4NO_3 加锌粉和水滴、硝基盐加 $SnCl_2$ 、过氧化氢加铝和水、硫加氧化汞、钠或钾与水等。

氧化剂与有机物接触,极易引起爆炸,故在使用 HNO_3 、 $HClO_4$ 、 H_2O_2 等时必须注意。

(2) 易燃化学药品 可燃气体有: NH_3 、 $CH_3CH_2NH_2$ 、 Cl_2 、 CH_3CH_2Cl 、 C_2H_2 、 H_2 、 H_2S 、 CH_4 、 CH_3Cl 、 O_2 、 SO_2 和煤气等。

易燃液体有:丙酮、乙醚、汽油、环氧丙烷、环氧乙烷、甲醇、乙醇、吡啶、甲苯、二甲苯、正丙烷、异丙醇、二氯乙烯、丙酸乙酯、煤油、松节油等。

易燃固体可分为:无机类如红磷、硫磺、 P_2S_3 、镁粉和铅粉等;有机物类及硝化纤维等;自燃物质有白磷等。

遇水燃烧的物品有钾、钠、 CaC_2 等。

(3) 有毒化学药品 有毒气体: Br_2 、 Cl_2 、 F_2 、 HBr 、 HCl 、 HF 、 SO_2 、 H_2S 、 $COCl_2$ 、 NH_3 、 NO_2 、 PH_3 、 HCN 、 CO 、 O_3 、 BF_3 等,具有窒息性或刺激性。

强酸、强碱均会刺激皮肤,有腐蚀作用,会造成化学烧伤。

高毒性固体有：无机氰化物， As_2O_3 等砷化物， HgCl_2 等可溶性汞化物，铊盐，Se 及其化合物和 V_2O_5 等。

有毒的有机物有：苯、甲醇、 CS_2 等有机溶剂，芳香硝基化合物，苯酚、硫酸二甲酯、苯胺及其衍生物等。

已知的危险致癌物质有：联苯胺及其衍生物，*N*-四甲基-*N*-亚硝基苯胺、*N*-亚硝基二甲胺、*N*-甲基-*N*-亚硝基脲、*N*-亚硝基氢化吡啶等 *N*-亚硝基化合物，双（氯甲基）醚、氯甲基甲醚、碘甲烷、 β -羟基丙酸丙酯等烷基化试剂，稠环芳烃，硫代乙酰胺硫脲等含硫有机化合物，石棉粉尘等。

具有长期积累效应的毒物有：苯、铅化合物，特别是有机铅化合物，汞、二价汞盐和液态有机汞化合物等。

2. 易燃易爆和腐蚀性药品的使用规则

① 对于性质不明的化学试剂严禁任意混合，以免发生意外事故。

② 产生有毒和有刺激性气体的实验，应在有通风设备的地方进行。

③ 可燃性试剂均不能用明火加热，必须用水浴、砂浴、油浴或电热套等。钾、钠和白磷等暴露在空气中易燃烧，所以钾、钠应保存在煤油中，白磷则可保存在水中，取用时用镊子。

④ 使用浓酸、浓碱、溴、洗液等具有强腐蚀性试剂时，切勿溅在皮肤和衣服上，以免灼伤。废酸应倒入废液缸，但不能往废液缸中倒碱液，以免酸碱中和放出大量的热而发生危险。浓氨水具有强烈的刺激性，一旦吸入较多氨气，可能导致头晕或昏倒，而氨水溅入眼中，严重时可能造成失明。所以，在热天取用浓氨水时，最好先用冷水浸泡氨水瓶，使其降温后再开盖取用。

⑤ 对某些强氧化剂（如 KClO_3 、 KNO_3 、 KMnO_4 等）或其混合物，不能研磨，否则将引起爆炸。银氨溶液不能留存，因其久置后会变成 Ag_3N 而容易发生爆炸。

3. 有毒、有害药品的使用原则

① 有毒药品（如铅盐、砷的化合物、汞的化合物、氰化物和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等）不得进入口内或接触伤口，也不能随便倒入下水道。

② 金属汞易挥发，并通过呼吸道进入人体内，会逐渐积累而造成慢性中毒，所以取用时要特别小心，不得把汞洒落在桌面或地上。一旦洒落必须尽可能收集起来，并用硫磺粉盖在洒落汞的地方，使其转化为不挥发的 HgS ，然后清除掉。

③ 制备和使用具有刺激性、恶臭和有害的气体（如 H_2S 、 Cl_2 、 COCl_2 、 CO 、 SO_2 、 Br_2 等）及加热蒸发浓 HCl 、浓 HNO_3 、浓 H_2SO_4 等溶液时，应在通风橱内进行。

④ 对一些有机溶剂，如苯、甲醇、硫酸二甲酯等，使用时应特别注意，因这些有机溶剂均为脂溶性液体，不仅对皮肤及黏膜有刺激性作用，而且对神经系统也有损害。生物碱大多具有强烈毒性，皮肤亦可吸收，少量即可导致中毒甚至死亡。因此，均需穿上工作服、戴手套和口罩使用这些试剂。

⑤ 必须了解哪些化学药品具有致癌作用，取用时应特别注意，以免侵入体内。

三、化学实验室意外事故处理

1. 意外事故的预防

(1) 防火 在操作易燃溶剂时，应远离火源，切勿将易燃溶剂放在敞口容器内用明火加热或放在密闭容器中加热，切勿将其倒入废液缸，更不能用敞口容器放易燃液体。倾倒时应

远离火源，最好在通风橱内进行。在用易燃物质进行实验时，应远离酒精等易燃物质。蒸馏易燃物质时，装置不能漏气，接受器支管应与橡皮管相连，使余气通往水槽或室外。回流或蒸馏液体时应放沸石，不要用火直接加热烧瓶，而应根据液体沸点高低使用石棉网、油浴、砂浴或水浴，冷凝水要保持畅通。油浴加热时，应绝对避免水溅入热油中。酒精灯用毕应盖上盖子，避免使用灯颈已破损的酒精灯，切忌斜持一只酒精灯到另一只酒精灯上点火。

(2) 爆炸的预防 蒸馏装置必须安装正确。常压操作切勿使用密闭体系，减压操作圆底烧瓶或吸滤瓶作接受器，不可用锥形瓶，否则可能发生爆炸。使用易燃易爆气体如氢气、乙炔等要保证通风，严禁明火，并应阻止一切火星的产生。有机溶剂如乙醚和汽油等的蒸气与空气相混合时极危险，可能由热的表面或火花而引起爆炸，应特别注意。使用乙醚时应检查有无过氧化物存在，如有则立即用 FeSO_4 除去后再使用。对于易爆炸的固体，或遇氧化剂会发生猛烈爆炸或燃烧的化合物，或可能生成有危险的化合物的实验，都应事先了解其性质、特点及注意事项，操作时应特别小心。开启有挥发性液体的试剂瓶应先充分冷却，开启时瓶口必须指向无人处，以免由于液体喷溅而导致伤害，当瓶塞不易开启时，必须注意瓶内物质的性质，切不可贸然用火加热或乱敲瓶塞。

(3) 中毒的预防 对有毒药品应小心操作，妥善保管，不能乱放；有些有毒物质会渗入皮肤，使用这些有毒物质时必须戴上手套，穿上工作服，操作后应立即洗手，切勿让有毒药品沾及五官和伤口；反应过程中有毒有害或有腐蚀性的气体产生时，应在通风橱内进行，实验中不要把头伸入通风橱内，使用后的器皿及时清洗。

(4) 触电的预防 实验中使用电器时，应防止人体与电器导电部分直接接触，不能用湿的手或手握湿的物体接触电插头，装置和设备的金属外壳等应连接地线，实验后应切断电源，再将电器连接总电源的插头拔下。

2. 意外事故的处理

① 起火。起火时，要立即一面灭火，一面防止火势蔓延（如切断电源、移去易燃药品等）。灭火时要针对起因选用合适的方法：一般的小火可用湿布、石棉布或沙子覆盖燃烧物；火势大用泡沫灭火器；电器失火切勿用水泼救，以免触电；若衣服着火，切勿惊慌乱跑，应赶紧脱下衣服，或用石棉布覆盖着火处，或就地卧倒打滚，或迅速用大量水扑灭。

② 割伤。伤处不能用手抚摸，也不能用水洗涤。应先取出伤口的玻璃碎片或固体物，用 3% H_2O_2 洗后涂上碘酒，再用绷带扎上。大伤口则应先按紧主血管以防大量出血，急送医务室。

③ 烫伤。不要用水冲洗烫伤处，可涂抹甘油、万花油，或用蘸有酒精的棉花包扎伤处；烫伤较严重时，立即用蘸有饱和苦味酸或饱和 KMnO_4 溶液的棉花或纱布贴上，再送医务室处理。

④ 酸或碱灼伤。酸灼伤时，应立即用水冲洗，再用 3% NaHCO_3 溶液或肥皂水处理；碱灼伤时，水洗后用 1% HAc 溶液或饱和硼酸溶液洗。

⑤ 酸或碱溅入眼内。酸溅入眼内时，立即用大量自来水冲洗眼睛，再用 3% NaHCO_3 溶液洗眼。碱液溅入时，先用自来水冲洗，再用 10% 硼酸溶液洗眼。最后均用蒸馏水将余酸或余碱洗尽。

⑥ 皮肤被溴或苯酚灼伤时应用大量有机溶剂如酒精或汽油洗去，最后在受伤处涂抹甘油。

⑦ 吸入刺激性或有毒的气体如 Cl_2 或 HCl 时可吸入少量乙醇和乙醚的混合蒸气使之解

毒；吸入 H_2S 或 CO 气体而感到不适时，应立即到室外呼吸新鲜空气。应注意， Cl_2 或 Br_2 中毒时不可进行人工呼吸， CO 中毒时不可使用兴奋剂。

⑧ 毒物进入口内时应在一杯温水中加入 5~10mL 5% 的 CuSO_4 溶液，内服后，把手伸入咽喉部，促使呕吐，吐出毒物，然后送医务室。

⑨ 触电时首先切断电源，必要时进行人工呼吸。

四、化学实验室三废处理

① 无机实验室中经常有大量的废酸液。废液缸（桶）中废液可先用耐酸塑料网纱或玻璃纤维过滤，浊液加碱中和，调至 pH 为 6~8 后就可排出，少量滤渣可埋于地下。

② 对于回收的较多废铬酸洗液，可以用高锰酸钾氧化法使其再生，还可使用；少量的废洗液可加入废碱液或石灰使其生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀，将沉淀埋于地下即可。

③ 氰化物是剧毒物质，含氰废液必须认真处理。少量的含氰废液可先加 NaOH 调至 $\text{pH}=10$ 以上，再加入几克 KMnO_4 使 CN^- 氧化分解；量大的含氰废液可用碱性氯化法处理，先用碱调至 $\text{pH}=10$ 以上，再加入次氯酸钠、使 CN^- 氧化成氰酸盐，并进一步分解为 CO_2 和 N_2 。

④ 含汞盐废液应先调至 pH 为 8~10 后加适当过量的 Na_2S ，使其生成 HgS 沉淀，并加 FeSO_4 与过量 S^{2-} 生成 FeS 沉淀，从而吸附 HgS 共沉淀下来，静置后分离，再离心，过滤；清液含汞量可降到 0.02mg/L 以下排放；少量残渣可埋于地下，大量残渣可用焙烧法回收汞，但注意一定要在通风橱内进行。

⑤ 含重金属离子的废液，最有效和最经济的方法是加碱或加 Na_2S 把重金属离子变成难溶性的氢氧化物或硫化物而沉积下来，再过滤分离，少量残渣可埋于地下。

五、绿色化学简介

绿色是地球生命的象征，绿色是持续发展的标志。

绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学、清洁化学、原子经济化学等。绿色化学是用化学技术和方法减少或消灭那些对人类健康、社会安全、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂和试剂的生产和应用，同时也要在生产过程中不产生有毒有害的副产物、废物和产品，力求使化学反应具有“原子经济性”，实现废物的“零排放”，其目标是把传统化学和化工生产的技术路线从“先污染，后治理”变为“从源头上根除污染”。它是当今国际化学化工研究的前沿，已成为 21 世纪化学工业的主要发展方向之一。

1. 绿色化学和绿色化学工程技术原则

要达到无害环境的绿色化学目标，在制造与应用化工产品时，要有效地利用原材料，最好是再生资源，减少废弃物量，并且不用有毒与有害的试剂与溶剂。为了达到此目标，Anastas 和 Warner 提出了著名的十二条绿色化学原则，作为开发环境无害产品与工艺的指导，这些原则涉及合成与工艺的各个方面。

绿色化学的十二条原则如下所述。

① 预防环境污染。在可能情况下，应尽可能把污染消除在源头，即不让其产生，而不是让其产生以后再去处理。

② 最有效地设计化学反应和过程，最大限度地提高原子经济性。设计的合成方法应当使工艺过程中所有的物质都用到最终的产品中去。

- ③ 尽可能不使用、不产生对人类健康和环境有毒有害的物质。
- ④ 设计较安全的化合物。尽可能有效地设计功效卓著而又无毒无害的化学品。
- ⑤ 尽量不使用溶剂等辅助物质，如必须使用时，采用无毒无害的溶剂代替挥发性有毒有机物作溶剂。
- ⑥ 有节能效益的设计。即在考虑环境和经济效益的同时，尽可能使能耗最低。
- ⑦ 尽量采用再生资源作原料，特别是用生物质代替化石原料。
- ⑧ 尽量减少副产品。
- ⑨ 选用高选择性的催化剂。
- ⑩ 设计可降解产物。化学产物应当设计成为在使用之后能降解成为无毒害的降解产物，而不残存于环境之中。
- ⑪ 开发实时分析技术，实现在线监测。
- ⑫ 对参加化学过程的物质进行选择，采用本身安全、能防止发生意外（如火灾、爆炸等）的化学品。

绿色化学十二条原则主要体现了要充分关注环境的友好和安全、能源的节约、生产的安全性等问题，它们对绿色化学而言是非常重要的。在实施化学生产的过程中，应该充分考虑这些原则。

为了实现绿色工艺技术，这些原则中提出了一个重要的标准就是在初始时就预防污染。这包括节约材料（原料、试剂和溶剂）和能源（减少副产品生成和提高转化率，减少反应步骤），使用改进后的催化剂或催化工艺代替非催化体系和设计更安全的化学品和化学反应等。这是界定什么是绿色化学的理论基础。

这些原则十分全面，大多数的化学家、工程师从中得到教益并用以指导工作，由于化学家们所不熟悉的技术、经济以及其他原因，在执行中也是有一些失误的。《Environ. Sci. & Tech.》杂志的编辑 Glage 认为化学转化的绿色程度，只有在放大、应用与实践才能评估。这就要求在技术、经济与工业所导致的一些竞争的因素之间作出权衡。为了补充 Anastas 和 Wanner 的不足，结合 Glage 的意见，利物浦大学化学系催化创新中心的 Neil Winterton 提出了“绿色化学十二条附加原则”以帮助化学家们评估每个工艺过程的相对“绿色”性。

绿色化学十二条附加原则如下所述。

- ① 鉴别与量化副产物。
- ② 报道转化率、选择性与生产率。
- ③ 建立整个工艺的物料衡算。
- ④ 测定催化剂、溶剂在空气与废水中的损失。
- ⑤ 研究基础的热化学。
- ⑥ 估算传热与传质的极限。
- ⑦ 请化学工程师或工艺工程师咨询。
- ⑧ 考虑全过程中选择化学品与工艺的效益。
- ⑨ 促进开发并应用可持续性量度。
- ⑩ 量化和减用辅料与其他投入。
- ⑪ 了解何种操作是安全的，并与减废要求保持一致。
- ⑫ 监控、报道并减少实验室废物的排放。

这些附加原则不仅补充了“绿色化学十二条原则”，而且已经开始讨论依据化学反应过

程如何鉴别和估算一项新化工工艺技术的“绿色化”程度。

除了对化学反应过程绿色化研究以外，必须认识到化学工程技术在绿色化学中的作用。因而有人提出了化学反应的“绿色化学工程技术十二条原则”，用于指导和控制化学工程设计活动。这些原则注重于如何用化学工程科学技术实现一个最佳的绿色化学反应工艺。

“绿色化学工程技术十二条原则”的内容如下所述。

- ① 设计者要尽可能地努力保证所有输入和输出的物质和能量是无毒无害的。
- ② 预防废物的产生要好于废物产生以后的处理和清除。
- ③ 分离和纯化操作要尽可能地减少能量和物质的消耗。
- ④ 设计的产品、工艺及所有系统要使质量、能源、空间和时间的效率最大化。
- ⑤ 设计的产品、工艺及所有系统应该是“输出”的牵引，而不是靠输入物质和能量的“推动”。

⑥ 当设计选择再生、重新利用和其他有益的处理时，要对内在的复杂性给予充分的研究和考察。

- ⑦ 设计的目的产品虽不是不朽的，但要有耐久性。
- ⑧ 包含不必要能量和不必要能力的设计方案是有欠缺的方案。
- ⑨ 减少多组分产品中材料的多样性，提高分体制和尽量保存原料的价值。
- ⑩ 产品、工艺及所有系统的设计应该综合考虑可用原料和能源的相互联系。
- ⑪ 产品、工艺及所有系统的设计应该综合考虑它们的服务功能结束后的性能和去向。
- ⑫ 输入的材料和能量应是可更新的而不是耗竭性的。

针对化学工程科学在实现化学工业绿色化中的实际作用，又提出了“绿色化学工程技术九条附加原则”，如下所述。

① 设计工程和产品要采用系统分析方法，要把环境影响评价工具视为工程的重要组成部分。

② 当涉及保护人类健康和社会福利时要考虑如何保存和改进生态系统。

③ 在所有的工程活动中要有“生命周期”的思想。

④ 确保所有输入和输出的材料和能源本质上都尽可能的安全 and 环境友好。

⑤ 尽量减少自然资源的消耗。

⑥ 尽量避免产生废物。

⑦ 所开发和应用实施的工程解决方案要符合当地的要求，要得到当地的地理和文化的认同。

⑧ 创造超过已有的或占有绝对优势的工程实施方案，对工艺的改进革新和发明都要符合“可持续发展”的原则。

⑨ 要使社会团体和资本占有者积极参与工程解决方案的设计与开发。

绿色化学工程技术就是要将当前工艺技术的原则和实践转变到促进可持续发展的原则和实践中来。绿色化学工程技术将具体体现技术和经济可行产品、工艺和系统的开发与实施，提高人类的福利，保护人类健康，并将提高生物圈的保护作为化学工程技术解决方案的标准。为保证彻底实施绿色化学工程技术解决方案，化工工程师需要使用如上所述的“绿色化学工程技术九条附加原则”。

绿色化学和绿色化学工程技术原则，可作为开发和评估一条合成路线、一个生产过程、一个化学工程工艺设计、一个实验方案、一个化合物是不是环境友好的重要标准。

2. 化学反应的原子经济性

原子经济性是绿色化学的核心内容。在传统的化学中,评价化学反应中原料转化成产物的程度均用“产率”表示,就是基于某种原料转化成产物来衡量的。如果一种原料在反应过程中完全地转化成产物,就是说“产率”是100%,但这种评价方法忽略了副产物的产生或其伴随反应的发生。有时,即使“产率”为100%,也有大量的废物产生,甚至会出现废物比目标产物多的现象,所以“产率”不能反映出废物产生的信息。

1991年美国Standford大学的著名有机化学家Trost首先提出原子经济性这一概念。原子经济性就是指反应物中的原子有多少能嵌入期望的产物中,有多少变成废弃的副产物,其计算公式如下:

$$\text{原子经济性} = \frac{\text{预期产物的相对分子质量}}{\text{反应物质的相对原子质量之和}} \times 100\%$$

这是一个在原子水平上评估原料转化程度的新思想,一个化学反应的原子经济性越高,原料中的物质进入产物的量就越多。理想的原子经济性反应是原料物质中的原子100%地转为产物,不产生其他副产物,即没有废物,实现了零排放。由此看来,也可以把原子经济性看作原子利用效率。用原子经济性来估算不同工艺条件下的原子利用程度可以提供两个非常重要的信息:其一,是否最大程度地利用了原料;其二,是否最大程度地减少了废物的排放。一个有效的化学工艺所包括的化学反应,不仅要有高的选择性,而且必须具有较好的原子经济性。原料物质中的原子不需要任何附加物质(有时可有催化剂)即可百分之百地转化成预期产物。分子的重排反应、烯烃的加成反应、烯烃的双聚和低聚反应、苯与烯烃的烷基化反应等均为100%的原子经济性反应。开发新型高原子经济性反应和化学工艺是绿色化学研究中的一个非常重要的方面。

六、化学实验的误差及数据处理

1. 有效数字

分析工作中实际能测量到的数字称为有效数字。任何测量数据,其数字位数必须与所用测量仪器及方法的精确度相当,不应任意增加或减少。在有效数字中只有一位不定值,例如一滴定管的读数为32.47,百分位上的7是不准确的或可疑的,称为可疑数字,因为刻度只刻到十分位,百分位上的数字为估计值。而其前边各位所代表的数量,均为准确知道的,称为可靠数字。关于数字0,它可以是有效数字,也可以不是有效数字。“0”在数字之前起定位作用,不属于有效数字;在数字之间或之后属于有效数字。不是测量所得的自然数视为无限多位的有效数字。

如:0.001435为四位有效数字,10.05、1.2010分别为四位和五位有效数字。幂指数不论数字大小,均不属于有效数字,如 6.02×10^{23} 为三位有效数字。对数值(pH、pOH、pM、pK_a、pK_b、lgK_f等)有效数字的位数取决于小数部分的位数,如pH=4.75为两位有效数字,pK_a=12.068为三位有效数字。

在计算过程中有效数字的适当保留也很重要。下列规则是一些常用的基本法则。

① 记录测量数值时,只保留一位可疑数字。

② 当有效数字位数确定后,其余数字应一律舍弃。舍弃办法:采取“四舍六入五留双”的规则,即当尾数 ≤ 4 时舍弃,尾数 ≥ 6 时进位,当尾数=5时,如果前一位为奇数,则进位,如前一位为偶数,则舍弃。例如,27.0249取四位有效数字时,结果为27.02,取五位

有效数字时, 结果为 27.025。又例如 7.1035 和 7.1025 取四位有效数字时, 则分别为 7.104 与 7.102。

③ 几个数据相加或相减时, 它们的和或差的有效数字的保留, 应该以小数点后位数最少 (即绝对误差最大) 的数字为准。例如,

$$0.0121 + 25.64 + 1.05782 = 0.01 + 25.64 + 1.06 = 26.71$$

④ 在乘除法中, 有效数字的保留, 应该以有效数字位数最少 (即相对误差最大) 的为准。例如,

$$0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = 0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$$

⑤ 在对数计算中, 所取对数的位数应与真数的有效数字位数相等。

⑥ 在所有计算式中的常数如 $\sqrt{2}$ 、 $1/2$ 、 π 等非测量所得的数据可以视为有无限多位有效数字。其他如相对原子质量等基本数量, 如需要的有效数字位数少于公布的数值, 可以根据需要保留。

⑦ 误差和偏差一般只取一位有效数字, 最多取两位有效数字。

2. 准确度和精密性

(1) 准确度与误差 测定值与真实值之间的接近程度称为准确度, 可用误差表示, 误差越小, 准确度越高。误差又分为绝对误差和相对误差。

① 绝对误差 实验测得的数值 x 与真实值 T 之间的差值称为绝对误差 E 。即:

$$E = x - T \quad (1-1)$$

② 相对误差 相对误差是指绝对误差占真实值的百分比。即:

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\% \quad (1-2)$$

对多次测定结果则采用平均绝对误差和平均相对误差, 平均绝对误差即为测定结果平均值与真实值之差, 平均绝对误差占真实值的百分比即为平均相对误差。

$$\bar{E} = \bar{x} - T \quad (1-3)$$

$$\bar{E}_r = \frac{\bar{E}}{T} \times 100\% \quad (1-4)$$

(2) 精密度与偏差 对同一样品多次平行测定结果之间的符合程度称为精密度, 用偏差表示。偏差越小, 说明测定结果精密度越高。偏差有多种表示方法。

① 绝对偏差和相对偏差 由于真实值往往不知道, 因而只能用多次分析结果的平均值代表分析结果 (即以平均值为“标准”), 这样计算出来的误差称为偏差。偏差也分为绝对偏差及相对偏差。

绝对偏差是指某一次测量值与平均值的差异。即:

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

相对偏差是指某一次测量的绝对偏差占平均值的百分比。即:

$$d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-6)$$

② 平均偏差 为表示多次测量的总体偏离程度, 可以用平均偏差 ($\bar{d}$), 它是指各次偏差的绝对值的平均值。

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (1-7)$$

平均偏差没有正负号。平均偏差占平均值的百分数叫相对平均偏差 ($\bar{d}_r$)。即：

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-8)$$

③ 标准偏差和相对标准偏差 在分析工作中，标准偏差是表示精密度较好的方法。当测定次数有限时 ($n < 20$)，标准偏差常用式(1-9)表示：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}} \quad (1-9)$$

用标准偏差表示精密度比平均偏差好，能更清楚地说明数据的分散程度。

相对标准偏差也称为变异系数，是标准偏差占平均值的百分比。

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-10)$$

(3) 提高分析结果准确度的方法 准确度与精密度有着密切的关系。准确度表示测量的准确性，精密度表示测量的重现性。在评价分析结果时，只有精密度和准确度都好的方法才可取。在同一条件下，对样品多次平行测定中，精密度高只表明偶然误差小，不能排除系统误差存在的可能性，即精密度高，准确度不一定高。只有在消除或减免系统误差的前提下，才能以精密度的高低来衡量准确度的高低。如精密度差，实验的重现性低，则该实验方法是不可信的，也就谈不上准确度高。

为了获得准确的分析结果，必须减少分析过程中的误差。

① 选择适当的分析方法 不同的分析方法有不同的准确度和灵敏度。对常量成分（含量在1%以上）的测定，可用灵敏度不太高但准确度高（相对误差小于0.2%）的重量分析法或滴定分析法；对微量成分（含量在0.01%~1%之间）或痕量组分（含量在0.01%以下）的测定，则应选用灵敏度较高的仪器分析法。如常用的分光光度法检测下限可达 $10^{-4}\%$ ~ $10^{-5}\%$ ，但分光光度法分析结果的相对误差一般在2%~5%，准确度不高。因此，必须根据所要分析的样品情况及对分析结果的要求，选择适当的分析方法。

② 减少测量误差 为了提高分析结果的准确度，必须尽量减小各测量步骤的误差。如滴定管的读数有 $\pm 0.01\text{mL}$ 误差，一次滴定必须读两次数据，可能造成的最大误差是 $\pm 0.02\text{mL}$ 。为使滴定的相对误差小于0.1%，消耗滴定液的体积必须在20mL以上。又如用分析天平称量，称量误差为 $\pm 0.0001\text{g}$ ，每称量一个样品必须进行两次称量，可能造成的最大误差是 $\pm 0.0002\text{g}$ ，为使称量的相对误差小于0.1%，每一个样品必须称取0.2g以上。

③ 减少偶然误差 在消除或减小系统误差的前提下，通过增加平行测定的次数，可以减小偶然误差。一般要求平行测定3~5次，取算术平均值，便可以得到较准确的分析结果。

④ 消除系统误差 检验和消除系统误差对提高准确度非常重要，主要方法有以下一些。

a. 对照试验 对照试验是检查系统误差的有效方法。对照试验分标准样品对照试验和标准方法对照试验等。

标准样品对照试验是用已知准确含量的标准样品（或纯物质配成的合成试样）与待测样品按同样的方法进行平行测定，找出校正系数以消除系统误差。

标准方法对照试验是用可靠的分析方法与被检验的分析方法，对同一试样进行分析对照。若测定结果相同，则说明被检验的方法可靠，无系统误差。

许多分析部门为了解分析人员之间是否存在系统误差和其他方面的问题，常将一部分样