



高职高专“十一·五”规划教材



HUAXUE JIANYAN ZHONGJIGONG SHIXUN

化学检验中级工实训

◎ 孙彩兰 主编



化学工业出版社

高职高专“十一五”规划教材

化学检验中级工实训

孙彩兰 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是依据国家劳动和社会保障部颁发的《化学检验工国家职业标准》和职业技能鉴定规范的要求编写的,依据高等职业院校工种考级考核原则,为职业院校工种考核综合技能训练提供服务。针对高职院校中级工考级考核技能训练需要,主要介绍化学检验必备知识、化学检验安全技术、化学检验基本技能总汇、生活用品质量检验技术、化工建筑材料质量检验技术、煤炭燃料质量检验技术、食品农用产品检验技术,附录中附有各类产品质量标准,还为学生、教师及化学检验工作者提供部分化学检验中级工理论试题。同时本教材还介绍了初级工考级考核训练和指导相关知识。

本书内容简明扼要,实用性强。本书可作为高职高专工业分析与检验专业的教材,也可作为各行业从事仪器分析人员的操作技能培训教材和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学检验中级工实训/孙彩兰主编. —北京:化学工业出版社, 2007. 10

高职高专“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-01262-3

I. 化… II. 孙… III. 化工产品-检验-高等学校: 技术学院-教材 IV. TQ075

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 154307 号

责任编辑:冯国庆 窦 臻

装帧设计:潘 峰

责任校对:郑 捷

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:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张15 字数396千字 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:24.00 元

版权所有 违者必究

前 言

高等职业技术教育发展日新月异,对高职教材提出了新的要求。高等职业教育的主要任务是培养高技能人才,依据此定位,根据高职高专化工分析类专业实践教学计划基本要求,结合教学实际,编写了这本教材。本教材力求做到反映高职教育特点,突出实用性和实践性,有利于学生综合能力和创新能力的培养。

工种考级训练是每个职业技术学院学生毕业前必须完成的实践技能训练课程。化学检验是职业技术学院化工分析、工业分析工种考级考核的内容,它分为初级工、中级工和高级工。按照要求,高职院校学生毕业前要通过化学检验中级工考级考核,取得当地职业技术鉴定中心颁发的化学检验中级工证书。

本教材结合化工分析类相关专业实践教学的特点,从化学检验必备基本知识、基本技能训练总汇、化学检验安全技术等进行阐述,在内容选择上突出反映现代工业发展,体现其“创新性、实用性、综合性和先进性”,紧密联系生产、生活实际,编写了有关化工产品、生活用品、石油化工产品、食品等方面的化学检验内容;为使学生明确分析检测质量保证的重要性,培养学生产品质量意识,本教材在书后附录中附有各类产品的国家质量标准、行业标准。为更好地适应工种考级考核的需要,笔者还收集了广大化学分析工作者多年来辛苦编写的化学检验工种考级考核试题,使高职院校学生方便复习或自我测试。本教材带“*”号的部分为初级工应掌握的内容。

本教材适用于高职高专化工分析类相关专业教学,也可用于工厂和企业的培训教材、自学教材及技能鉴定的培训教材,还可作为从事化学工业、环境监测、石油石化生产、化工分析类的技术人员及管理人士的参考书,各培训部门可根据所培训人员的不同酌情选用部分或全部内容。

本教材在编写过程中得到了抚顺市劳动技术监督局、有关厂家企业的大力支持,在此表示谢意。也感谢化学工业出版社的大力支持。

由于编者水平有限,书中不妥之处请广大读者批评指正。

编 者

2007 年 10 月

目 录

绪论	1
第一章 化学检验必备基础知识	3
* 第一节 化学试剂知识	3
一、化学试剂和标准物质	3
二、化学试剂变质原因	4
三、防止与缓解化学试剂变质的方法和措施	6
第二节 常用干燥剂和冷却剂	7
一、干燥技术和干燥剂	7
二、冷却剂	9
第三节 常用器皿基本知识	11
一、玻璃仪器性质和化学成分	11
二、玻璃容量器皿的校正	12
三、其他非玻璃器皿	14
第四节 常规实验设备使用及其维护	16
一、加热设备	16
* 二、分离设备	19
三、电动设备	20
四、清洗设备	21
第五节 化学检验常规检验仪器使用及其维护维修	21
* 一、天平原理、使用和常见故障处理及维护	21
二、旋光仪的使用和常见故障处理及维护	26
* 三、实验室常见小故障的处理	28
思考题	30
第二章 化学检验安全技术	31
* 第一节 化验室安全概论	31
一、实验室安全守则	31
二、实验室防火防爆知识	31
三、安全用电常识	34
第二节 化学品毒性预防及外伤急救处理	35
* 一、化学品毒性	35
* 二、化学药品中毒途径	36
三、常见化学毒物的急性致毒作用与救治方法	38
四、常见外伤急救方法	40
五、实验室急救药箱的配备	42
第三节 实验室三废处理及试剂回收	42

一、废气处理	42
二、废液处理	43
三、废渣处理	44
四、试剂回收	45
第四节 气体钢瓶常用标记和使用知识	46
一、气体钢瓶的结构	46
二、气体钢瓶的种类和标记	47
三、气体钢瓶的维护	48
四、气体钢瓶的运输、使用和存放	49
思考题	49
第三章 化学检验基本技能	51
第一节 试样的采取与制备	51
* 一、试样采取	51
二、试样的分解	53
三、试样的管理和保存	58
* 第二节 化学分析基本技能	61
一、滴定分析基本操作	62
二、重量分析基本操作	67
三、化学分析基本操作训练项目示例	70
第三节 有机分析基本技能	74
一、仪器组装基本原则	74
* 二、有机化学实验常用装置	75
* 三、常用玻璃器皿的洗涤和干燥	75
四、有机分析常用技术	78
五、有机分析基本操作训练项目示例	82
第四节 仪器分析基本技能	86
* 一、分光光度计定量分析基本技能	86
* 二、酸度计分析检验基本技能	90
三、紫外可见分光光度计	91
四、原子吸收分光光度计分析基本技能	97
五、仪器分析基本操作训练示例	101
第五节 数据处理基本技能	105
一、测试数据记录	105
二、数据处理	106
思考题	109
第四章 生活用品检验技术	111
第一节 纺织品品质检验技术	111
一、纺织品质量标准	111
二、纺织品质量检测技术	111
第二节 化妆品质量检验技术	119
一、化妆品质量标准	119

二、化妆品理化指标检测技术	120
三、化妆品卫生化学检验技术	122
第三节 食具容器质量检验技术	128
一、食具容器质量标准	128
二、陶瓷制食具容器质量检测技术	129
三、铝制食具容器质量检测技术	131
思考题	133
第五章 化工建筑材料检验技术	134
第一节 化学试剂检验技术	134
一、化学试剂物理常数检验技术	134
* 二、化学试剂常规项目检验技术	136
三、化学试剂中杂质限量测定	137
第二节 建筑产品质量检验技术	139
* 一、水泥产品质量检验技术	139
* 二、涂料常规质量检验技术	143
三、涂料有害成分检验技术	145
第三节 橡胶质量检验技术	149
一、天然橡胶质量检验技术	150
二、通用型橡胶质量检验技术	152
三、特种专用型橡胶检验技术	156
思考题	158
第六章 能源燃料检验技术	159
第一节 煤炭检验技术	159
一、煤炭检验基础知识	159
二、煤炭质量检验技术	162
第二节 石油产品质量检验技术	170
一、石油产品质量检验基础知识	170
二、油品基本理化性质测定	170
三、油品性能质量检验技术	173
思考题	181
第七章 食品及农产品检验技术	182
第一节 食品一般成分检验	182
一、水分的测定	182
* 二、灰分的测定	187
三、碳水化合物的测定	190
第二节 食用农产品检验技术	195
一、粮食检验技术	195
二、食用油料和油脂检验技术	197
三、果蔬饮料检验技术	201
第三节 禽畜产品检验技术	205

一、肉及肉制品检验技术	205
二、奶及奶制品检验技术	210
思考题	212
附录	213
附录一 纺织品质量标准	213
附录二 润肤乳液质量标准	213
附录三 唇膏技术指标	214
附录四 洗发液(香波)质量标准	214
附录五 染发剂质量标准	215
附录六 陶瓷制食具容器质量标准	215
附录七 铝制食具容器卫生标准	216
附录八 无烟煤分类表(一)	216
附录九 烟煤的分类表(二)	216
附录十 无烟煤分类表(三)	217
附录十一 航空汽油质量标准 [GB/T 1787—79(88)]	217
附录十二 车用无铅汽油质量标准 (GB 17930—1999)	218
附录十三 车用柴油质量标准	219
附录十四 液化石油气标准 (GB 11174—1997)	219
附录十五 化学检验中级工实训理论试题	220
附录十六 化学检验中级工实训理论试题参考答案	228
参考文献	230
注:带*号者为初级工应掌握内容。	

绪 论

工种考级考核是每个职业技术学院学生毕业前必须完成的实践技能训练课程,化学检验是职业技术学院化工分析、工业分析工种考级考核的工种,它分为初级工、中级工和高级工;高职院校学生毕业前要通过化学检验中级工考级考核,取得当地职业技术鉴定中心颁发的化学检验中级工证书。

为了使工业分析检验类专业的学生在学习了分析检验基本理论以后,更加深入了解分析检验基本过程,贴近工种考级考核现场实际操作,锻炼学生分析和解决问题的能力,顺利完成工种考级考核,为未来就业或后续学习提供良好的感性认识,使教师有目的地进行考级训练,特编写化学检验中级工实训教材。

一、实训目的

检验就是通过观察和判断,适当时结合测量、试验所进行的符合性评价。对产品而言,是指根据产品标准或检验规程对原材料、中间产品、成品进行观察,适当时进行测量或试验,并把所得到的特性值和规定值作比较,判定出各个物品或成批产品合格与不合格的技术性检查活动。化学检验考工考级训练是分析化学应用于化工产品检验而形成的一门实验课程,是分析化学应用的一个分支,也是用抽样的检查方式对化工产品进行化学分析检验。

① 通过对化学检验技术完整过程操作训练,形成良好的思维习惯;培养实验能力、与他人合作沟通能力。

② 理论联系实际,用学到的理论知识去分析实训过程中遇到问题,使理论知识得到充实、认证、巩固、深化,既体会到学习书本知识的必要性,又能提高解决实践中问题的能力。

③ 能正确处理实验数据,书写实验实训论文,具备一定的实验室管理知识,为职业鉴定、未来就业、后续学习奠定良好基础。

④ 获得一次综合能力的训练和培养。在整个实训过程中,充分发挥学生主动性、积极性,在实训中细心观察、虚心请教、积极思考、多方了解、大胆提出自己的设想,提高发现问题、分析问题、解决问题的能力,可缩短毕业后进入工作岗位的适应期。

二、化学检验中级工实训的内容和训练方法

化学检验中级工实训介绍了实验室的基本知识及安全管理;化工分析基本技能训练项目知识、化工分析检测的基本技能技巧。书后附有化学检验初级工、中级工化学检验理论试题,供学生选用。在附录中附有产品质量标准,旨在使学生树立经济观念,在训练中能够全面运用所学知识和技能,不仅完成全分析任务,还能够亲自实现权威鉴定训练机会,坚持实事求是、坚持尊重科学、坚持质量是企业生命的信念。在训练中不仅熟练掌握基本技能,包括化学分析基本技能、有机分析基本技能和仪器分析基本技能,还要能够依据产品组成对其主要成分及重要的杂质成分作出检验。训练过程中可以分基本技能阶段、综合检验阶段两部分分阶段进行,也可以连续进行,内容可供不同要求选用。

三、实训地点选择

选择合适的化学检验中级工实训地点是保证实训质量的前提,实训地点可以是化学化工实验室,也可以是科研机构,还可以是工厂企业。一个合适的化工分析检测实训地点应具备以下条件。

- ① 化工化学知识涉及面较为广泛。
- ② 化工分析仪器设备较为先进，工作环境较好。
- ③ 技术力量强，员工素质好，先进企业管理，企业领导对实训重视，技术人员对实训环节熟悉，要求明确。

④ 技术资料齐全。

⑤ 交通便利或能够解决交通问题。

⑥ 生活安排方便。

四、实训时间安排

通常讲实训时间安排在第四学期或第五学期，集中 1~2 周时间进行。训练一经结束，最好同当地职业技能鉴定机构联系，进行初级工、中级工考级考核。

五、实训成绩评定

建立一套科学、合理的实训考核体系和考核标准是化学检验中级工实训顺利实施和提高质量的重要保障，它可以作为对学生实训表现进行客观、公正评价的依据，同时也对学生约束和激励自己顺利完成实验起到积极的导向作用。制定实训考核体系和考核标准不同于理论课程及考核，还需要具有可操作性，方便、可行。针对实训，制订了专门的考核体系和标准。

实训成绩由三方面组成。

① 化学检验理论内容考核。由教师从当地劳动部或职业技能鉴定中心抽取部分理论试题，对学生考核，占总成绩的 20%。

② 实训过程中实验成绩。实验考核不同于理论课考试，需要在时间和空间上多因素考核，才能相对准确地评判学生完成实验的客观情况。对实验的各个环节进行了认真分析，在分清引导什么和避免什么的基础上，形成实验考核体系和考核标准，见下表。实验成绩占总成绩的 50%。

表 综合实验考核体系及考核标准

专业：	班级：	姓名：	实训题目：	实验成绩：		
考核项目及分值	考 核 点 及 分 值					分值小计
实验操作(10)	实验准备充分 2	仪器安装正确 2	实验动作规范 2	无违反操作规程记录 2	仪器损坏记录 2	
实验记录(10)	正规实验记录本 2	记录数据真实 2	仪器使用有记录 2	实验现象记录完整 2	实验记录是否完整 2	
实验作风(10)	实验服装符合要求 2	用过试剂仪器及时归位 2	不做与实验无关事情 2	实验台整洁干净 2	有节俭意识 2	
合作组织管理(10)	能和同组人共同完成任务 2	有集体和公益概念 2	能够预防不安全操作 2	尊重服从老师指导和安排 2	能与他人沟通协调 2	

③ 综合实训答辩成绩。通过组织实训答辩，考核学生对实训项目掌握情况、回答情况给出成绩。占总成绩的 30%。

最终成绩的评定，根据以上三方面综合完成，其中任何一项不及格，其实训成绩视为不及格，在三方面都及格情况下给出实训总成绩。

第一章 化学检验必备基础知识

基本技能要求及考核要点:

1. 掌握化学试剂的分类,了解化学试剂变质原因,能够提出合理的方法解决试剂变质的问题。
2. 能正确识别、选用玻璃仪器和其他用品,并能按有关规程对玻璃量器进行容量校正,了解化学检验常用的干燥剂和冷却剂选择和使用方法。
3. 熟练掌握化学检验常规仪器使用和维护技能,能独立解决检验期间出现的问题。掌握仪器设备工作原理、结构,排除常规仪器设备的简单故障。

* 第一节 化学试剂知识

化学试剂广义指为实现某一化学反应而使用的化学药品,狭义指化学检验分析中为测定物质组成而使用的纯粹化学药品,它是现代科学研究和产品检验的重要物质。对于化学检验工作者,了解化学试剂组成、用途、性质和选用等方面的知识,都是非常重要的。

一、化学试剂和标准物质

1. 化学试剂

化学试剂是科学研究和分析测试所用的具有一定纯度的化学药品,广义指实现化学反应所用的化学药品,狭义指化学分析中为确定物质的化学成分、组成含量以及化学结构所用的纯化学药品。化学试剂的门类可依据学科和使用目的划分,较有影响的划分方法有德国伊默克公司和美国西格玛化学公司的目录。化学试剂的种类很多,世界各国对化学试剂的分类和级别的标准不尽一致,各国都有自己的国家标准或其他标准(部颁标准、行业标准等)。我国化学试剂的产品标准有国家标准(GB)、原化工部标准(HG)及企业标准(QB)。目前,部级标准已归纳为行业标准(ZB)。我国生产的化学试剂(通用试剂)的等级标准,按照药品中杂质含量的多少,基本上可分为四级,级别的代表符号、规格标志及适用范围如表 1-1 所示。

表 1-1 化学试剂等级对照表

规格等级	名称	符号	标签颜色	适用范围
一级品	优级纯保证试剂	G. R.	绿色	适用于精密的分析工作和科学研究
二级品	分析纯分析试剂	A. R.	红色	适用于一般的分析和科学研究
三级品	化学纯	C. P.	蓝色	适用于一般化学实验
四级品	实验试剂医用	L. R.	棕色或其他颜色	纯度较低,适用于做实验辅助剂
	生物试剂	B. R. 或 C. R.	黄色或其他颜色	

此外,还有特殊规格试剂。

① 光谱纯试剂(符号 S. P.) 光谱法测不出杂质含量,主要用于光谱分析中的基准物质。

② 基准试剂 纯度相当于或高于保证试剂,可作基准物和直接配制标准溶液。

③ 色谱纯试剂 在最高灵敏度下(10^{-10} g)无杂质峰为标准。

2. 标准物质

为了保证分析测试结果的准确性,并具有可比性和一致性,常常需要一种用于校准仪器、标定溶液浓度和评价分析方法的物质,这种物质就是标准物质。标准物质要求材质均匀,性能稳定,批量生产,准确定值,有标准物质证书。

我国将标准物质分为一级与二级。一级标准物质符合如下条件:①用绝对测量法或两种以上不同原理的准确可靠的方法定值,在只有一种定值方法的情况下用多个实验室以同种准确可靠的方法定值;②准确度具有国内最高水平,均匀性在准确度范围之内;③稳定性在一年以上,或达到国际上同类标准物质的先进水平;④包装形式符合标准物质技术规范的要求。二级标准物质符合如下条件:①用与一级标准物质进行比较测量的方法或一级标准物质的定值方法定值;②准确度和均匀性未达到一级标准物质的水平,但能满足一般测量的需要;③稳定性在半年以上,或能满足实际测量的需要;④包装形式符合标准物质技术规范的要求;⑤标准物质的编号。

一级标准物质的编号是以标准物质代号“GBW”冠于编号前部,编号的前两位数是标准物质的大类号,第三位数是标准物质的小类号,最后两位是顺序号,生产批号用英文小写字母表示,排于标准物质编号的最后一位。二级标准物质的编号是以二级标准物质代号“GBW”冠于编号前部,编号的前两位数是标准物质的大类号,后四位数为顺序号,生产批号用英文小写字母表示,排于编号的最后一位。

我国参照国际上常用的分类方法将标准物质分为13类,见表1-2。

表1-2 国际上常用的分类方法

序号	类别	一级标准物质数	二级标准物质数	序号	类别	一级标准物质数	二级标准物质数
1	钢铁	258	142	8	环境	146	537
2	有色金属	165	11	9	临床化学与药品	40	24
3	有色金属	165	11	10	食品	9	11
4	核材料	135	11	11	煤炭、石油	26	18
5	高分子材料	2	3	12	工程	8	20
6	化工产品	31	369	13	物理	75	208
7	地质	238	66				

二、化学试剂变质原因

化学试剂在贮存过程中是否会发生变质,取决于内外两个方面的因素,内因是试剂本身化学结构所决定的理化性质;外因则是试剂所处的环境条件。要做到合理保管,一要了解试剂结构与性质间关系,二要创造适应试剂贮存的外部环境。

环境主要是指贮存的温度、光照和介质。介质一般是指空气和混有的杂质:贮存室里除空气中含有的氧、二氧化碳和水蒸气外,还往往含有存放的各种挥发性试剂扩散到空气中的蒸气,常见的有氯化氢、硝酸、硫化氢、二氧化硫、溴、碘、乙烯、甲醛等蒸气;另外还有漂混在空气中的尘埃,其中有无机物也有有机物及各种微生物。化学试剂在一定的温度、光照、介质条件下会逐渐变化以致变质,该过程有物理变化,也有化学变化。前者使化学试剂产生损耗,后者则能使试剂完全变质失效。

引发和促使化学试剂发生变化的原因,大致可归纳如下。

(1) 挥发 挥发是挥发性试剂造成试剂损耗、浓度改变、规格下降的最常见的原因。挥发性试剂的一般特点是:分子量较小、沸点较低。常见的无机试剂有:浓盐酸、浓硝酸、发烟硫

酸等,有机试剂则有碳原子数较少的液态物质,如:甲醇、乙醇、石油醚、汽油等。

(2) 升华 具有升华性质的一类试剂一般是升华热较少的分子晶体。实验室里一般有室温下升华的试剂(如碘、萘等)和受热条件下升华的试剂(如硫与氯化汞)两种。这类试剂的升华主要造成损耗和污染空气。

(3) 潮解和稀释 能发生潮解的化学试剂为数不多,它们大部分是易溶性化合物。一般阴离子半径远小于阳离子半径,也有阴阳离子半径相近而阳离子所带电荷较多,此类试剂吸收水分在表面形成饱和溶液后。若产生的水蒸气气压小于空气中的水蒸气分压,潮解将继续进行,直至全部形成溶液,如氢氧化钠、碱石灰等;有机物中易潮的有醋酸钠、醋酸锌等。

稀释是指试剂溶液吸收空气中的水分导致浓度下降变稀的现象。发生原因与潮解一样,是外界水蒸气分压大于试剂的水蒸气分压所致,易发生稀释现象的常见试剂有浓硫酸、正磷酸、乙二醇等。

(4) 风化 风化的原因和潮解相反,是结晶水合物的水蒸气分压高于空气中水蒸气分压的缘故,空气越干燥,风化速度越快,实验室中常见的易风化剂有: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等。发生风化虽未波及试剂的化学性质,但使试剂外观改变,质量减少。

(5) 浓缩和析晶 浓缩和析晶产生的原因是在环境干燥的条件下,试剂溶液的水蒸气压高于外界空气中水蒸气压,造成溶液水分的蒸发而浓缩、析晶,各种固体溶质的试剂一般均有此类现象,特别是一些浓度较大的溶液,浓缩和析晶虽对瓶中试剂性质影响不大,但也会改变其浓度、规格和外观。对某些溶点较低的有机物,在外界温度下降较大的情况下,也会发生析晶现象,比较明显的例子是冰醋酸。

(6) 水解 容易水解的盐类试剂大都具有共价键,凡是强酸和弱碱以及弱酸和弱碱所生成的盐,遇水都会发生不同程度的水解。实验室中一些金属元素的卤化物很容易水解,如: TiCl_4 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 SnCl_2 等,它们是带电荷高、半径小的阳离子化合物或是非惰气型的阳离子化合物。此类试剂可因易吸水水解而变质,易水解的有机物是含有酰基的化合物,如:酯、酰卤等物质。

(7) 分解 分解反应也是引发剂和促进剂损耗和变质的原因,试剂的分解速度通常和环境温度密切相关,温度高分解速度加快,通常易分解的二元化合物其化学键键能较低。键能越低,越易分解,例如:碘化合物就比氧化物更易分解。有的分解反应还和试剂的含水量有关,如硫酸氢铵,含水量越大,温度越高,分解速度也越快。而含氧酸盐,如:硝酸盐、高锰酸盐则要在受热时才发生分解。

(8) 氧化和还原 通常易被氧化的是标准电极电位低,具有还原性的试剂,它的名称中常常带有“低”或“亚”字。还有部分活泼金属和非金属单质,过氧化物及某些有机试剂,常见的有硫酸亚铁、硫酸亚铁铵、亚硫酸、无水亚硫酸钠、无水亚硫酸钠、无水亚硫酸钾;钙粉、锌粉、还原铁粉、乙醛等。还原性越强的试剂越易因氧化而变质。其氧化的原因是空气中的氧和具有氧化性的杂质所致。标准电极电位较高的试剂,在以固态形式存在时,通常在空气中比较稳定,如:高锰酸钾、重铬酸钾等。但以溶液存在时就易和空气中的一些还原性杂质,如 KMnO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 等溶液遇 H_2S 、 SO_3 等作用而变质。

(9) 非氧化-还原反应 有些试剂的变质并非一定要引起元素价态的变化,即发生非氧化-还原反应也能使其失效。实验室中最常见的实例,如生石灰因吸收水分变成熟石灰,进一步吸收二氧化碳而失效;氢氧化钠和氢氧化钾固体也因吸收二氧化碳而带有杂质,若长期暴露在空气中则完全转化成碳酸盐;此外氧化镁、氧化钡、氢氧化钡也应防止它们和空气中二氧化碳反应。

(10) 聚合和缩合 分子结构中含有不饱和双键或叁键的有机物质容易发生聚合,如甲醛溶液常会聚合生成白色的三聚甲醛,氰化钾试剂也易聚合,电荷高、半径小的中心离子形成的含氧酸盐溶液则能因缩合而析出多酸盐沉淀,如钼酸铵溶液能缩合析出四钼酸铵沉淀,三聚甲醛经加热处理尚可重新释放出甲醛气体,但有些试剂,一旦发生聚合或缩合反应,往往是不可逆的,从而造成变质失效。

(11) 光化学反应 光作为一种能量也能使某些试剂反应而变质,光能引发分解反应导致银盐分解就是实例。光也能引发氧化反应,如苯甲醛在光照下易被空气氧化成苯甲酸,苯胺则能从无色变成棕色。此外,碘化汞、邻苯、酚、氯仿、硫酸汞、亚铁氰化钾等也易发生光化学反应。

(12) 霉变 所谓霉变则指在化学试剂中霉菌滋生繁殖的现象。在空气中尘埃里含有无数菌类微生物,在一定温度条件下就能繁衍。实验室中的碳水化合物,酯类、蛋白质类试剂,含有氮、硫、磷的有机试剂正是菌类繁衍的良好营养物质和温床。上述试剂只要密闭不严与空气有所接触皆可发生霉变。

化学试剂因上述原因发生各种变化,通常借助颜色、形态、气味、数量增减可察觉,而有的变化则需用实验方法方判别,如无水酒精是否已含有水分,只能用专门的试剂标准和检验方法加以测定才能确定。因此,科学贮存各类试剂乃是一种用心细致的工作,其中大有学问和文章可作。

三、防止与缓解化学试剂变质的方法和措施

为了保证化学教学、科研和化工生产的正常开展,降低试剂损耗,缓解试剂的变质,通常可采取以下方法与措施。

(1) 密封 这是最普遍通用的方法。试剂瓶的材料和密封程度应根据试剂性质而定,如强腐蚀的“三酸”和液溴,可用带磨口玻璃的试剂瓶,或是有塑料衬垫的螺旋盖的玻璃瓶,氢氟酸则应密封贮藏在银制或塑料制容器内等。

密封适用于易挥发、升华、潮解、稀释、风化、水解和氧化还原、霉变的所有化学试剂对于极易分解产生气体的试剂,一般不完全密封,要适当留有余地。否则可能使容器破裂。除了一般密封外,可再加蜡封,或用自制硝罗酊封口,如三氯化铝、五氧化二磷等。

(2) 隔离 能和空气、水作用的试剂,如很活泼的金属和非金属应隔离存放在对试剂相对而言稳定的液体或惰气之中。钾、钠、钙浸没在机油中;黄磷则浸没在水中贮放,这种隔离方法也称液封法,前者叫油封,后者叫水封。水封存也可使某些容易挥发的试剂减少损耗,如在装有液态溴、二硫化碳的试剂中加一薄层水,就能大大减少挥发损失和空气污染。

实验室中无机、有机试剂种类繁多,性质各异,应注意合理分类存放。有机物、无机物分开,普通药品和危险药品分开,氧化剂和易燃物、还原剂分解、易挥发性酸和碱分开,做到这几个分开,一可避免药品间的不良影响,二则即使有意外事故发生,也能免除药品的相互作用而产生更大的隐患。

(3) 避光 通常采用遮光性能较好的深棕色试剂瓶。将试剂放在暗处或遮光的专用试剂柜中;也可用照相纸的黑色厚纸包裹试剂瓶,如维硝酸、碘化钾、碘化钠、氯化汞的存就是如此。

(4) 低温 普通挥发性试剂常放置在阴冷处,如浓硝酸、浓盐酸、氨水等。某些特殊的生化试剂则要贮放在水箱或冰箱之中,如酶试剂等。

(5) 通风 尽管装化学试剂的容器一般都处于密封状态,但也难免有跑、冒、漏、泄发生。在夏季高温天气,更易形成爆炸性混合气体。因此,藏室必须通风良好,应安装专用排风扇,并经常开启,使空气流通。

(6) 适时 这是根据某试剂的特性,特别是一些极易变质失效的试剂应采取适当措施,应做到适时配制、适时使用和及时处理。如极易氧化的氢硫酸溶液,氯水、溴水、碘水最好适时制备及时使用;做银镜反应的2%的硝酸银溶液、氨水、乙醛溶液配好后,应及时使用才不致影响效果;硫酸亚铁溶液配好后应加些还原铁粉才能使其被氧化。淀粉、蔗糖、蛋白质的溶液在使用后应及时清洗试剂瓶,以防霉变。上述诸种试剂在配制时除应注意适时外,配制数量也应根据需要而定,免过剩造成浪费。

第二节 常用干燥剂和冷却剂

一、干燥技术和干燥剂

干燥是指除去附在固体或混杂在液体或气体中的少量水分,也包括了除去少量溶剂。干燥的类型可分为物理方法和化学方法两种。如分馏、分子筛脱水等属于物理方法,而化学方法则是使用干燥剂,使其与水作用形成水合物或和水起化学反应,从而除去试剂样品中的水分。实验室中较常用的是化学方法。

(一) 液态有机化合物的干燥

1. 干燥剂的选择

干燥剂的种类很多,最常用的干燥剂是无水盐类,另外还有活泼金属,如金属钠等,使用时应注意选择。首先必须保证干燥剂不与被干燥的有机化合物发生化学反应,也不溶于有机化合物之中。其次还要考虑到干燥剂的干燥效能和吸水容量。所谓干燥效能是指达到平衡时物质被干燥的程度,干燥效能和干燥剂的水蒸气压有关,蒸气压越小的,干燥效能越好。吸水容量是指单位质量干燥剂吸水量的多少。例如,1g Na_2SO_4 最多能吸收1.27g水,其吸水容量为1.27。而 CaCl_2 的吸水容量是0.97,比 Na_2SO_4 小,但其干燥效能却比 Na_2SO_4 强得多,因此选择干燥剂时应同时考虑干燥效能和吸水容量两个因素。常用液态有机物的干燥剂见表1-3。

表 1-3 各类液态有机物的常用干燥剂

液态有机物	适用的干燥剂	液态有机物	适用的干燥剂
醚类、烷烃、芳烃	CaCl_2 、 Na 、 P_2O_5	酯类	MgSO_4 、 Na_2SO_4
醇类	K_2CO_3 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 CaO	卤代烃	MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2CO_3
醛类	MgSO_4 、 Na_2SO_4	有机碱类(胺类)	NaOH 、 KOH
酸类	MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2CO_3		

2. 干燥操作

液态有机物的干燥操作一般在干燥的三角烧瓶中进行。按照条件选定适量的干燥剂(一般每毫升液体约需0.5~1g干燥剂)投入液体中,塞紧(用金属钠干燥时例外,此时塞中应插入一根无水氯化钙管,使氢气放空而水汽不致进入),振荡片刻,静置,使所有的水分全被吸去。然后过滤,进行蒸馏精制。为了达到较好的干燥效果,使用干燥剂前应尽量将有机物中的水层分离干净,必要时先使用吸水容量大的干燥剂,过滤后再用干燥效能强的干燥剂。若出现干燥剂附着器壁或相互黏结时,则说明干燥剂用量不够,应再添加干燥剂。干燥后的液体应该是澄清的,而干燥前的液体多呈浑浊状,由浑浊变为澄清可作为判断干燥的简单标志。

(二) 固体化合物的干燥

可采用蒸发和吸附的方法来干燥,蒸发可采用自然晾干、加热干燥和减压干燥。吸附的方法是使用装有各种类型干燥剂的干燥器进行干燥。

1. 自然干燥

这是最经济、方便的方法。应注意被干燥的固体应该是稳定、不分解、不吸潮。干燥时要将被干燥的固体放在表面皿或其他敞口容器中, 薄薄地摊开, 让其在空气中慢慢晾干。

2. 加热干燥

为了加快干燥, 对于熔点较高遇热不分解的固体, 可使用烘箱或红外灯烘干。加热温度应低于固体有机物的熔点或分解点, 随时加以翻动, 不能有结块现象。

3. 干燥器干燥

对于易分解或升华的固体, 不能用上述方法干燥, 应放在干燥器内干燥, 干燥器常见的有普通干燥器、真空干燥器、真空恒温干燥器(图 1-1~图 1-3)。

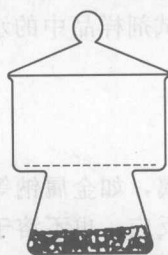


图 1-1 普通干燥器

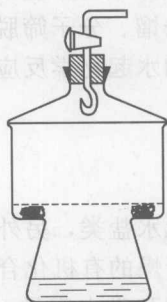


图 1-2 真空干燥器

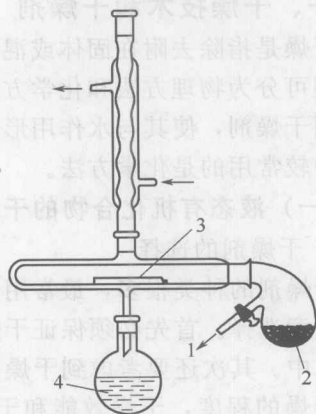


图 1-3 真空恒温干燥器

1—抽气; 2—干燥剂室; 3—磁舟; 4—回流液

普通干燥器通常用变色硅胶或无水氯化钙作干燥剂, 干燥样品所费时间较长, 干燥效率不高, 一般适用于保存易吸潮药品。干燥器是磨口的, 并涂有一层很薄的凡士林以防止水汽进入, 开启或关闭干燥器时, 应用左手朝里(或朝外)按住干燥器下部, 用右手握盖上的圆顶反方向平推器盖。搬动干燥器, 不应只捧着下部, 而应同时用拇指按住盖子, 以防盖子滑落。

真空干燥器干燥效率较高, 使用时真空度不宜过高, 以防止干燥器炸裂。一般用水泵抽气, 抽气时应有防止倒吸的安全装置。取样放气时不宜太快, 以防止空气流入太快将样品冲散。

真空恒温干燥器也称干燥枪, 其干燥效率较高, 适用于除去结晶水或结晶醇。但这种方法只适用于小量样品的干燥, 如果干燥化合物数量多, 可采用真空恒温干燥箱。使用干燥枪时, 先将装有样品的小瓷舟放入夹层内, 连接盛有干燥剂(一般常用五氧化二磷)的曲颈瓶, 然后用水泵减压, 抽到一定真空度时, 将活塞关闭, 停止抽气。根据被干燥化合物的物质, 选用适当的溶剂进行加热(溶剂的沸点切勿超过样品的熔点), 溶剂蒸气充满夹层外面, 而使夹层内样品在减压和恒定的温度下进行干燥。整个过程中, 每隔一定时间应再抽一次气, 以保持一定的真空度。

(三) 气体的干燥

在有机实验中常用气体有 N_2 、 O_2 、 H_2 、 Cl_2 、 NH_3 、 CO_2 , 有时要求气体中含很少或几乎不含 CO_2 、 H_2O 等, 因此, 就需要对上述气体进行干燥。

干燥气体常用仪器有干燥管、干燥塔、U 形管、各种洗气瓶(常用来盛液体干燥剂)等。常用气体干燥剂列于表 1-4。

表 1-4 用于干燥气体干燥的常用干燥剂

干燥剂	可干燥气体
CaO、碱石灰、NaOH、KOH	NH ₃ 类
无水 CaCl ₂	H ₂ 、HCl、CO ₂ 、CO、SO ₂ 、N ₂ 、O ₂ 、低级烷烃、醚、烯烃、卤代烃
P ₂ O ₅	H ₂ 、N ₂ 、O ₂ 、CO ₂ 、SO ₂ 、烷烃、乙烯
浓 H ₂ SO ₄	H ₂ 、N ₂ 、HCl、CO ₂ 、Cl ₂ 、烷烃
CaBr ₂ 、ZnBr ₂	HBr

(四) 分子筛

分子筛是含水硅铝酸盐的晶体，高温活化失去水后，晶体内部就形成了许多孔径大小均一的微孔，具有很强的吸附能力，能把有效直径小于其孔径的分子吸进孔内，而不能吸附大于其孔径的分子，从而能起筛分子的作用，分子筛无毒，无腐蚀性，不溶于水及有机溶剂，能在 pH 值为 4~13 的范围内使用。

分子筛的用途很广，它既是一种新型的高效能选择性微孔型吸附剂，也是一类性能优异的催化剂和催化剂载体。作为干燥剂，分子筛具有很强的干燥效能，能用于许多气体、液体的干燥。由于分子筛对于不饱和分子、极性分子和易极化分子具有更强的吸附作用，因此分子筛不能用来干燥不饱和化合物。分子筛的吸水容量较小，若被干燥物质含有的水分过多，应先用其他干燥剂进行去水，然后再用分子筛干燥。分子筛的类型多达几十种，但目前能大规模生产并获得广泛应用的是 A 型、X 型和 Y 型三大类。其中，4A 型分子筛是一种硅铝酸钠，其微孔的表现直径约为 420pm，能吸附直径在 400pm 以下的分子。5A 型分子筛是硅铝酸钙钠，其微孔表现直径为 500pm，能吸附 500pm 以下的分子，水分子的直径约为 300pm，分子筛使用前都必须经过高温脱水活化，才能有效地发挥作用。活化温度不能高于 600℃，一般控制在 550℃±10℃加热 2h，活化后待温度降到 200℃左右应立即取出存放在干燥器内备用，用过的或吸附饱和后的分子筛，经过重新活化，可反复使用。

二、冷却剂

根据一些实验对低温的要求，在操作中需要使用制冷剂。例如，对于一些放热反应，由于在反应过程中，温度会不断升高，为了避免反应过于剧烈，可以将反应容器浸没在冷水中或冰水中；如果水对反应无影响，还可以将冰块直接投入到反应容器中进行冷却。不同的盐、酸和碱及水或冰按一定比例可制成制冷温度范围不同的冷却剂，大致分为四种类型。

1. 一种盐、酸、碱和水或冰组成的冷却剂

X(g) 盐、酸或碱和 100g 水在 10~15℃时混合，温度降低 $\Delta t(^{\circ}\text{C})$ 。Y(g) 盐和 100g 冰混合，温度将降到冰盐点。这种冷却剂操作简易、方便，见表 1-5。

2. 两种盐和冰组成的冷却剂

混合指定量的两种盐和 100g 冰，温度可以下降 $\Delta t(^{\circ}\text{C})$ ，从而实现冷却目的。但其中的两种盐和冰必须以细碎状混合，以达到最佳冷却效果，见表 1-6。

在 15℃时，于 100g 水中溶解指定质量的盐，温度可以下降 $\Delta t(^{\circ}\text{C})$ ，从而实现冷却目的，见表 1-7。

3. 干冰冷却剂和气体冷却剂

干冰就是固态的二氧化碳，通常呈块状，在 -78.5℃下吸热升华成气态，主要用作冷冻剂（如制冰淇淋）和冷却剂。过量的干冰和某些液体混合，在标准大气压下（1atm=101325Pa）能产生表 1-8 所示的低温。常用的干冰冷却剂和气体冷却剂见表 1-8。

很多液态气体都是优良的冷却剂，但使用时一定要注意安全，如温度、压力的变化，易燃易爆气体更要注意。使用时的具体要求如下。