

高等学校教材

实用有机化学实验 高级教程

中国科学技术大学
汪志勇 主编
汪志勇 查正根 郑小琦 编

高等教育出版社

宣 竺 学 校 教 材

SHIYONG YOUJI HUAXUE SHIYAN GAOJI JIAOCHENG

实用有机化学实验 高级教程

中国科学技术大学

汪志勇 主编

汪志勇 查正根 郑小琦 编

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是一部较为系统的有机化学实验教材。第一章主要介绍做有机实验的预备知识,特别强调了实验室的安全和相应的防范措施,并介绍了各种数据库的功能及使用方法;第二章主要讲解有机实验的基本操作技术;第三章主要介绍常规物理常数及相应测定技术;第四章介绍了色谱技术,特别是对色谱示踪技术和色谱分离技术分别做了详细描述;第五章介绍了波谱分析,主要是红外光谱图和核磁共振谱图的分析;第六章是基础有机合成实验部分,该部分主要训练基本实验技能、常量操作、简单制备实验等,同时也设置了一些绿色化学导向实验,如水相 Barbier-Grignard 反应、水相 Heck 反应等;第七章是中级有机合成实验部分,该部分实验操作难度较大,主要训练真空操作技术、无水无氧操作技术、微量合成技术和多步合成技术等,实验内容涉及过渡金属催化、不对称合成等有机合成前沿领域。

本书可作为化学化工类专业及相近专业本科生、研究生的有机化学实验课教材,各学校可根据实际教学需要从中遴选实验进行教学工作。本书也可以作为高等院校有机化学专业教师实验教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

实用有机化学实验高级教程 / 汪志勇主编. — 北京: 高等教育出版社, 2016. 2

ISBN 978-7-04-044054-6

I. ①实… II. ①汪… III. ①有机化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①O62-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第247169号

策划编辑 李颖
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 李颖
责任校对 刘春萍

封面设计 李小璐
责任印制 赵义民

版式设计 于婕

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 北京市鑫霸印务有限公司
开本 889mm×1194mm 1/16
印张 25.25
字数 710千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2016年2月第1版
印 次 2016年2月第1次印刷
定 价 46.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 44054-00

前 言

十几年前就一直想写这本书了。当时我在美国西莱山医学院担任合作教授,经常和哥伦比亚大学的中国留学生在一起交流,大家都认为刚到美国的第一年课程总是排名不太靠前,主要原因是有些反应的专业词汇跟不上。另一方面,实验工作在国内学的知识不是很多,也不能跟上科研的需要。还有我本人长期带研究生,感觉刚进校的研究生同学在实验技能方面相对较弱。为此,我一直想编写一本中英文双语有机实验教材,并推广使用,希望能有助于同学们专业英语的提高和科研技能的改善。考虑到篇幅和大部分学校的实际使用,本书主要采用中文叙述,涉及的实验仪器名称和专业术语给出了英文注释。本书配套的数字课程网站中提供了部分正文的英文版本,以及一些其他数字资源(如彩色图片等)。

本书共分七章。第一章主要介绍做有机实验的预备知识,包括玻璃仪器的选用、试剂的储存和纯化,特别是对实验过程中各种可能的危险及危险的防范措施给予了详细的讲解;同时还较大篇幅介绍了各种搜索引擎和数据库的使用方法,强调了数据库的应用和文献检索的重要性。第二章主要介绍回流、萃取、蒸馏、重结晶等一些常规的实验技术。第三章主要介绍各种物理常数的测试方法。第四章介绍了色谱技术,特别是对色谱示踪技术和色谱分离技术分别做了详细描述。这部分内容是不少同学的弱项,以前的教材在该方面的叙述通常篇幅不多,在本书中有所加强。第五章主要介绍波谱分析,特别是红外光谱图和核磁共振谱图的分析。该方面通常也是不少同学的弱项,以前教材中描述的篇幅相对较少,而这方面的知识在实际科研工作中又特别需要,所以在此特别加强了,并给出了大量实例。第六章是各种常见有机化合物的制备实验,主要是常量实验操作,包括无氧无水实验技术。第七章是中级有机实验,主要涉及不对称催化、纳米金属催化、金属络合物催化等。全书共有 59 个实验。前 40 个实验属于基础有机实验,该部分主要强调常规实验技能,同时也关注基础知识在实验过程中的验证,包括一些创新实验。希望通过实验不仅培养同学们实验基本技能,而且能帮助同学们实现感性认识到理性认识的跨越,对书本知识真正理解和感悟。该部分初稿由查正根老师负责整理。后 19 个实验属于中级有机实验,该部分主要是和科研工作关联度较大的实验工作。实验技能涉及微量、半微量操作,实验内容涉及绿色导向合成、纳米金属催化、不对称催化等科学研究热点领域。不仅培养同学们实用的实验技能,更要让同学们了解科学研究的热点领域,促使同学们创新思维的形成。该部分内容主要由郑小琦老师负责整理。我本人主要负责本书的整体设计和特色显现,指导材料收集和整理,还有全书的校对、修正。

我们努力按照循序渐进的认知规律编写本书,实验类型从基础实验到综合实验,再到设计实验。实验技能从常量操作到微量操作;从常规操作到无氧无水操作;从单元操作到复合和多步操作。实验内容从简单化合物制备到不对称合成、纳米金属催化,还有最新科研成果转化的实验内容等。在编写形式上,我们试图努力做到:实验操作中图片能对叙述直观说明,注意事项中注释能对正文有效补充,专业名词中英文能与汉语准确对应。我们殷切地希望,这本有机实验教材不仅能有助于学生实验技能提高,还能够促使实验教学与课堂教学的有机融合。

由于作者水平有限,书中肯定存在不足之处。希望这一版本能起到抛砖引玉的作用,请读者不吝赐教,我们将不断改进,共同探讨,一起将有机实验教学提高到一个更高的层次。

汪志勇

2015 年 8 月

于中国科学技术大学

目 录

第一章 如何做有机合成实验	1	第二章 有机化学实验操作及技术	61
第一节 基本要求	1	第一节 回流	61
1.1.1 安全是首要职责	1	2.1.1 实验装置和操作	61
1.1.2 实验室卫生	2	2.1.2 回流操作中常见错误	62
1.1.3 废物处置	2	实验一 香豆素-3-羧酸的制备	62
1.1.4 实验室常见危险	3	第二节 萃取	63
1.1.5 紧急情况	6	2.2.1 萃取原理	63
1.1.6 安全检查清单	8	2.2.2 萃取操作	64
1.1.7 实验记录与报告	10	2.2.3 萃取操作中常见错误	67
第二节 文献检索	14	实验二 叔氯丁烷的制备	67
1.2.1 数据库介绍	14	实验三 茶叶中咖啡因的提取	69
1.2.2 如何使用 SciFinder	16	第三节 干燥和干燥剂的使用	72
1.2.3 Reaxys 介绍	23	2.3.1 液体有机化合物的干燥	73
1.2.4 Web of Science (WoS) 介绍	26	2.3.2 固体有机化合物的干燥	79
1.2.5 其他数据库	28	2.3.3 气体的干燥	81
第三节 试剂和溶剂	30	2.3.4 干燥操作中常见错误	81
1.3.1 试剂存放	30	实验四 无水乙醚的制备	82
1.3.2 试剂	30	第四节 常压蒸馏	83
1.3.3 溶剂选择	32	2.4.1 蒸馏原理	84
1.3.4 溶剂纯化	34	2.4.2 蒸馏操作	84
1.3.5 如何脱除溶剂中的气体	36	2.4.3 常压蒸馏操作中常见错误	85
1.3.6 注射器和针头	37	实验五 工业乙醇的常压蒸馏	86
第四节 如何做一个反应	39	第五节 减压蒸馏	88
1.4.1 实验准备	39	2.5.1 基本原理	88
1.4.2 反应实施	40	2.5.2 减压蒸馏操作	89
1.4.3 反应监控	45	2.5.3 减压蒸馏操作中常见错误	91
1.4.4 淬灭	48	实验六 2-呋喃甲醛的减压蒸馏	92
1.4.5 后处理	49	第六节 水蒸气蒸馏	92
1.4.6 纯化	53	2.6.1 基本原理	93
1.4.7 离开实验室要注意的事	56	2.6.2 水蒸气蒸馏操作	94
1.4.8 怎样做可以提高产率	56	实验七 从橙皮中提取柠檬烯	95
1.4.9 结构鉴定	57	第七节 简单分馏	95
1.4.10 实验中的要和不要	59	2.7.1 基本原理	96

2.7.2 简单分馏操作	96	4.1.4 制备薄层色谱	135
实验八 甲醇-水的分馏	97	4.1.5 薄层色谱疑难解析	135
第八节 重结晶	97	实验十一 镇痛药片 APC 组分的鉴定	137
2.8.1 基本原理	98	第二节 柱色谱	139
2.8.2 溶剂的选择原则	98	4.2.1 吸附柱色谱的仪器和试剂	139
2.8.3 重结晶操作	99	4.2.2 吸附柱色谱的操作	141
2.8.4 重结晶操作中常见错误	102	4.2.3 柱色谱操作中应注意的问题	142
实验九 水杨酸的重结晶	103	4.2.4 柱色谱疑难解析	143
实验十 工业苯甲酸粗品的重结晶	104	4.2.5 快速柱色谱	146
第九节 升华	105	4.2.6 小量样品纯化方法	148
2.9.1 基本原理	105	实验十二 菠菜叶色素的提取和分离	149
2.9.2 升华操作	105	第三节 纸色谱	151
第十节 无水无氧操作技术	106	4.3.1 载体、固定相和展开剂	152
2.10.1 真空泵	106	4.3.2 纸色谱操作	152
2.10.2 真空系统操作	107	实验十三 头发蛋白中氨基酸的分离和 鉴定	153
2.10.3 涉及气体操作的设备和技术	108	第四节 气相色谱	154
2.10.4 手套箱	111	4.4.1 气相色谱构造	154
2.10.5 Schlenk 线与真空线	113	4.4.2 基本原理	155
2.10.6 空气敏感化合物操作示意图	117	4.4.3 气相色谱操作	157
第三章 物理常数的测定	120	4.4.4 数据分析	158
第一节 熔点及沸点的测定	120	4.4.5 影响分离的因素	160
3.1.1 毛细管及样品的制备	120	第五节 高效液相色谱	160
3.1.2 熔点的测定	120	4.5.1 原理与应用	160
3.1.3 沸点的测定	122	4.5.2 仪器	161
第二节 折射率	122	4.5.3 固定相	162
3.2.1 折射率	122	第五章 波谱法	164
3.2.2 阿贝折射仪	123	第一节 引言	164
第三节 旋光度的测定	125	第二节 红外光谱	165
3.3.1 偏振光	125	5.2.1 原理	165
3.3.2 旋光仪	126	5.2.2 透过率	167
3.3.3 样品准备	126	5.2.3 吸收池	167
3.3.4 测样	127	5.2.4 红外光谱解析与应用	170
3.3.5 光学纯度的计算	127	第三节 核磁共振谱	177
第四章 色谱法	129	5.3.1 原理	177
第一节 薄层色谱	129	5.3.2 ^1H 核磁共振谱(^1H NMR)	178
4.1.1 薄层色谱的用途	129	5.3.3 ^1H NMR 谱疑难解析	185
4.1.2 薄层色谱的仪器和试剂	130	5.3.4 ^{13}C 核磁共振谱(^{13}C NMR)	187
4.1.3 薄层色谱的操作	131		

第四节 紫外-可见光谱.....	192	实验三十九 4,4-二苯基-3-丁烯-2-酮	
5.4.1 原理	192	的制备	295
5.4.2 UV-Vis 制样	194	实验四十 吡啶衍生物的制备	298
第五节 质谱	196	第七章 中级有机化学实验	301
5.5.1 仪器原理	196	实验四十一 1,1'-二联-2-萘酚的制备	
5.5.2 质谱分析	197	与拆分	301
第六节 波谱分析实例	200	实验四十二 Stetter 反应:2,5-十一二酮	
5.6.1 解决波谱分析问题的方法	200	与3-甲基-2-戊基-2-环	
5.6.2 实例	201	戊烯基-1-酮(二氢茉莉酮)	
第六章 有机化合物制备	221	的制备	304
实验十四 正溴丁烷的制备	221	实验四十三 果糖衍生的酮催化的不对称	
实验十五 对甲基苯乙酮的制备	223	环氧化反应	308
实验十六 对叔丁基苯酚的制备	226	实验四十四 空气氧化伯醇实现醛的合成 ..	312
实验十七 三苯甲醇的制备	228	实验四十五 (1S,2S,5R)-5-甲基-2-	
实验十八 乙酰二茂铁的制备、薄层色谱		(1-甲基乙基)环己基-4-硝	
分析及柱色谱分离	232	基苯甲酸酯的合成	314
实验十九 二苯甲醇的制备	238	实验四十六 C ₆₀ 的 Bingel 反应	317
实验二十 8-羟基喹啉的制备	240	实验四十七 重氮化硼代反应合成芳	
实验二十一 安息香的辅酶催化合成	243	基硼酸频哪醇酯	320
实验二十二 二苯乙二酮的制备	246	实验四十八 4-(对甲基苯基)喹啉	
实验二十三 二苯乙醇酸的制备	248	的合成	322
实验二十四 1-苯基-3-丁烯-1-醇		实验四十九 (E)-3-甲基-1-苯基-	
的制备	250	庚烯-3-醇的合成	325
实验二十五 环己烯的制备	253	实验五十 催化氢化反应	327
实验二十六 7,7-二氯二环[4.1.0]		实验五十一 Negishi 偶联反应	331
庚烷的制备	256	实验五十二 Kumada 偶联反应	334
实验二十七 苯甲酸和苯甲醇的制备	259	实验五十三 硅藻土负载的钯纳米颗粒	
实验二十八 苯甲酸乙酯的制备	261	催化 Heck 反应	338
实验二十九 绝对乙醇的制备	265	实验五十四 羰基还原偶联为烯烃化合物:	
实验三十 正己酸的制备	267	McMurry 反应	340
实验三十一 乙酰水杨酸的制备	270	实验五十五 双金属 La-Li-BINOL 配合	
实验三十二 乙二醇衍生物的制备	273	物催化的不对称 Henry 反应:	
实验三十三 乙酰乙酸乙酯的制备	278	(S)-1-硝基-4-苯基-2-	
实验三十四 4-苯基-2-丁酮的制备	281	丁醇的合成	342
实验三十五 α -苯乙胺的制备	284	实验五十六 (R)-(+)-和(S)-(-)-2,2'-	
实验三十六 外消旋 α -苯乙胺的拆分	287	二苯基膦-1,1'-联萘	
实验三十七 二苯叉丙酮的制备	290	(BINAP)	345
实验三十八 巴比妥酸的制备	291	实验五十七 (R)-3,3'-二(9-菲基)-1,1'-	

联萘-2,2'-二酚-含氢		附录一 有机化合物定性鉴定	365
磷酸二酯	349	附录二 有机化学实验室的常用仪器	377
实验五十八 (S)-3-苯基环己酮的合成	357	附录三 有机实验常用装置	383
实验五十九 (2S)-(-)-3- <i>exo</i> -(吗啡		附录四 物理常数	385
啉基)异龙脑 [(2S)-(-)-		附录五 实验室基本仪器名称中英文对照	388
MIB]的合成	359	主要参考书目	391
附录	365		

第一章 如何做有机合成实验

第一节 基本要求

1.1.1 安全是首要职责

有机化合物的制备在很多科学研究工作中占有中心地位,不仅有机化学家,而且生物学家、生物化学家、高分子研究人员都要承担有机合成的任务,药学家和农业化学家就更不用说了。另一方面,有机合成中用到各种各样的技术、手段和试剂,而且每年都有新发展。很多合成需要特殊条件,实施过程的几个阶段有特定的要求。不可能指望一门单独的化学本科生课程将研究实验室遇到的所有情景展现给化学工作者。其他专业的研究人员对当代合成技术和试剂就更不熟悉了。

大家都知道,所有人类活动都存在受到伤害的风险。如果我们谨慎从事,事先采取一定的预防措施,就可以将受伤害的可能性降到最低。化学实验室是有潜在危险的工作场所,实验室中如果发生事故,会产生严重的后果。不过,如果我们事先知道潜在的危险因素,工作时足够仔细,并且注意安全,发生事故的可能性就会降到最低。因而,防止化学实验室中出现事故,需要牢记两个基本要求:掌握安全知识和养成安全习惯。

导师应该对学生工作中的危险提出警示,而学生如果对潜在的危险没有把握,也要经常向导师请教。当然,同学们的自身安全更取决于同学们在工作中的实际做法。在实验工作中一定要认真,不要违反常识,一定要遵守安全守则。

在此列出实验室安全的一般原则,除此之外,还必须熟悉正在执行的安全法规和实验室负责人所要求的规程和规定。

安全操作的一些重要原则可归纳如下:

1. 仔细认真,不冒险

这包括一些基本原则,例如养成戴安全防护眼镜的习惯,工作环境保持整洁,有条不紊。除非有紧急情况,在实验室内外都不能跑动或过于匆忙地做任何事、开玩笑或做其他不负责任的事。绝不能在实验室吃东西、喝水或抽烟,以防止吞入毒物和火灾的发生。

2. 做实验前要对可能的危险进行评估

实验前需了解实验操作中那些不常见的化学药品和仪器设备可能有什么危险,记下所有必要的防范措施(寻找的方法可以是互



防护服标志

Protective Clothing Sign



防护眼镜标志

Eye Protection Required Sign



眼镜面罩防护标志

Eye or Face Protection Symbol



呼吸保护标志

Respiratory Protection Sign



手套保护标志
Gloves Required Symbol



防护鞋标志
Protective Footwear Sign



禁止触摸标志
Do Not Touch Sign



禁止饮食标志
Do Not Eat or Drink Sign



禁止明火标志
No Open Flames Sign

联网、文献、专业书籍或询问导师和其他专业人员)。

3. 了解事故和紧急情况的处置措施

万一发生事故一定要知道怎么办。这包括熟悉消防措施和急救设备,并且知道如何向有资质的相关人员求助。

4. 知道自身对某些药物的过敏情况

不要用那些对身体非常敏感的化学药品和材料。例如,有些化学药品使用时需要特别小心应对,如果过度疲劳,或者其他原因,用这样的药品可能受伤害,就不要用。还有,每个同学要对自己身体的药物过敏情况有所了解并多加注意,知道对哪些化学药品比较敏感,过度接触会产生哪些症状。如果对实验室内化学药品出现了任何中毒症状,一定要向实验室负责人报告,马上停止用这种可能引起不良反应的化学药品做实验并及时就医。

1.1.2 实验室卫生

与其他常规安全事项结合,整洁是实验室安全的重要环节。实验室任何时候都要干净整洁。实验台周围、门口附近不要放仪器设备和台柜,保持出入通畅。地板上不能有油、水或突起物,保持地面的干净可以防止滑倒摔伤。无论什么东西溅落到地面上马上就要清理。

看一下实验台就可以在某种程度上了解一个化学家的实验能力。实验台要干净,不能有水,平常手边要有干湿的抹布就很容易做到。不是马上要用的仪器尽可能放在实验台下的柜子里。如果一定要放在实验台上,就摆放整齐有序。脏仪器放入装有碱性乙醇洗液的塑料桶,但要及时清洗(不要超过 50 h),这个桶不要放在实验工作区。固体废弃物和纸不能丢入水槽,液体废弃物也不能倒入水槽,应收集在废液桶中。

所有玻璃仪器要认真清洗,大多数情况下,在实验室做合成工作一定要事先烘干。最好养成用完后马上清洗的习惯,因为一般情况下,这时污垢的性质是知道的,如果放置较长的时间,特别是挥发性的溶剂全蒸发掉之后,脏仪器清洗起来就难多了。

1.1.3 废物处置

实验室不能成为垃圾场,废物要定期清理,要放在实验室内特定的位置,装入合适的容器,以便处理。破损的玻璃仪器和易燃物(如纸张或擦过易燃液体的织物)要分开放在不同的垃圾箱,上面要有合适的盖子。无害的固体废弃物专放在一个垃圾箱,有毒的固体废弃物要用塑料袋封好,放在另一个垃圾箱,两种垃圾箱要有清楚的标志。

废弃溶剂要放在合适的容器中,做好标记,不相容的溶剂绝不能随意混合起来。特别是卤代物溶剂要与其他溶剂分开。

规模较大的研究机构一般都有用来燃烧大量可燃有机物的装置。小的单位和部门通常有特定的公司来提供相应的服务。那些小量毒性或危险性化学品的处理可以请教导师或查阅文献处理。

任何情况下,未经处理的废弃物和有机溶剂都不能倒入水槽。

1.1.4 实验室常见危险

1. 非化学危险

(1) 用电

电击的伤害更多取决于电流大小而不是电压高低,60~100 V,1 A的电流如果穿胸而过足以杀死人。所有用电设备、机器、手持工具、插线板和其他电气系统一定要接地。用电设备检查维修时一定要断电。电路不要超过额定负载。绝缘部分有破损的、散开口的、擦伤的、腐蚀的或其他损伤的一定要及时更换。电线要远离热源、油污和尖角。用电设备带电部位在100 V以上电压工作时一定要防触电(通常未调节的电压为220 V,比较危险)。

如何防止触电:请采取一些安全措施,让身体得到保护,不会有电流通过,就不会被电击或灼伤:

① 不要用那些松动的没有固定好的插座,电线和插头用之前也要检查,确认没有损伤。

② 尽量用三脚插头,如果没有接地也不要。

③ 不要穿太宽松的衣物,不要戴首饰。

④ 灯泡或加热设备附近别放可燃物(如服装)。

⑤ 发现仪器打火花、停转或过热时就关掉。

⑥ 仪器设备外壳上带电,有麻手的感觉时,断开电源,贴上一个“请勿使用”的标签,马上报告老师。

⑦ 如果仪器设备有损坏,马上报告老师,贴上标签。

如果有人遭到严重电击,不要直接接触。尽可能先关电源。实在不行,就用绝缘材料(干燥的木棍、绳子等)把伤者拉出来,避免自己触电。

(2) 其他危险

① 玻璃仪器:玻璃制品通常都有应力,而且本身较脆,断裂处通常很锋利,会造成割伤,有害的化合物可能会泄漏出来。

② 真空装置:可能内爆。

③ 高压装置或封管:可能爆炸。

④ 气体钢瓶^[1]:可能泄漏有害气体或剧烈失控。

⑤ 加热装置:升温失控引发火灾。

⑥ 低温:实验室常用的液氮、干冰及用它们配置的冷浴直接



非饮用水标志

Nonpotable Water Symbol



不准进入标志

Do Not Enter Sign



禁止标志

Prohibition Symbol



用电安全标志

Electrical Safety Sign

注释

[1] 气体钢瓶的颜色

氧气:天蓝色,黑字

氮气:黑色,黄字

氩气:银灰色,绿字

压缩空气:黑色,白字

氯气:草绿色,白字

氢气:深绿色,红字

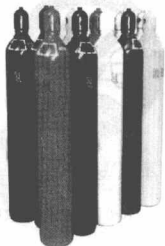
氨气:黄色,黑字

石油液化气:灰色,红字

乙炔:白色,红字



放射性标志
Radiation Warning Symbol



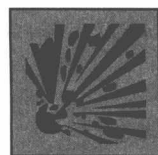
气体钢瓶
Gas Cylinders



压缩气体标志
Compressed Gas Symbol



易燃标志
Flammable



爆炸标志
Explosives



当心腐蚀标志
Beware of Corrosion Flag

接触皮肤会造成冻伤。

⑦ 辐射:紫外光长时间照射皮肤可能引发皮肤癌。

2. 化学危险

化学药品的危险取决于它的性质。要正确使用化学药品,首先要了解化学药品的性质;其次要懂得采用适当的防护措施,这样可以减少危险因素造成伤害的可能性;还有,要知道并准备一些必要的手段,在紧急情况下用,以防万一(假如预防措施没有起作用)。这样即使受到伤害也可以将伤害降低到最小程度。

通常,化学药品的危险分为以下四种:

(1) 易燃性

务必牢记预防措施和紧急处置手段只是针对易燃的广谱性(即所有可燃化学药品),而不是易燃程度。一定比例的易燃物蒸气与空气的混合物(从体积分数 1% 到某些情况下高于 50%),一旦引燃就会发生爆炸。易燃性固体会升华,所以它们的蒸气与易燃性液体挥发出的蒸气同样危险。

预防措施包括防止出现火源(如明火加热、加热盘、如白炽灯之类的其他热源)和火花源(如电火花、静电或摩擦火花)。盛易燃化学品的容器不用的时候就要盖好,不要让蒸气挥发出来。实验室要保持空气流通,易燃物蒸气体积分数要保持在 1% 以下。易燃化学品用量尽可能减少,通常一个实验中 100~500 mL 就足够了。

事先要确认安全喷淋装置是否能用,还要学会怎么用。同时也要确认灭火器的位置,并且要知道如何操作。另外要熟悉火灾报警器的声音,一旦报警器响了还要知道怎么做。

如果身上的衣服着火了,千万不要跑,应该马上躺倒,就地打滚可以灭火。在实验室可以去用安全喷淋头扑灭身上的火,不过也要注意不能走得太快。

(2) 腐蚀性

腐蚀性化学药品会对身体组织造成损害,或者发生化学反应造成组织永久性伤害。腐蚀性化学药品不仅会损伤皮肤和皮下组织,还可能损伤眼睛、呼吸系统和其他组织。腐蚀会造成视力受损或永久失明,严重的会毁容、永久性重度呼吸障碍,甚至直接死亡。

常见的防范措施包括防止皮肤、眼睛和呼吸道接触这些物质,做法是戴安全防护镜、戴防护手套,这种手套的材质要确保对所用腐蚀性化学药品有隔离作用(注意:实验室常规医用手套只能防水)。千万不要穿露脚趾的鞋(如拖鞋)。

腐蚀性化学药品不要放在高过眼睛的地方。

使用腐蚀性化学药品之后要用大量的水洗手。

皮肤上不慎溅落了腐蚀性化学药品赶快用大量的水冲洗,至少冲 15 min,然后找医生看。

腐蚀性化学药品溅到眼睛里后果会很严重。应帮伤者尽快找到洗眼装置,越快越好,最慢也不要拖过 30 s。伤者要用水冲洗眼睛至少 15 min,其他人帮忙找医生咨询。伤者要用手指撑开眼皮,上下左右不停地转动眼球,这样流水可以将眼球前后都洗到,还可以把所有化学药品从视神经上冲洗出来。如果化学药品损伤了一部分视神经,就可能带来永久性失明。

只要发生腐蚀性化学药品沾染到身体的事故,冲洗过后就要带伤者去找医生进一步诊断和治疗。

刺激性化学药品有点像腐蚀性化学药品,不过它们不会发生化学反应损伤肌体组织。刺激性化学药品会引起发炎、搔痒等。症状通常是可以恢复的,但有可能很严重或持续很长时间,患者应该找医生咨询。

最后,有些化学药品会造成过敏。第一次接触通常没有什么明显影响。可第二次,或者几次接触后就有症状了,这是由于患者之前的接触引起了过敏。

(3) 毒性

学习化学药品毒性的知识是所有化学工作者必须经受的训练之一。

毒性分为两种,慢性和急性。慢性中毒只会在多次反复接触或一次长时间接触后才会有症状。常见的慢性中毒后果包括致癌和生育障碍。急性中毒可能一接触就发作,或者接触后在较短的时间内至多几个小时内就发作。最简单明了的预防中毒措施主要如下:

- ① 减少接触;
- ② 尽可能将做实验要用到的有毒试剂用量减到最少;
- ③ 尽量缩短使用有毒试剂的时间;
- ④ 保证操作有毒试剂的通风橱工作正常。

另外有毒试剂可以通过五种途径进入人体,这被称作“中毒途径”。

① 呼吸器官(吸入肺),安全的措施将有毒蒸气浓度保持在“最高容许浓度”之下;

② 伤口,例如被沾了有毒试剂的碎玻璃或刀具割伤;

③ 经皮肤渗透,例如苯酚溅到皮肤上,如果不很快冲洗掉可能会致命;

④ 吞入,例如喝下了有毒的溶液;

⑤ 经其他器官进入,像耳道和眼窝,蒸气、烟雾和粉尘可以从这些途径进入人体。

实验前要阅读即将用到的化学药品安全说明。对所有有毒的化学药品,读了安全说明后应该做到如下几点:

- ① 评估采取了预防措施后,使用过程中这些有毒试剂还有多



有毒标志

Toxic



氧化标志

Oxidizing



用火安全标志

Fire Safety Sign



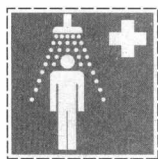
洗眼器标志

Eyewash Sign or Symbol



喷水洗眼器

Spray Eyewash



安全淋浴标志
Safety Shower Sign or Symbol



复合型喷水洗眼器
the composite water jet eyewash



活性物质符号
Reactive Material Symbol



灭火器标志
Fire Extinguisher Sign



灭火器标志
Fire Extinguisher Sign

大中毒的危险；

② 评估使用这些有毒试剂对教学和研究工作有什么好处, 还有哪些坏处；

③ 把好处和坏处都想到之后, 再决定用不用这些有毒化学试剂。

将有毒试剂用量减到刚好够用, 把时间减少到尽可能短, 这样就把接触时间降到最低。除此之外, 毒物的预防措施包括阻隔、清洁和规避。戴不透液体的(特别是不透这种有毒试剂)手套是一种阻隔预防。清洁则包括良好的生活习惯, 例如使用固体毒性试剂时不会扬尘, 取用液体毒性试剂时不产生气雾, 及时擦干净溅出的试剂。还有也是很重要的是养成一个习惯, 离开实验室前要彻底洗干净手和手臂, 连指甲缝都要刷洗。规避其实很简单, 保持全实验室良好通风和使用通风橱就是这样的一种预防手段。

此外, 要知道过度接触有毒试剂很可能有如下症状: 头痛, 恶心, 晕眩。在用有毒试剂时, 任何情况下只要有这几种症状之一, 马上离开实验室去呼吸新鲜空气, 症状不消失就不要回去。如果症状一直都不减轻, 赶紧向医生求助。当然, 没有出现这些症状或其他相关症状也不表明没有过度接触伤害。

(4) 高反应活性

有些化学试剂本身有反应活性, 例如它们会自发爆炸或在外力扰动下会爆炸, 包括苦味酸、过氧叔丁醇等。过氧化物的前体也有同样的危险性, 例如乙醚, 以及其他醚类, 如 1,4-二氧六环和四氢呋喃, 它们的过氧化物很不稳定。在一定条件下会产生过氧化物, 这些过氧化物在外力扰动下有发生爆炸的危险。

还有一些化学试剂与某种其他化学试剂混合后会很快反应, 并释放出很大能量。所以, 另一种危险是不相容的反应活性共存的危险。例如, 即使稀释的酸与稀碱溶液也是不相容的。两种不相容化合物共存时被称为不相容对。这些不相容对还包括氧化剂与还原剂及其他一些类型的不相容对。

预防措施主要是老师向学生提供反应活性不相容化学试剂时, 要详细介绍注意事项和安全规则。尽管有时用量很少, 老师也要监控学生的使用。其他的安全措施还包括合理储存、不相容对的化学试剂存放区域要彼此分开。

有些化学试剂与常见的灭火介质(水或二氧化碳)不相容, 如果存放这类化学试剂的区域要灭火, 一定要保证这些化学试剂的存放安全, 使其反应的可能性最小, 以免灭火时发生反应。

1.1.5 紧急情况

1. 事故的应对

所有在实验室工作的人都要知道哪里有安全出口, 火灾逃逸

通道怎么走和哪里有通畅的道路;还要牢记灭火器、防火毯和灭火喷头的位置,并知道如何使用;并且熟悉急救设备的位置、医院和消防队的电话号码,以及一些基本的急救手段。

如何使用灭火器(图 1.1):

- ① 拔下灭火器顶部安全栓;
- ② 将灭火器喷嘴、喇叭口或软管口对准火苗;
- ③ 捏紧或压把手;
- ④ 将火苗沿边一点点向中心清扫,即从火焰四周向火焰中心喷洒,直到彻底扑灭;
- ⑤ 以上四个动作要尽可能连贯并整体完成。

另外要了解一些火灾和灭火器常识,以便选择合适的灭火器灭火。

泡沫灭火器:用来扑灭普通可燃物,如生活垃圾、木材、橡胶、衣物和塑料等燃烧物。

干粉灭火器:用来扑灭可燃性液体、气体、油脂类物质、油漆和汽油等燃烧物。

二氧化碳灭火器:用来扑灭电器着火,如电线、开关、机器和家用电器等燃烧物。

2. 急救措施

(1) 化学试剂溅入眼内

立即到最近的洗眼器或水龙头前用水冲洗。至少洗 15 min。要是有另一个人帮着托住头,撑开眼皮,保证彻底清洗,这样效果会更好。这个办法适用于酸、强碱(碱特别危险,因为它们会造成组织损伤,使污物渗透得更深)和其他化学试剂。任何情况下,若有酸溅到眼睛里都不能用碱去洗,反之亦然,因为这样通常害远大于益。眼睛彻底用水清洗足够长时间后,找专业医生诊治。实验室里不要戴隐形眼镜,因为化学药品可能会由于毛细作用而吸入隐形眼镜以下,不容易冲洗出来。

(2) 割伤

大部分割伤是在操作玻璃物品时造成的。如果操作玻璃物品,特别是往橡胶塞孔中插玻璃管时要戴玻璃布或棉纱手套。操作时手应该握住玻璃管前部,手握住玻璃管部位到玻璃管前端的距离不能超过 3 cm。只要预防措施到位,很多事故都可以避免。

特别要注意,打开安瓿瓶(见 1.3.2 节提示内容)前要用冰彻底冷却,砂轮划过后,用镊子的顶端准确快速敲打。

处置方法:小的割伤先让血流出来冲洗,然后消毒、包扎。

较大的割伤:如果需要止血,一定要用纱布盖上,然后送医院治疗。

割伤手指:除非有明显的困难,请先取下戒指,手指上的割伤找医生检查。



(a) 拔下安全栓



(b) 对准火焰



(c) 压把手



(d) 来回喷洒

图 1.1 灭火器使用



灭火毯安全标志

Fire Blanket Safety Sign



消防水带安全标志

Fire Hose Safety Sign



热表面警告标志
Hot Surface Warning Sign



低温警告标志
Low Temperature Warning Sign



激光警告标志
Laser Warning Sign



当心中毒标志
Beware of Poisoning Sign



光辐射标志
Optical Radiation Symbol



磁场标志
Magnetic Field Symbol

止血常见方法:举起受伤的手臂;如果未奏效,把动脉血管以合适的力度压住(这需要练习!),或用一大块纱布直接压住伤口;确认血已止住后去医院治疗。

皮肤烫伤:轻度的火烧伤,立即用流水冲洗(最好在 10 s 内)。当大面积的皮肤表面受到伤害时,可以用冷水浸透的湿毛巾或冰袋覆盖。这些措施可以起到缓解疼痛的作用。然后找医生处理。不要在烫伤处涂油膏。不要挑破水泡。

中毒:为了有效治疗,最好弄清毒物的性质(对接触的化合物、气体或呕吐物等取样)。

中毒常规处理:去除毒素和医生治疗。

① 吞入毒物引起中毒:可饮温热的食盐水(1 杯水中放 3~4 小勺食盐),并将手指触及咽后部(把手指放在嘴中),使其呕吐。直到吐出的都是清水,然后找医生治疗。当中毒者失去知觉,或因溶剂、酸、碱溶液引起中毒时,不要催吐。如果是喝下了溶剂,也不要催吐,而是给患者喝 200 mL 纯液状石蜡,然后送医院治疗。

② 气体中毒:把患者从危险区挪开(如有必要,戴压缩空气呼吸器),让其静卧在担架上并送到医院。同时吸一些酒精蒸气(用棉毛垫浸透乙醇)可以缓解痛苦的咳嗽。

③ 经皮肤渗透中毒:立刻脱掉沾染毒物的衣服,彻底清洗患处,然后去医院治疗。

急性中毒时,争取时间非常关键。采取上述的急救措施同时,立刻去医院治疗。注意衣服一定要洗净晾干后再穿。

1.1.6 安全检查清单

1. 工作习惯

① 不要在化学实验室吃、喝、抽烟、化妆或嚼口香糖。不要在实验室存放食物或饮料。

② 化学药品容器不用的时候就要盖好。

③ 绝不能用嘴对着吸管吸取溶液或试剂。

④ 在化学实验室工作之后或清理了泄漏的试剂之后,一定要好好洗手和手臂,连指甲缝都要彻底清洗。

⑤ 衣服(如袖子、衣摆、领带等)和长头发要整紧凑,不要戴首饰。

⑥ 有热源(如煤气灯、加热盘、加热套、油浴等)开着时,一定要有人照管。

⑦ 实验台上的架子要保持整洁。

⑧ 化学药品不能放在实验台边沿,避免坠地。

⑨ 使用有毒的、易燃的和(或者)有挥发性的物质做实验时,要用工作正常的通风橱。

⑩ 不要把通风橱当作存储柜。

⑪ 找出实验中用到的每一种化学药品的安全说明书,阅读并理解之后再做实验。

⑫ 预先分析新的实验流程,找出危险的环节。开始操作前减少乃至消除这些危险因素。

⑬ 发生事故后要分析原因,防止重复同样的错误。

2. 消除事故隐患

① 了解实验室中的哪些化学药品可以冲入下水道,哪些不可以。

② 即使对环境无害的化学药品也不要随便倒入下水道,它们可能会相互作用发生化学反应,因此要做到一种化学药品倒下去后一定要先用水冲干净,再倒另一种。

③ 如果要用危险化学药品做实验,一定要先告知周围的同事。

④ 准备好紧急撤离方案,确认哪些设备要关闭,尽可能在撤离之前关掉。

3. 安全装束

① 养成戴防护眼镜的习惯。

② 操作某些化学试剂要戴手套时,要戴那种材质确实可以防化学试剂渗透的手套,事先要检查有没有针孔、裂口,要确认内侧没有受到污染。

③ 养成穿实验工作服的习惯。

④ 不要穿露脚趾的鞋,最好也不要穿布鞋。只要用到化学药品就绝不能打赤脚。

4. 设施设备

① 要有不同的、做好标志的垃圾箱和容器,分别放废弃玻璃仪器、不同种类的危险化学废弃物和普通垃圾。

② 一定要熟悉实验室防火设备(如灭火器、防火毯、沙桶等),知道通知消防队和撤离实验室的做法。保证安全喷头、洗眼器和灭火器周围的地面道路通畅,去除所有障碍物。

③ 绝不能阻挡逃生通道。

④ 灭火器要放在逃生通道附近,而不能放在死角处。

⑤ 存放实验室化学药品的冰箱要做过防爆处理。

5. 购买、使用和储存化学药品

① 化学药品在不断消耗,要注意及时更新实验室存放化学药品清单。

② 如果可能,最好将化学药品购买数量限制在一个月可以消耗掉,并且是适宜的小容器包装,可以直接在实验室使用,而不必转移到另外的容器中。



有毒化学标志

Toxic Chemical Symbol



环境危害标志

Environmental Hazard



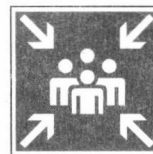
紧急呼叫按钮标志

Emergency Call Button Sign



逃生路线标志

Escape Route Sign



紧急聚、离标志

Emergency Assembly or

Evacuation Point Sign