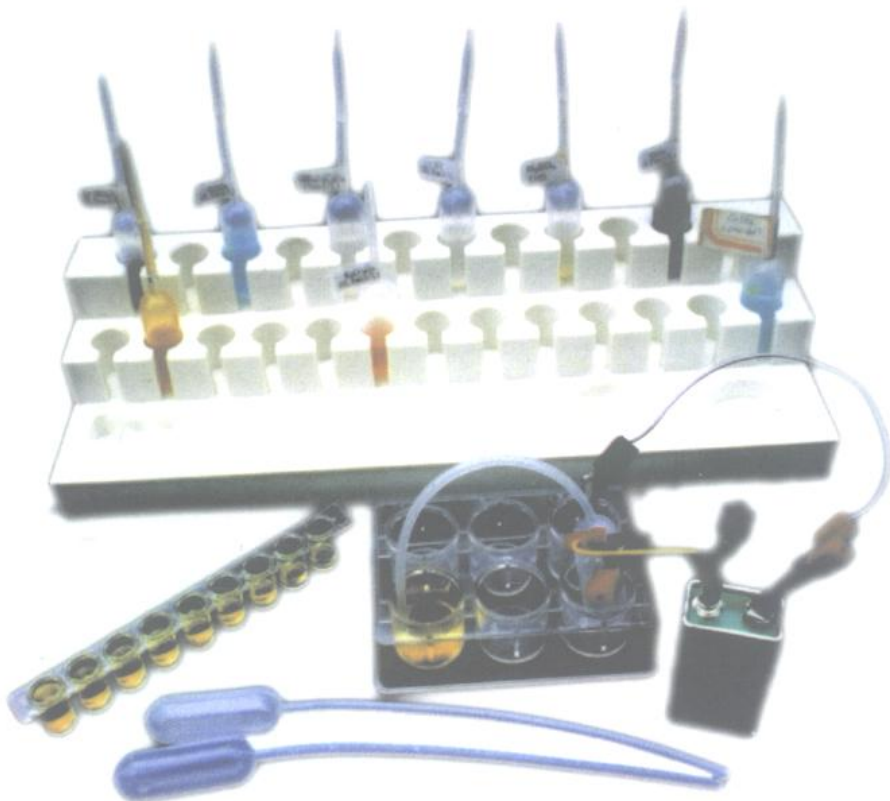


高等院校选用教材系列



微型无机化学实验

周宁怀 主编



科学出版社

微型无机化学实验

周宁怀 主编

迟玉兰 沈君朴 闭献树 副主编

科学出版社

2000

内 容 简 介

本书由全国微型化学实验研究中心组织编写。书中首先扼要介绍微型无机化学实验在国内外的进展和微型仪器,之后按基本操作、原理与常数测定、重要的元素与化合物的制备与性质、应用无机化学等章节汇编 90 多个实验。其中 2/3 属大学一年级化学实验的内容,其余为中级无机实验,还包括了多项国家级优秀教学成果和科研成果的内容,如微波辐射合成、室温固相反应、纳米材料制备等。

本书可作为理、工、农、医、师范和军事院校普通化学、无机化学、无机选论等课程的实验教材,也可作为广大化学化工工作者和中学化学教师的进修用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

微型无机化学实验/周宁怀主编. -北京:科学出版社, 2000

(高等院校选用教材系列)

ISBN 7-03-007857-8

I. 微… II. 周… III. 无机化学-化学实验-高等学校教材
IV. O61-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 61916 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

新蕾印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

2000 年 2 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2000 年 2 月第一次印刷 印张: 16 1/2

印数: 1—4 000 字数: 372 000

定价: 25.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

54.4057
2

序

微型化学实验是近 20 年在国内外迅速发展的一种化学实验新方法。它作为绿色化学的一项内容在 21 世纪将会推广普及。在无机与有机化学实验中由于用到易挥发、易燃、有毒的试剂较多，采用微型实验就显得更为迫切与必要。由全国微型化学实验研究中心周宁怀教授组织国内一些已开展微型实验教学的院校的骨干教师，总结近 10 年的经验，把教学效果优良的微型实验汇编成《微型有机化学实验》和《微型无机化学实验》两书，形成系列，形成体系，是很有意义的事情。这两本书既是青年学生学习掌握微型实验的教材，也是广大化学工作者、教师进修提高，掌握新的实验技术，拓宽科研方法的参考书。我衷心祝贺它们的出版。不少学校的教学实践经验表明，采用微型化学实验的试剂用量比对应的常规实验节约 90% 以上，时间缩短 1/3 左右。这意味着在同样的学时和经费的条件下，学生可以做更多的实验，这对改变我国学生动手能力弱的现状是一条可行的途径。实践还表明，微型实验在激发学生学习化学兴趣、强化动手能力、培养创新思维、树立环保观念上都拥有着独特的功效。正如戴安邦院士所指出的：大力推行微型化学实验，以加强化学教学的素质教育作用。我期望这套书的出版对推进我国化学实验的微型化变革，提高我国化学教育的质量等方面发挥积极作用。作为一项新生事物，微型实验尚在发展完善中，希望编著者注意收集读者的反映和实践中新经验与成果，在再版时及时加以增补修订，使我国的微型化学实验日臻完善。

陈耀祖

一九九九年春节

前 言

1993年夏，在大连举行的第三届全国微型化学实验研讨会上商定由天津大学、大连理工大学和杭州师范学院牵头编写本书，经过许多热心微型实验的同志们的共同努力，在全国微型化学实验研究中心和有关院校的支持下，这部系统反映我国微型无机化学实验研究与应用最新成果的著作终于付梓，这是值得庆幸的。

本书在扼要介绍微型实验的概念和国内外微型无机实验的发展概况、基本仪器和操作后，分章介绍了基本操作、化学原理与常数测定、重要的元素和化合物、应用无机等微型实验90余个。其中包含了几项国家级优秀教学成果的内容；不少实验反映了科研进展和联系生产和生活实际的内容，并采用了一些新技术，如微波辐射合成、纳米材料和超强酸制备、非硫化氢系统阳离子分离、化学发光等等。为了扩大视野，对难溶电解的溶度积列出了多种测定方法，以期读者通过比较，不仅学到化学知识与技能，更学会科学的思维与方法。占总数2/3的实验属于基础无机的实验，其余是中级无机实验。因此，本书适合理、工、农、医、师范和军事院校无机化学和普通化学实验课程用作教材或主要参考书。本书与《微型有机化学实验》相互配套，是化学工作者和化学教师进修提高、掌握微型实验新方法的实验指导书。鉴于1997年国际奥林匹克化学竞赛已有微型实验竞赛试题，而我国选手正因微型实验没做好，失分严重，而痛失金牌。因此，本书又可作为各省市培训化学竞赛选手的实验教材。

本书由全国微型化学实验研究中心周宁怀主编，迟玉兰、沈君朴、闭献树为副主编。除牵头学校外，北京师范大学、华东师范大学、天津师范大学、广西师范大学、山西大学、福州大学、郑州轻工业学院、昆明医学院、解放军后勤工程学院、广西医科大学、第四军医大学等院校的教师参加编写（参编作者在所撰写实验后注出）。朱绮琴、盛国定、许绍权、杨家玲、徐甲强、孟平安、孙天祥、徐青、黄超翔、屠小燕、马国春等同志在组编稿件上作了许多工作，付出了辛勤的劳动。陈耀祖院士对本书的编写一直给予关心与指导，并在百忙中为本书作序。在此，我们谨向陈先生致以崇高的敬意和衷心的感谢。我们还要感谢教育部、中国化学会和高等院校化学教育研究中心的有关领导长期以来对微型实验工作的关心与支持。本书是教育部高师教育面向21世纪教改项目(JS180B)的一项成果。

在本书定稿付印时，传来了德高望重的戴安邦院士逝世的噩耗。戴老生前十分关心微型实验工作。1998年春天，98岁高龄的他了解到第四届全国微型实验研讨会筹备情况后，亲自执笔写下了128个字的题词（见正文第2页），对开展微型实验的目标、意义和对师生的要求都作了明确的阐述。而今这题辞竟成了戴老的绝笔！给我们的震撼，给我们的教益是今生难忘的！戴老一贯认为上好化学实验课，是实施全面化学教育的最有效的途径。他很重视实验教材和实验室的建设。谨以此书敬献于戴老灵前，寄托我们深切的悼念！我们期待与广大读者一起努力，早日实现戴老：“大力推广微型化学实验，……以加强化学教学的素质教育作用。”的要求。

周宁怀

1999年5月

· iii ·

前 言

1993年夏，在大连举行的第三届全国微型化学实验研讨会上商定由天津大学、大连理工大学和杭州师范学院牵头编写本书，经过许多热心微型实验的同志们的共同努力，在全国微型化学实验研究中心和有关院校的支持下，这部系统反映我国微型无机化学实验研究与应用最新成果的著作终于付梓，这是值得庆幸的。

本书在扼要介绍微型实验的概念和国内外微型无机实验的发展概况、基本仪器和操作后，分章介绍了基本操作、化学原理与常数测定、重要的元素和化合物、应用无机等微型实验 90 余个。其中包含了几项国家级优秀教学成果的内容；不少实验反映了科研进展和联系生产和生活实际的内容，并采用了一些新技术，如微波辐射合成、纳米材料和超强酸制备、非硫化氢系统阳离子分离、化学发光等等。为了扩大视野，对难溶电解的溶度积列出了多种测定方法，以期读者通过比较，不仅学到化学知识与技能，更学会科学的思维与方法。占总数 2/3 的实验属于基础无机的实验，其余是中级无机实验。因此，本书适合理、工、农、医、师范和军事院校无机化学和普通化学实验课程用作教材或主要参考书。本书与《微型有机化学实验》相互配套，是化学工作者和化学教师进修提高、掌握微型实验新方法的实验指导书。鉴于 1997 年国际奥林匹克化学竞赛已有微型实验竞赛试题，而我国选手正因微型实验没做好，失分严重，而痛失金牌。因此，本书又可作为各省市培训化学竞赛选手的实验教材。

本书由全国微型化学实验研究中心周宁怀主编，迟玉兰、沈君朴、闭献树为副主编。除牵头学校外，北京师范大学、华东师范大学、天津师范大学、广西师范大学、山西大学、福州大学、郑州轻工业学院、昆明医学院、解放军后勤工程学院、广西医科大学、第四军医大学等院校的教师参加编写（参编作者在所撰写实验后注出）。朱绮琴、盛国定、许绍权、杨家玲、徐甲强、孟平安、孙天祥、徐青、黄超翔、屠小燕、马国春等同志在组编稿件上作了许多工作，付出了辛勤的劳动。陈耀祖院士对本书的编写一直给予关心与指导，并在百忙中为本书作序。在此，我们谨向陈先生致以崇高的敬意和衷心的感谢。我们还要感谢教育部、中国化学会和高等院校化学教育研究中心的有关领导长期以来对微型实验工作的关心与支持。本书是教育部高师教育面向 21 世纪教改项目（JS180B）的一项成果。

在本书定稿付印时，传来了德高望重的戴安邦院士逝世的噩耗。戴老生前十分关心微型实验工作。1998 年春天，98 岁高龄的他了解到第四届全国微型实验研讨会筹备情况后，亲自执笔写下了 128 个字的题词（见正文第 2 页），对开展微型实验的目标、意义和对师生的要求都作了明确的阐述。而今这题辞竟成了戴老的绝笔！其给我们的震撼，给我们的教益是今生难忘的！戴老一贯认为上好化学实验课，是实施全面化学教育的最有效的途径。他很重视实验教材和实验室的建设。谨以此书敬献于戴老灵前，寄托我们深切的悼念！我们期待与广大读者一起努力，早日实现戴老：“大力推广微型化学实验，……以加强化学教学的素质教育作用。”的要求。

周宁怀

1999 年 5 月

目 录

序

前言

第一章 引论	(1)
§ 1.1 微型化学实验的概念	(1)
§ 1.2 微型无机化学实验的进展	(2)
§ 1.3 对微型化学实验的评价	(8)
第二章 微型无机化学实验的仪器与基本操作	(11)
§ 2.1 高分子材料制作的微型仪器及其操作	(11)
§ 2.2 微型玻璃仪器	(14)
§ 2.3 其他微型实验仪器	(18)
第三章 基础微型化学实验	(20)
实验一 多用滴管和井穴板的基本操作	(20)
实验二 气体常数的测定	(24)
气压计的使用	(26)
实验三 二氧化碳分子量的测定	(27)
实验四 溶液的配制	(29)
比重计的使用	(31)
实验五 微型滴定	(32)
实验六 硫酸亚铁铵的制备	(33)
实验七 试剂 NaCl 的制备	(35)
第四章 化学原理与常数测定	(38)
实验八 氯化铵生成焓的测定	(38)
实验九 电离平衡	(40)
实验十 $I_3 \rightleftharpoons I_2 + I^-$ 平衡常数的测定	(42)
实验十一 电导法测定乙酸电离度和电离常数	(44)
DDS-11A 型电导率仪的使用	(46)
实验十二 pH 法测定乙酸电离常数	(47)
pHS-2 型酸度计的使用方法	(49)
实验十三 沉淀反应	(50)
实验十四 观察法测定碘化铅溶度积和溶解热	(53)
实验十五 乙酸银溶度积的测定	(54)
实验十六 氯化铅活度积的测定	(56)
通用离子计的使用	(60)
微型计算机(PC-1500)处理实验数据的程序及使用说明	(61)

实验十七	离子交换法测定硫酸钙溶度积	(64)
实验十八	分光光度法测定溶度积常数	(68)
	722 型分光光度计的使用方法	(71)
实验十九	电导法测定硫酸钡的溶度积	(72)
实验二十	电极电位法测定难溶电解质的溶度积	(74)
实验二十一	氧化还原反应	(76)
实验二十二	电化学	(79)
实验二十三	配合物的生成和性质	(82)
实验二十四	银氨配离子配位数的测定	(85)
实验二十五	磺基水杨酸铁配合物的组成及稳定常数的测定	(87)
实验二十六	平衡移动法测定 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ 的稳定常数	(89)
实验二十七	反应级数和活化能的测定	(91)
	直角坐标图的绘制技巧	(94)
实验二十八	Cr^{3+} 与 $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ 反应活化能的测定	(95)
实验二十九	物质结构与性质的关系	(97)
第五章	元素与化合物	(101)
实验三十	碱金属和碱土金属	(101)
实验三十一	过氧化钙的合成	(106)
实验三十二	硼、铝和碳、硅	(107)
实验三十三	胶体溶液	(110)
实验三十四	离子交换法制取碳酸氢钠	(112)
实验三十五	锡和铅	(114)
实验三十六	六氯合铅(IV)酸铵的合成	(116)
实验三十七	氨和铵盐	(118)
实验三十八	硝酸和亚硝酸及其盐	(121)
实验三十九	磷系列重要化合物的制备(设计性实验)	(124)
实验四十	砷、锑、铋	(127)
实验四十一	硫的化合物	(130)
实验四十二	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的制备	(133)
	微波辐射及微波炉的使用	(135)
实验四十三	卤素	(135)
实验四十四	氢溴酸的制备	(137)
实验四十五	氯气、氯酸钾、次氯酸钠的制取和性质	(140)
实验四十六	氯酸盐系列化合物的制备	(142)
实验四十七	四碘化锡的制备	(145)
实验四十八	四氯化锡的制备	(147)
实验四十九	铜、银	(149)
实验五十	磺胺嘧啶银的合成和测定	(153)
实验五十一	锌、镉、汞	(155)

实验五十二	离子交换法分离锌和镉	(158)
实验五十三	稀土元素化合物	(160)
实验五十四	钒的系列实验	(165)
实验五十五	铬、锰	(167)
实验五十六	乙酸亚铬的制备	(170)
实验五十七	铁系元素的系列反应	(171)
实验五十八	离子交换法分离检出 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+}	(174)
实验五十九	高铁酸钡的制备及其性质	(176)
实验六十	B-Z 振荡反应	(178)
实验六十一	常见阳离子的分离和检出	(180)
实验六十二	常见阴离子的鉴别	(184)
第六章	中级无机化学实验	(186)
实验六十三	硫酸铜的制备、分析与测试	(186)
实验六十四	$\text{Cu}(\text{II})$ 与二甲基亚砷配合物的制备及红外分析	(189)
实验六十五	氯化一氯五氨合钴(III)配合物的制备及其配离子电荷的测定	(190)
实验六十六	<i>cis</i> -和 <i>trans</i> - $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ 的制备及异构化速率常数的测定	(192)
实验六十七	铬(III)和草酸根顺、反异构配合物的制备与鉴别	(196)
实验六十八	铬(III)的系列配合物的合成及其分裂能的测定	(198)
实验六十九	亚硝基二磺酸钾的制备及其 ESR 谱	(201)
实验七十	氯化一氯五氨合钴(III)水合反应速率常数和活化能的测定	(202)
实验七十一	微波辐射制备磷酸钴纳米粒子	(204)
实验七十二	微波辐射合成磷酸锌	(205)
实验七十三	12-钨硅酸的制备、结构及性质	(206)
实验七十四	草酸合铁(III)酸钾的合成和组成测定	(209)
第七章	应用无机化学实验	(212)
实验七十五	水的净化及其纯度检测	(212)
实验七十六	生活用水总硬度的测定	(215)
实验七十七	自来水中微量 Cl^- 的测定	(216)
实验七十八	漂白粉中有效氯含量的测定	(218)
实验七十九	水中溶解氧(DO)的测定	(220)
实验八十	铵盐中氮含量的测定	(222)
实验八十一	动力学方法测定微量铜离子	(223)
实验八十二	茶叶中一些元素的分离和鉴定	(224)
实验八十三	复合维生素中 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量的测定	(226)
实验八十四	从海带中提取碘的离子交换法	(227)
实验八十五	紫菜中碘的提取及其含量的测定	(229)
实验八十六	硫酸二氨合锌的制备和红外光谱测定	(231)

实验八十七	水热法制备纳米氧化铁材料	(232)
实验八十八	室温固相反应法合成硫化镉半导体材料	(234)
实验八十九	固体超强酸的制备及表征	(236)
实验九十	废水电化学净化	(238)
实验九十一	硫酸铁铵的制备(设计性实验)	(239)
实验九十二	由废铝箔制备聚碱式氯化铝	(240)
实验九十三	化学发光	(241)
	SHG 型生物化学发光仪的结构与使用方法	(242)
参考文献	(245)
附录	(246)
I	常见阳离子的鉴定方法	(246)
II	常见阴离子的鉴定方法	(249)
III	特殊试剂的配制	(250)
IV	八面体模型纸片	(251)

第一章 引 论

§ 1.1 微型化学实验的概念

微型化学实验 (microscale chemical experiment 或 microscale laboratory, 简称为 M.L.) 是化学实验方法的创新性的变革, 近 20 年来在国内外进展很快。它是在微型化的仪器装置中进行的化学实验, 其试剂用量比对应的常规实验节约 90% 以上。

现举两个微型实验的例子:

[例一] 水的电解与氢氧爆鸣 一个吸入 5% NaOH 3mL 的多用滴管吸泡两侧分别插入一根大头针作电极(注意互不接触), 如图 1-1 放置在六孔井穴板中。多用滴管的径管弯曲伸入含有 1~2 滴洗发香波(作起泡剂)的水溶液中。把 6~9V 电池的正负极分别接在电极上, 水即开始电解。生成的氢、氧混合气经径管通到水溶液中以鼓泡形式收集在溶液表面上, 电解约 1min, 水溶液表面布满氢氧混合气体气泡时, 即可用燃着的火柴去点燃, 爆炸响声清脆但非常安全。继续电解半分钟又可再次爆鸣……

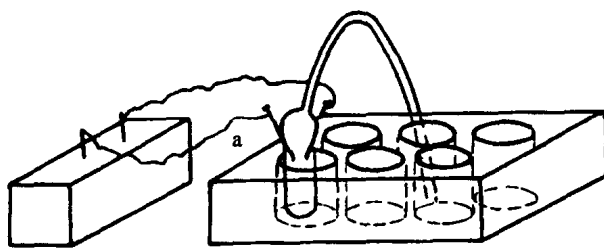


图 1-1 水的电解与氢氧爆鸣

[例二] 无机制备 反式一氯一羰基二(三苯膦)合铑(I)的合成: 25mg 三氯化铑 (~0.12mmol) 溶于 1.5mL 二甲基甲酰胺中, 于 5mL 圆底烧瓶里加热回流 20min, 红色溶液变为柠檬黄色, 冷却。吸出溶液置于小烧杯中, 在通风橱内边搅拌边加入少量三苯基膦 (PPh₃), 总共加入 100mg。继续搅拌直到无 CO 气泡生成。此时, 有闪亮的黄色晶体 Rh(CO)Cl(PPh₃)₂ 析出。滴加数滴无水乙醇, 并以冷水浴冷却 20min, 使晶体完全析出。减压滤集晶体, 用少量无水乙醇和乙醚洗涤晶体, 置空气里晾干。测定产品熔点与红外光谱。

这两个实验显示了微型实验的两个基本特征: 仪器微型化和试剂量少, 还表明微型化学实验不是常规实验的简单缩微或减量, 而是要在微型化的条件下对实验进行重新设计与探索, 达到以尽可能少的试剂来获取尽可能多的化学信息的目标。对用于教学的微型实验还要有现象明显、便于操作、效果优良、成本低、易推广的特点。在化学教学中研究和应用微型实验是在创新思维、环保观念和面向全体学生的教育思想指导下的教学实践。这也就是微型化学实验具有越来越大的魅力的原因。迄今为止, 国内已有 800 余所大、中

1107948

· 1 ·

学校开始采用微型化学实验。我国化学界泰斗 98 岁高龄的戴安邦院士,在了解到微型化学实验在国内的进展情况后,耄耋之年,欣然提笔写下题辞:“大力推行微型化学实验,使全国中学的化学教学皆有学生的单人实验作业,以加强化学教学的素质教育作用。因为学生在化学实验室的作业中,不仅学到第一手化学知识和动手技术;由于教师指导得法,循循善诱,严格要求,更受到科学方法和思维的训练;还得到科学精神和品德的培养。”著名化学家陈耀祖院士也题辞:“化学是一门实验性科学,在化学教育中化学实验的教学至关重要。采用微型化学实验仪器可以节约试剂和时间,并得以训练学生操作的技巧,使教学者得以在有限学时之内,有限经费条件下完成实验教学的要求,所以有关微型化学实验仪器的研究是应该予以支持与鼓励的,使之日臻完善并加以推广”。这些凝聚着老一辈化学家的睿智、经验与期望的题辞对开展微型实验的意义、目标、方法和对师生的要求都作了明确的指示。我们要认真学习领会,努力实践,扎实地推行微型实验。以发挥微型化学实验在素质教育中的作用,使我国化学教育能适应 21 世纪人才的需求。

微型实验试剂用量少,但与微量化学实验是不同的概念。传统上,微量化学是指微量或痕量组分定量测定方法、理论和技术,即微量分析化学。而微型化学实验包括中学化学到大学无机、有机化学等各类在微型装置中以少量试剂来进行的实验。所以微型化学实验的学科领域覆盖面比微量实验要宽得多。它运用了一些微量化学的技术,但实验的对象与内容上却超越了微量化学的范围。从具体内容上看,既有物质组成和理化性质定量或半定量测定的微型实验,也有单质与化合物制备与反应现象观察检证的实验,像半微量定性分析中点滴反应、色层技术等都是微型实验的内容。总之,微型化学实验的类型很多,对它的试剂用量没有必要也很难规定一个划一的数量界限。只要明确相对于常规实验来说,微型实验试剂用量要少得多,而且仪器装置微型化的实验。我们把微型化学实验定义为“在微型化的仪器装置中进行的化学实验,其试剂用量比对应常规实验少 90% 以上。”,淡化了试剂用量的明确限量,突出了微型实验的两个基本特征。美籍华裔化学家马祖圣教授(Prof. T. S. Ma)提出微型化学是以尽可能少的试剂,来获取所需化学信息的实验原理与技术。

§ 1.2 微型无机化学实验的进展

1.2.1 历史背景

纵观近代化学发展的历史,化学实验的试剂和样品的用量是随着科学技术的发展、实验仪器精确程度的提高而逐渐减少的。16 世纪中叶,当时工业的前沿——冶金工业中化学分析的样品用量为数公斤。1700 年,Homborg 在研究化学计量关系时,样品的用量为 10~100g。19 世纪三四十年代,已造出灵敏度达到 0.5mg 的分析天平,以至重量分析样品量已在 1g 以下。1900 年,Nernst 研制了一种可称到小数后 5 位的扭力天平,试图进行 1mg 样品的分析。1911 年,奥地利学者 F. Emich 等开展了主要原料用量在 mg 级的有机合成的探索研究。1915 年,出现了称量读数准至小数后第 6 位的 Kuhlmann 天平。次年,Frilz Pregl 试验成功地用 3~5mg 有机物样品作碳、氢等元素的微量分析。为表彰他的贡献,1923 年度的诺贝尔化学奖授予了他。

与此同时,在化学教学实验中也存在着逐渐减少试剂用量的趋势。早在 1835 年,爱

尔兰教师 D. R. Reid 就提倡实验小型化 (small-scale)。Emich 或 Pregl 的工作为有机实验的小型化、微量化奠定了基础。1925 年, 埃及 E. C. Grey 出版《化学实验的微型方法》是较早的一本微型化学实验大学教材。

20 世纪中期, 半微量有机合成、半微量定性分析在教学中的应用出现了一个高潮。50 年代, 马祖圣教授在纽约大学开设有机化学微量技术课 (含合成、分离和纯化有机物)。1955 年在维也纳举行的国际微量化学大会上, 他建议以 mg 作为微量实验的试剂用量单位, 现已被广泛采用。1975 年, 马先生与同事总结科研、教学经验编著《化学中的微型实验操作》有很大影响。同期, J. T. Stock 和 Stephen Thompson 进行了微型化实验的研究, 在 Chemtrek 和美国化学教育上发表多篇有关论文。从 1982 年起, 美国的 Mayo 和 Pike 等人开始在基础有机化学实验中采用主试剂在 mmol 量级的微型制备实验, 取得成功, 从而掀起了 80 年代研究与应用微型实验的浪潮。可见化学实验小型化、微型化的趋势源远流长, 是化学学科发展的必然趋势。长期积累的半微量有机制备的实践经验和各种高精度现代实验仪器的广泛使用为微型化学实验在 80 年代脱颖而出提供了坚实的基础。微型实验的出现不是偶然的。

1.2.2 国外微型无机化学实验的进展

Mayo 等人研究微型有机化学实验, 首先着眼于环境保护和实验室安全的需要。科技的发展使人们对环境保护工作越来越重视。各国政府对三废的排放、空气和工作场所空间有害物质的最高允许浓度等都以法规形式作了严格的规定。表 1-1 是我国制定的车间空气中有害物质最高允许浓度。对化学实验室内空气中有害物质的最高允许浓度, 可参照表 1-1 的规定执行。各国对水资源的保护也制定了严格的标准和措施。在发达国家, 由于实现了昼夜连续自动的环境监测, 对环保法规执行情况监督是很严格的。一旦发现三废排放超过标准, 责任单位不仅会受到停水、停煤气的惩罚, 而且学生可以实验室空气污染超标, 危害身体健康为由, 通过保险公司向学校索赔。

表 1-1 车间空气中有害物质的最高允许浓度 (摘录)

物质名称	最高允许浓度, mg/m ³	物质名称	最高允许浓度, mg/m ³
镉及其化合物	1.0	三苯甲膦酸脂	0.3
甲醛	3	有机汞化合物	0.005
四氯乙烯	200	汞	0.02
甲酚	10	钒化合物	0.1
乙腈	3	草酸	2
丙酮	400	三氧化铬、铬酸及其盐 等 (换算为 CrO ₃)	0.05
丙烯腈	2	三氯化磷	0.5
苯及其同系物	1	五氧化二砷	0.3
乙二胺	4	氯化锂	0.05
二氯甲烷	200	石墨粉尘	6
环己醇	50		

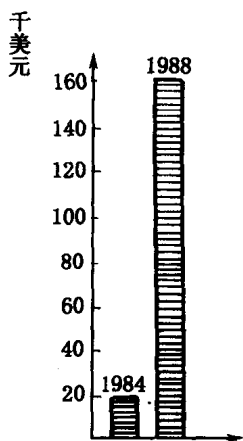


图 1-2 美国 Vermont 大学处理三废经费增长情况

因此,发达国家的学校现在对化学实验的三废处理非常重视,投入大量资金。图 1-2 是美国一所大学近年来用于三废处理的费用增长情况的示意图。该校 1988 年处理三废的费用是 1984 年的 8 倍,达到 16 万美元之多。其他院校亦有类似情况。化学实验的三废中化学物质的种类很多,而数量却不大。过去采用的三废经稀释后排入下水道的做法已被禁止。要分门别类地把各种化学废物加以收集、处理,再按规定送到指定地方堆放,这不是轻而易举的事情。国外某些学校用于三废处理的开支已大于化学系用来购买试剂的费用,成为沉重的负担。

针对上述情况,Mayo 和他的同事首先围绕着改善化学实验室的空气品质作了较为系统的测试和研究。他们分别测定了有机化学实验室各种单元操作时,试剂的挥发量与在实验室空气中的浓度。

实验表明空气中最大允许浓度在 $3\text{mg}/\text{m}^3$ 以下的化学试剂的用量应加以限制。从改善实验室空气品质的角度,把实验试剂用量尽量减少是根本措施。现代精密仪器象色谱仪(GC)、高压液相色谱(HPLC)、红外光谱(IR)、紫外光谱(UV)、核磁共振(NMR)等的广泛使用,促使许多化学实验将合成与鉴定融为一体。

从而使化学实验微型化的可行性和必要性更为突出。上述精密仪器用于化合物的组成与结构的测定有两个显著的特点:①样品用量只需几微克至几十毫克,且多能回收;②测定速度比经典化学方法要快得多,所得到的信息也大得多且很精确。采用这些仪器后,常规化学制备实验所得到的产物大大超过了分析鉴定所需的样品的数量。表 1-3 统计了几个典型的常量合成的产物数量和实际作仪器分析鉴定的样品所需用量,表明 90% 以上的常量制备产物是剩余的。这不仅是很大的浪费而且增加了三废处理的负担。

而有机和无机化学实验中用到挥发的、易燃的、有毒的试剂较多,如何减少化学实验的试剂用量就成为迫切的课题。Mayo 等人在半微量有机制备的基础上,研究开发了一套以他的名字命名的微型仪器,用于大学二年级基础有机实验的微型化取得了成功。在 187 届美国化学会年会(1984)上,他们的经验受到重视。美国化学教育杂志连续刊出了他们微型实验的系列论文。1986 年 Mayo 等编著的《微型有机实验》出版。全书共汇集从基本操作训练到多步骤有机制备的微型实验 84 个,覆盖了大学基础有机实验并有所提高。与此书配套的 Mayo 型有机制备仪也由厂家批量生产,于是在美国许多院校掀起了有机化学实验微型化的热潮。一些以科研见长的著名学府也逐渐重视这一趋势。如加州大学 Irvine 分校 1987 年秋学期开始在 23 个班次、760 个学生的有机实验中采用了微型实验。Michigan 大学把采用微型实验作为全面更新大学化学课程内容和教学方法的一

表 1-2 一些操作对实验室空气品质的影响

操 作	药剂挥发在实验室中空气的浓度, mg/m^3
1. 丙醛试剂瓶敞开	1.8
2. 1h 倾倒丙醛 30 次	20
3. 1h 分离异丁醛 30 次	22
4. 1h 溅洒异丁醛 15 次	160

注:测定时实验室通风速率为 $16.5\text{m}^3/\text{min}$;实验室大小与形状所决定的混合因数为 0.3。

项重要措施。

表 1-3 常规制备实验产物数量和仪器分析样品需用量对比

产物化学式	常规实验制得 产物量, g	分析试样需用量	多余产物所占的 百分数, %
NH_4BF_4	5.0	0.1g 作 ^{19}F NMR	98
SnI_4	2.7	5mg 测熔点	>99
$\text{LuFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$	2.0	5mg 测熔点 0.1g 作 ^1H NMR	94
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$	15	50mg 作溶解度试验	>99
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	8	0.1g 作 NMR 3mg 用于 IR	98
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	8	5 μL 用于 GC	>99
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{—CH}_2$	4.8	3mg 用于 IR	>99
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_3\text{H}_4\text{COCH}_3$	3	75mg 用于柱色谱	97

国外微型有机化学实验的迅速推广,带动了无机化学、普通化学和中学化学的微型实验的研究和开发和利用。Zvi Szafran 与他的同事在 1986 年开始,在 Merimack 学院的中级无机化学实验中采用微型实验,次年实现全面微型化。他们编著的《微型无机化学实验》在 1990 年出版。全书分为十章,在介绍了基本原理与方法,各种近代测试仪器的使用后,按主族元素、过渡元素、金属有机化合物和生物无机化学等分章汇编微型化学实验共计 49 项题目 83 个实验。其中大部分是无机合成辅以性质与组分的测试实验。如碱土金属草酸盐化合物的合成与热分析;金属的二甲亚砜(DMSO)配合物: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ 、 $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ 、 $\text{RuCl}_2 \cdot 4\text{DMSO}$ 的制备;核磁共振法研究分子的流变性——一种炸药的制备等,其中有不少是颇为新颖的实验。这是发挥微型实验的特点,使一些由于试剂昂贵或安全原因不能在常规条件下开出的实验,通过微型化而开出这方面的实验。无机化学微型实验使一度处于萎缩状态的国外大学无机化学实验室得到了复苏。近几十年里,金属有机化合物的研究有了长足的发展,但是在大学无机化学实验中却很难开出这方面的实验。这是由于:①实验需要用到一些昂贵的试剂,如 PtCl_4 (54 美元/克), $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (57 美元/克),而生化试剂价格更高,即使是美国的一些大学也负担不起;②严格的三废排放规定要求分门别类的处理无机化学实验室中众多的化学物质,花费很大,迫使常规实验只用 Co、Cr 等廉价材料和药品;③化学在一般美国青年中印象不佳,加上职业市场的牵制,使以化学为主修科课目,尤其是以无机化学为主修课的学生人数减少。一些学校甚至关闭了无机化学实验室。采用微型化学实验能显著地改变以上不利因素,如合成四(三苯基磷)铂(0)这个氧化数为零的新颖化合物的微型实验只需用 25~50mg PtCl_4 ,成本低却能激发学生的兴趣。

J. L. Mills 和 M. L. Hampton 合著的《普通化学微型实验》,汇集了供大学一年级化学实验使用的微型实验 20 个。他们指出已经开发的微型实验项目接近常规普化实验数目

之半。Zvi Szafran 等人又于 1994 年出版了《微型普通化学实验》一书。从最基本的安全知识和有效数据处理开始,依次介绍了仪器与基本操作、化学原理、溶液化学、常数测定、无机化学、无机定性分析、有机化学的微型实验共 40 个。覆盖了现行普化课程的全部内容,所用的仪器从量筒读数开始训练,一直用到原子发射光度计、红外光谱仪。内容的跨度比我国普化实验要大,每个实验都设计成研究式的解决一个具体问题的过程。

值得注意的是国际上著名的美国化学教育杂志从 1989 年 11 月号起开辟了由 Zipp 博士主持的微型化学实验专栏(该刊在 1975 年开辟计算机在化学中的反应专栏,至今不衰,影响深远)。这是微型实验已成为国际化学教育发展的重要趋势的一个标志。在美国化学会、环境保护署的关心与资助下,全美微型化学研究中心(The National Microscale Chemistry Center)已于 1993 年正式成立,其任务是积极组织培训各类学校的化学教师,开展国际学术交流,加快推广微型实验。

与此同时,加拿大、德国、瑞士、日本、澳大利亚、印度、泰国、新加坡等国,也程度不同的开展了微型实验的研究与应用工作。有趣的是,按照约定俗成的原则,在英语中已用 Microscale Chemistry 取代 Microscale Chemical Experiment 而成为一个专用名词,经常出现于国际会议议题或书刊中。英国皇家化学会于 1995 年出版了《微型化学实验》。澳大利亚与南非共和国也成立了推广微型化学的研究中心。由国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)所属国际化学教育委员会(CTC)主席 Bradley 博士主持的微型实验推广项目(目标是让每个学生亲自动手实验)已在非洲和亚洲的一些国家或地区得到实施。采用的是由南非 Witwatersrand 大学 RADMASTE 中心开发研制的塑料微型仪器和编写的实验手册。后者所列的实验有:化学平衡与移动、酸碱滴定、浓度对反应速率影响、 H_2S 的制备与性质、多相反应的速率影响因素、中和热的测定、沉淀反应计量系数的确立、盐酸的制备与性质、硝酸的制备与性质、氨、氯气的制备与性质、 SO_2 的制备与性质、置换反应、纸上层析、碱金属与碱土金属、空气污染等颇有新意的微型实验。

德国 M. K. El Marsafy 博士多年来在埃及的大中学校从事微型化学教学,编有《微型化学实验》一书,他与瑞士学者 Cosandey 博士都是采用注射器等日常用品来进行微型实验。90 年代以来举行的历次国际化学教育大会(英语简称为 ICCE,每二年举行一次)和 IUPAC 学术大会(每四年一次)都把微型实验列为会议的议题。1998 年在开罗召开的第 15 届 ICCE 上安排了微型实验为主题的大会报告,分会研讨、讲习会和墙报仪器展讲等多种学术交流活动,共发表论文 10 多篇,表明微型实验在国际上已进入快速推广的阶段。不久前由我国微型化学实验研究中心和香港浸会大学化学系倡议建立亚太地区微型实验研究协作网,现已得到美国、日本、新加坡等 9 个国家或地区的学者的响应。相信此协作网的运作,将促进亚太地区(或国家)微型实验的研究与推广应用。

1.2.3 微型化学实验在我国的进展

1989 年我国高等学校化学教育研究中心把微型化学实验课题列入科研计划,由华东师范大学和杭州师范学院牵头成立了微型化学实验研究课题组开展国内微型实验的系统研究与应用工作。与国外不同的是我国微型实验的研究是由无机、普化的微型实验——大一化学的微型实验和中学化学的研究开始的。课题组把微型实验的仪器装置(硬件)的研制开发作为基础工作,由杭州师范学院承担了原国家教委下达的微型化学实验成套玻

璃仪器(微型化学制备仪)和塑料系列微型仪器(多用滴管和井穴板)等教学仪器新产品的研制任务;华东师范大学与工厂合作研制初中微型化学实验箱(室)。经过近两年的努力,前两个新产品通过了国家教委的鉴定,初中微型化学实验箱通过了北京市教委鉴定,均已投产面市。

原国家教委专家组对塑料微型仪器的鉴定意见是:“此套仪器能替代部分常规化学实验中的试管、烧杯、离心管、试剂瓶等,单独或经组合使用可完成大学普化、无机和中学化学的许多实验,达到微型化的目的,并能取得良好的实验效果,同时大量节省药品,降低实验成本,属国内首创”。

此套仪器经过国内外数百所大、中学校 5 万余人次的使用,效果很好。1995 年由原国家教委装备司正式列入中学理科教学仪器目录并规定了各类学校班级至少应配备的数量(I 类配备标准学校 25 套/班;II 类配备学校 13 套/班),向全国推广。在实践的基础上,现又开发了滴管架和井穴多用盖,仪器盒等配件,迈出了微型仪器系列配套标准化、规范化的步伐。

摸索试验适合教学使用微型实验的方案(软件)是课题组工作的又一个重点,坚持微型实验硬件、软件开发并举是课题组的研究方针。经过许多同志的努力,我国自编的首本《微型化学实验》于 1992 年出版。它包括引论、普化微型实验、无机微型实验、有机微型实验等四个篇章,共收集 60 个实验。其中属于基础无机化学的微型实验共 35 个。此书的出版对微型实验在国内的推广应用起到了重要作用。此后浙江大学李明馨教授主编的《普通化学实验》等教材开始编入一些微型实验。1993 年国家教委工科教学指导委员会应用化学专业制定的无机化学实验的教学基本要求列入了微型实验,加快了微型实验的推广应用进度。天津大学沈君朴主编《无机实验化学》、清华大学袁书玉主编《无机化学实验》和西北大学史启祯等主编《无机与分析化学实验》等教材已编一定数量的微型实验。华东师范大学陆根土坚持实践摸索了无机化学实验实现整体微型化的经验。1995 年他执笔编写了《无机化学教程(三)实验》共编入 45 个基础无机实验,其中大多数实验并列常规实验和微型实验的方法,表明在国内无机实验微型化的步伐迈得较快。我国是无机、普化实验的微型化带动有机化学和中学化学实验的微型化。目前扩展到分析化学、物理化学、医用化学和高分子化学实验的微型化探索并取得了可喜的成果,形成了中国开展微型实验工作的特色:虽然起步较国外稍晚,但从无机起步迅速扩展到其他学科领域,学科的覆盖面宽,微型仪器开发系列配套比较完整且价格低廉,在国际上具有竞争力。由中国化学会主办的全国第 4 届微型化学研讨会于 1998 年 4 月在杭州举行,有来自全国 30 个省市的代表 238 人出席。美国和我国台湾地区的学者也专程前来参加,盛况空前。根据有关文献资料统计,迄今为止,国内已有 800 余所大、中学校开始在教学中应用微型实验,显示了微型实验在国内已进入大面积推广阶段。据不完全统计,90 年代以来《化学通报》和《大学化学》等杂志发表微型化学实验方面的论文近 50 篇。有 10 多项成果分别获得了全国高校国家级优秀教学成果奖、全国师范院校面向基础教育改革实验项目优秀成果奖和省级奖励。

新近,周宁怀等人牵头的课题组申报“强化实验教学,推动中学化学教学内容与模式改革”的课题被列为教育部高师教育面向 21 世纪教育改革项目。针对我国化学教育中实验教学是最薄弱的教学环节,学生实验动手率低,实践能力差这个“根本性的缺陷”,摸索