

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……

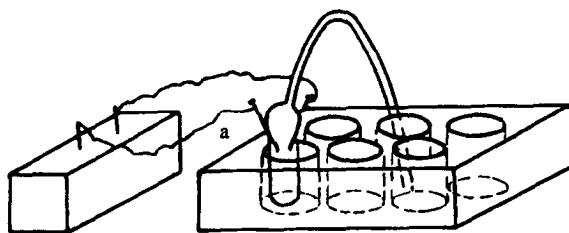


图 1-1 水的电解与氢氧爆鸣

[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 (PPh_3) 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 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ 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

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毒物质最高允许浓度。对化学实验室内空气中有毒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的监督是很严格的。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 车间空气中有毒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
锑及其化合物	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	0.05
丙烯腈	2	等(换算为 CrO ₃)	
苯及其同系物	1	三氯化磷	0.5
乙二胺	4	五氧化二砷	0.3
二氯甲烷	200	氯化锂	0.05
环己醇	50	石墨粉尘	6

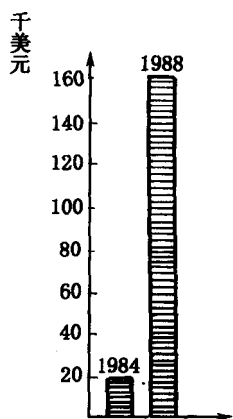


图 1-2 美国 Vermont 大学处理三废经费增长情况

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 年秋季学期开始在 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
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COCH}_3$	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(三苯基膦)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、纸上色谱、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 筹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 and 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

通过推广微型化学实验，实现每人一套仪器，个个动手实验，以实验教学革新带动化学教学改革贯彻全面推进素质教育，实施以培养创新精神和实践能力为核心的素质教育的研究与探索实践。预期通过这个课题进一步深化微型化学实验的研究与应用，使之为我国化学教育的质量提高，为素质教育的实施作出更大的贡献。

经教育部有关领导同意，全国高校化学教育研究中心已发文正式同意成立全国微型化学实验研究中心，并作为它的专项学术研究机构，统筹协调国内的微型实验的研究与应用工作，开展国际学术交流。希望通过中心的工作，发动和组织更多的有识之士参加到微型实验研究的行列中来。在深入开展微型实验在教学中应用的同时，进一步拓展其在生产科研上的应用，使微型化学实验作为绿色化学的一项方法，发挥出更大的作用来。

§ 1.3 对微型化学实验的评价

微型化学实验，由于节省药品，仪器价格低，使实验的成本较常规实验显著下降。据

表 1-4 常量与微型实验合成磺胺嘧啶银的试剂用量与成本

试剂名称	常量合成	微型合成
磺胺嘧啶, g	5	0.125
硝酸银, g	3.4	0.085
氨水, mL	30	0.8
合成产率, %	74	74
药品成本/每人次, 元	5.24	0.11

国内外学校采用微型实验的统计，实验成本仅是常规实验的 1/10。下面列出我们试验的磺胺嘧啶银的微型合成与对应的常量合成的试剂成本对照（表 1-4）。如果再考虑微型实验导致的人力节约、三废处理费用的降低，则经济效益更是可观。例如，在纽约的气候条件下，维持一扇通风橱正常运转，每年的费用（动力 + 空调）为 1200 美元而采用微型化

学实验后，一般实验产生的有害气体量少，在多数情况下，只要以湿润相应试剂的棉花即可吸收掉有害气体，不必使用通风橱。显著的经济效益与环保效益，促使许多国外的大学下决心尽快采用微型化学实验。一些学校估算用于购置微型化学实验的仪器和与之配套的精密仪器的投资，可在 4~6 年内因上述节省开支而得到补偿。

微型化学实验使化学实验室的安全程度提高了，火灾、伤害等意外事故显著减少。教学实践还发现，学生在使用微型玻璃仪器时仪器的破损率也较使用常规仪器时显著下降。这是因为：①学生在做微型化学实验时比较细心；②微型玻璃仪器的质量壁厚比显著下降，仪器耐冲击性提高。

在国外，微型化学的迅速推广着重于环境保护和化学实验室安全的需要，体现了现代科学技术发展水平的要求。通过实践，我们体会到微型实验除了具有现象明显、操作简便快速、节省经费、减少污染、安全等优点外，微型实验在培养提高人的科学素质上也有着独特的功效与地位。

微型实验有助于树立绿色化学的观念，它是绿色化学的组成部分。自 90 年代初联合国环发会议提出了可持续发展的战略思想很快得到世界各国的重视。实施可持续发展战略已成为我国国策。绿色化学作为研究和设计在科研与生产中实现没有或只有很少环境负作用，并在技术上可行的化学过程的一门学问，是在化学化工领域贯彻实施可持续发展战略的具体行动，它使用化学药品的基本原则是：①不用危害品（Reject）；减少用量

(Reduce); 循环使用 (Recycle); 回收利用 (Reuse)。

显然这个 4R 原则也是微型实验所遵循的原则。微型实验还表明点滴的化学试剂都能发生明显的化学反应。因此，决不能像过去那样，做完实验，把废液往下水道一倒，自来水一冲了事；即使对很少量的三废，实验也要作必要的处理。这种观念与习惯的养成为实施绿色化学打下了坚实的基础。所以微型化学实验是绿色化学的一项实验方法，是迈向 21 世纪的化学工作者都应该掌握的一项技术。推行微型化学实验，不是由于教育经费不足、实验条件差而采取的一项权益之计（当然，经费不足使采用微型实验的现实性更为突出）。不然，就难以理解为何发达国家也在积极推广微型实验。1997 年国际奥林匹克化学竞赛已有做微型化学实验的试题（占 40 分）而我国选手最高成绩只拿到 12.4 分，痛失金牌。这个教训值得那些认为重点学校常规实验仪器齐全，不需要微型实验的同志深思的。要从贯彻落实可持续发展战略的高度认识推广微型化学实验的必要性。

当前，化学在一般公众心目中形象不佳。往往把化学与环境污染、有毒、爆炸等等画上等号，以致不少青少年和他们家长对化学“畏而远之”。然而微型实验的仪器精致、小巧，与玩具相似，学生拿到手中立即兴趣盎然，爱不释手，马上从心理上缩短了与化学的距离。加之不少微型实验设计巧妙，操作简便、安全，实验成功率高，因此它在激发学生对化学的兴趣，改变化学在青少年中的形象起着重要的作用。

微型仪器价格低廉，易于实现学生每人一套，个个动手，这对于改变目前中学生化学实验动手率低，黑板上画实验，考试背实验的弊病是有效的途径。所以戴安邦院士要求“大力推行微型化学实验，使我国中学化学教育皆有学生单人作业的实验”。

微型化学实验，特别是微型制备并非是常规实验的简单缩微，其中相当一部分是近代科研方法的模拟。它将合成与表征融为一体，利用各种现代仪器对实验制得的少量产物进行组成与结构的测试。通过由常量到微型实验的方法演变，使学生体会到如何应用化学原理来重新设计、改造、组合各种仪器装置，以满足不同规格实验操作的要求。这个灵活应用知识与技能的过程，激活了学生的思路，对于培养创新思维有着重要作用，而“创新是一个民族的灵魂，一个国家兴旺发达的不竭动力”。充分发挥微型实验在培养学生创新思维的功能，值得高度重视。

微型化学实验节省又安全，排除了教师的不少“后顾之忧”。他们可把精力集中到进行教学内容与模式的改革的探索上来。小巧便携的微型仪器及试剂滴瓶，为课堂进行边讲边做提供了便利，改变课堂灌输式的教学，摸索以学生为学习主体的发现式、探索式的教学模式已取得了初步得经验。例如一些院校为高年级学生开设微型化学实验选修课，在完成几个基础实验、基本掌握微型仪器的操作规范后，让学生分头进行设计实验，综合训练运用已学知识和技能解决实际问题的能力；也有对同一实验项目，设计采用不同原料（或溶剂）和不同用量等条件，由学生分头实验，改变过去那种实验内容与要求过于划一的格局，以调动学习的积极性。让他们在主动探索的气氛中，做好实验，增长能力。微型实验还为开展第二课堂，课外科技活动提供了广阔天地。湖南新邵县的教师运用微型实验仪器组织学生对资江水质进行定期监测，写出的报告获得环保局的好评就是一个例子。

综上所述，微型实验在激发学生对化学的兴趣、强化动手能力的训练、培养创新思维、树立绿色化学观念上有着独特的功效。也就是说，采用微型实验是化学教育中实施素质教育的有效途径。充分发挥微型化学实验的功能，使它为提高化学教育质量服务，是化学

教师的一项新任务。一些地区已把微型化学实验列为继续教育的一门课程，这是有远见的举措。

微型化学实验的应用在医药卫生的科研与化验部门已很普遍，在其他科研单位和工农业生产部门的应用的报道尚不多见 这方面 要加强宣传 引起重视。

作为一项新事物的微型化学实验尚不完善，有待发展。它的方法本身也存在着一些局限性。例如 ①一些需要处理大量物料的实验，如从天然产物提取微量有效成分的实验不能使用微型实验方法；②微型实验的仪器与操作和实际生产工艺的差距较大，由微型实验探索得到的反应条件，应进行放大试验后才可在生产上应用 ③用微型实验方法制备物质的产率偏低，这是因为仪器沾附等损耗相对于原料用量的比例较大。因此，对微型合成实验操作技巧要求较高，否则实验不易成功。全面了解微型化学实验的优点与不足，有利于扬长避短，正确地运用微型实验。

推广微型化学实验并不是要用微型化学实验全部取代常规实验，而是要使两者取长补短，相辅相成地共同为提高化学教育质量，实施素质教育出力。探索在不同层次的各项化学课程中常规与微型实验理想的结合办法是当前化学教学改革的一个新课题。常规实验的操作是经历长期的实践检验确立的，学生要懂得基本操作的规范的道理和操作的要领，掌握正确的操作。但是也要看到操作规范也在发展，一些过时的规范逐渐在淘汰，微型实验也有操作规范，它们可能与常规操作有不同之处，但只要是符合科学原理并经过实践检验的，让学生掌握它并弄清其不同的原因，对培养学生的发散思维与动手能力只有好处。

展望 21 世纪，我们充满信心。让我们以扎实的工作，加大微型化学实验在国内外推广应用的步伐，为我国和国际化学教育事业作出更大的贡献。

（周宁怀）

第二章 微型无机化学实验的仪器与基本操作

§ 2.1 高分子材料制作的微型仪器及其操作

无机微型化学实验经常用到由高分子材料制作的一类微型仪器。它们制作精细规范,价格低廉,试剂用量少,不易破碎,易于普及。这是无机、普化(含中学化学)微型实验的一个特点,这类仪器主要是多用滴管和井穴板。

1. 多用滴管

由聚乙烯吹塑而成,是一个圆筒形的具有弹性的吸泡连接一根细长的径管而成(图 2-1) 国外多用滴管的型号列于表 2-1。

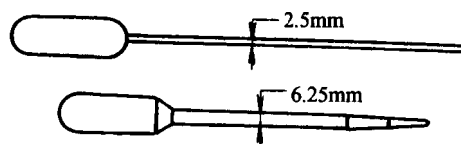


图 2-1 多用滴管

表 2-1 国外多用滴管

型 号	吸泡体积,mL	径管直径,mm	径管长度,mm
API444	4	2.5	153
API445	8	6.3	150

国内生产的多用滴管类似 API444 型。吸泡体积为 4mL。

多用滴管的基本用途是作滴液试剂瓶(图 2-2),供学生实验时使用。一般浓度的无机酸、碱、盐溶液可长期储于吸泡中。浓硝酸等强氧化剂的浓溶液和浓盐酸等与聚乙烯有不同程度反应的试剂不宜长期储于吸泡中;甲苯、松节油、石油醚等对聚乙烯有溶解作用,不要储于多用滴管中。

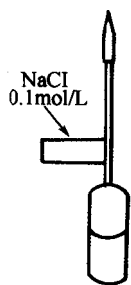


图 2-2 滴液
试剂瓶

市售多用滴管的液滴体积 $\sim 0.04\text{mL}/\text{滴}$ 。利用聚乙烯的热塑性,可以加热软化滴管的径管,拉细径管得到液滴体积 $\sim 0.02\text{mL}/\text{滴}$ 的滴管,用于一般的微型实验。按压多用滴管的吸泡排出空气后便可吸入液体试剂,盖上自制的瓶盖,贴上标签后就是适用的试剂滴液滴瓶。对于一些易与空气中 O_2 、 CO_2 等反应的试剂储于多用滴管中,再熔封径管隔绝空气进入,而长久保存也便于携带。

多用滴管的液滴体积经过标定(详见实验一)后,便是小量液体的计量器。通过计量滴加液滴的滴数,就得知滴加试剂的体积。因此,已知液滴体积的多用滴管,便是一支简易的滴定管。使用者经过练习,掌握了从多用滴管连续滴出体积均匀的液滴的操作后(实验一)后,就可进行简易的微型滴定实验。决定滴管液滴体积的主要因素之一是滴管出口的大小,手工拉细的毛细滴管管壁薄,温度变化对毛细管口径的影响颇大,液滴体积要经常标定,比较麻烦。实践摸索出



图 2-3 微量滴头

a—与多用滴管；
b—组成的毛细滴管

在多用滴管径管出口处，紧套上一个市售医用塑料微量吸液头（简称微量滴头）就组成一个液滴体积 $\sim 0.02\text{mL}$ 的滴液滴管（图 2-3）。此时，液滴体积不易变化。将同一微量滴头逐一套到盛有不同试剂的滴管上，可得到液滴体积划一的不同试剂液滴。这时，滴液滴数之比即为所滴加试剂的体积比。采用微量滴头做滴定操作、反应级数、配合物配位数测定等实验的精确度提高，操作规范化。

多用滴管的吸泡还是一个反应容器。在水的电解和氢氧爆鸣的实验（图 1-1）里，它就是一个微型电解槽，径管起到导气管的作用，从而使实验装置大为简化。许多化学反应也可在吸泡中进行，反应的温度可通过水浴调节，最高不要超过 80°C 。已盛有溶液的滴管，要再吸进另一种溶液时，采取径管朝上左手缓缓挤出吸泡中空气，擦干外壁后，右手再把径管朝下弯曲伸入欲吸溶液（预先置于井穴板中），再松开左手的办法。此时，欲吸入溶液要预先按需用量置于井穴板中，不允许已盛有溶液的滴管的径管直接插到储液瓶的液体中吸取试剂，以免对瓶中试剂造成污染。

若试剂液体盛在 $\sim 100\text{mL}$ 塑料洗瓶中，洗瓶尖嘴上接上乳胶管，则可把装有该种试剂的多用滴管，驱出空气后，使径管与滴管相联，多用滴管便可吸进试剂并不会引起污染。这时，实验室老师一般只需配 500mL 溶液（一级管理）分装到 100mL 塑料瓶中，置于实验室供学生补充试剂用（二级管理），学生本人有一套装在滴管中的试剂自行保管。从而构成微型实验室试剂三级管理体系。既规范管理方便师生使用又显著减少试剂消耗量，收到‘皆大欢喜’的效果。

多用滴管径管朝上，放入离心机中可进行离心操作。多用滴管还可作滴液漏斗，它穿过塞子与具支试管组合成气体发生器。总之，多用滴管的用途确实很多，掌握了它的材料与结构特点、基本功能与操作要领，开动脑筋，勇于实践，在不同的实验中它还能有不少新的用途。如用作微量 H_2S 的制备与燃烧装置等（如图 2-4(1)）。

2. 井穴板

由透明的聚苯乙烯或有机玻璃（甲基丙烯酸甲酯聚合物），经精密注塑而成。对井穴板的质量要求是一块板上各井穴的容积相同，透明度好，同一列井穴的透光率相同。井穴板的种类与规格列于表 2-2。

井穴板是微型无机或普化实验的重要反应容器。常用的是 9 孔和 6 孔井穴板，简称 9 孔板和 6 孔板。温度不高于 80°C （限于水浴加热）的无机反应，一般可在板上井穴孔穴中进行。因而井穴板具有烧杯、试管、点滴板、试剂储瓶等的功能，有时还可起到一组比色管的作用。由于井穴板上孔穴较多，可由板的纵横边沿所标示的数字给每个孔穴定位，如图 2-4(2) 的 B3 穴。这样就便于向指定的井穴滴加规定的试剂。颜色改变或有沉淀生成的无机

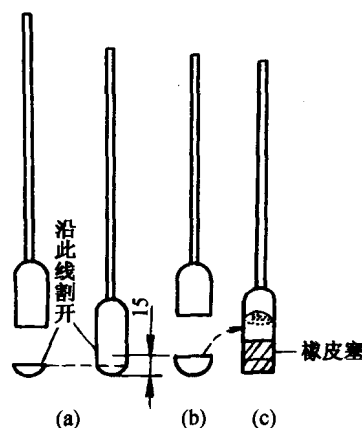


图 2-4(1) 自制的 H_2S 气体发生器

表 2-2 井穴板的种类与规格

井穴板孔穴数	井穴容积, mL	主要应用范围	备 注
96	0.3	医学检验	又称酶标板, 简称 96 孔板
40	0.3	医学检验	
24	3	生化科研	均可在投影仪上使用
12	7	生化科研	
9	0.7	微型实验(替代试管、点滴板…)	经原国家教委鉴定, 已列入
6	5	微型实验(用于电导、pH 测定…)	中学理科教学仪器目录

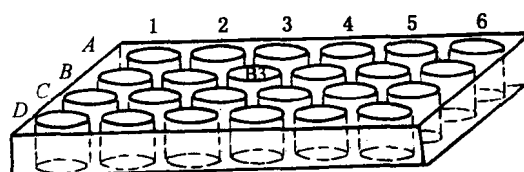


图 2-4(2) 井穴板

反应在井穴板上进行现象明显, 不仅操作者容易观察, 而且通过投影仪还可作演示实验。对于一些由量变引起质变的系列对比实验如指示剂的 pH 变色范围等实验尤其适用于 9 孔板。电化学实验、pH 测定等宜在 6 孔板中进行。如给 6 孔板的井穴中加上有导气和滴液导管的塞子, 就使井穴板扩展为具有气体发生、气液反应或吸收功能的装置图 2-5。

使用井穴板时应注意的是: ①不能用直火加热, 而要采用水浴间接加热 浴温不宜超过 80°C ; ②一些能与聚苯乙烯等反应的物质如芳香烃、氯化烃、酮、醚、四氢呋喃、二甲基甲酰胺或酯类有机物不得储于井穴板中(烷烃、醇类、油可放入)如不清楚溶剂是否有作用可取小滴该溶剂滴在井穴板的侧面板上观察 15min 板面无起毛 变形时方可放入井穴中。

3. 滴管架

由添加填料的 ABS 塑料注塑而成。有 30 个插孔 用于放置多用滴管 滴液滴瓶和小试管, 架端两侧有小孔插入铅笔般粗细的小棒后就是一个微型仪器支架。底层的圆孔用于放置微型酒精灯。从上述仪器的介绍中看出, 设计多功能的器件是微型实验仪器的一项重要原则。在使用中也应注意充分的发挥这些仪器的各种功能。

以上塑料仪器, 再配上一些小试管、小漏斗等玻璃仪器, 即可完成元素与化合物性质与鉴别等一系列实验 其成本低廉 试剂用量少 易于实现人手一套 是改变我国学生动手实验机会少的状况的一条有效途径。

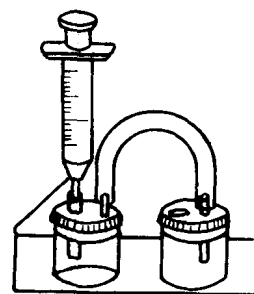


图 2-5 井穴盖的功能

§ 2.2 微型玻璃仪器

用于普化、无机的微型玻璃仪器现在国内已开发出两套。由原国家教委下达任务研制的微型化学制备仪已于 92 年通过部级鉴定，现已投产面市。整套仪器放置在 $320 \times 255 \times 78\text{mm}$ 的塑料盒中 共有 24 品种 34 个部件组成，均采 10[#] 标准磨砂接口。图 2-6 是这套仪器主要部件示意图。表 2-3 是各部件的品种和规格。

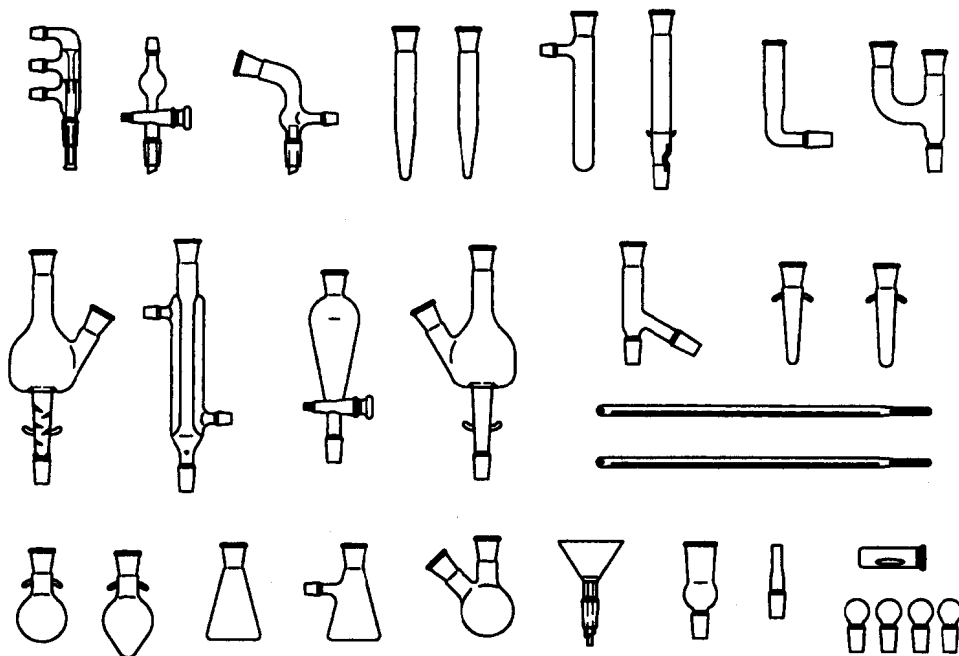


图 2-6 微型化学制备仪仪器示意图

表 2-3 微型化学制备仪的品种和规格

序 号	品 名	规格(磨口口径/容量)	件 数
1	梨形烧瓶	10/5mL	1
2	圆底烧瓶	10/5mL	1
	圆底烧瓶	10/10mL	2
3	二口烧瓶	10×2/10mL	1
4	锥 形 瓶	10/10mL	1
5	直形冷凝管	10×2/80mm	1
6	空气冷凝管	10×2/80mm	1
7	微型蒸馏头	10×3	1
8	微型分馏头	10×3	1
9	蒸 馏 头	14/10×2	1
10	克莱森接头	10×3	1

续表 2-3

序 号	品 名	规格(磨口口径/容量)	件 数
11	真空指形冷凝器(真空冷指)	10	1
12	真空接引管	10×2	1
13	具支试管	10/5mL	1
14	吸 滤 瓶	10/10mL	1
15	玻璃漏斗(附玻璃钉)	10/20mm	1
16	温度计套管	10	1
17	直角干燥管	10	1
18	离心试管	10/10mL	2
	离心试管	10/3mL	2
19	二通活塞	10	1
20	玻 璃 塞	10	4
21	分液漏斗	10×2	1
22	大小头接头	14/10	1
23	温 度 计	0~150, 150~300℃	2
24	搅拌磁子	四氟乙烯	1

微型化学制备仪中多数部件是常规玻璃仪器的缩微，例如由圆底烧瓶、克莱森蒸馏头、直形冷凝管、真空接引管、温度计套管和温度计组成的缩微蒸馏装置(图 2-7)。

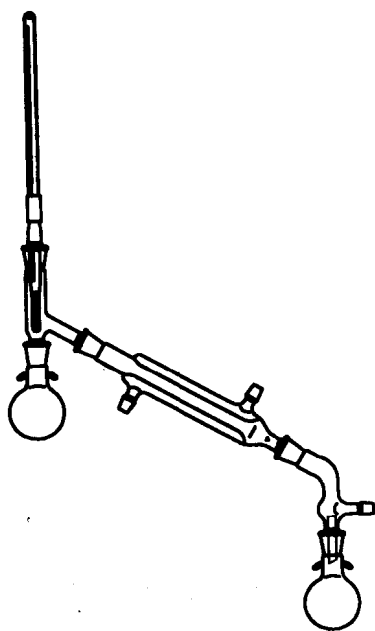


图 2-7 缩微蒸馏装置

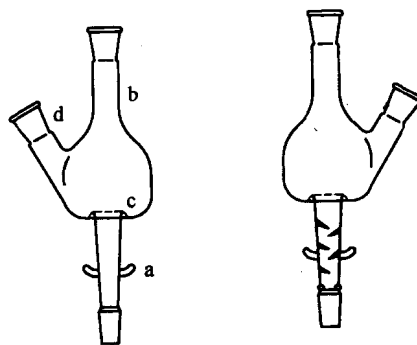


图 2-8 微型蒸馏头和分馏头

此套仪器适用于 10mL 左右液体的蒸馏。在微型制备实验中，由于原料试剂用量少，仪器器壁对试剂的沾损和多步骤转移的损耗成为影响产率的主要因素。减少这些损耗的办法是采用多功能部件。在微型制备仪中核心部件微型蒸馏头、微型分馏头、真空指形冷凝器（简称真空冷指）均具有多种功能。

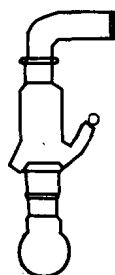


图 2-9 微型蒸馏装置

微型蒸馏头(图 2-8)是改进的 Hickman 蒸馏头，其结构可分为回馏段 a)、冷凝段 b)、馏液承接阱(c)、馏液出口 d)等四部分。当它的上、下端分别连接干燥管和烧瓶时，就组成了一个简易的微型蒸馏装置(图 2-9)，可用于溶剂的蒸馏回收。其温度由水（油或砂）浴来调节。此时，液体的蒸气在冷凝段内凝结为馏液，流入承接阱，待馏液液面将与回馏段上口齐平时，降温，用毛细滴管由出口吸出馏液。微型蒸馏头集冷凝管、接引管、馏液接受瓶的功能为一体，显著地减少了器壁的沾附损失。承接阱一次可容纳约 4mL 馏液。当需要收集某一温度下的馏分时，可把温度计伸入蒸馏头内，使水银球液面与回馏段上口齐平，即可进行蒸馏操作(图 2-10) 若需在减压下蒸馏，在微型蒸馏头上方或馏液出口处插接真空冷指 便可与真空系统连接 图 2-11)。

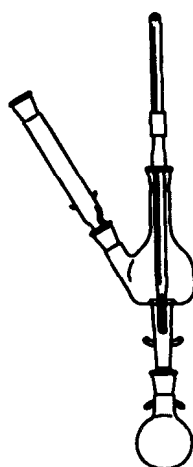
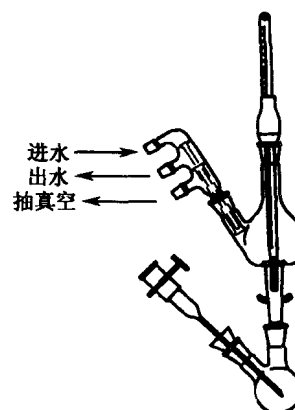


图 2-10 微型蒸馏装置



(a)



(b)

图 2-11 减压蒸馏装置

当进行分馏操作时，可用微型分馏头(图 2-8)。它是把微型蒸馏头的回馏段改成类似于 Vigreux 分馏柱。经测试这样的微型分馏头理论塔板数为 4.3 分馏柱的理论层高即 $HETP=0.47\text{cm}$ 可收集到数十微升的分馏液。若要进行减压分馏，其装置也是通过加接真空冷指来实现的(图 2-12)。

真空冷指由夹层通冷却水的冷凝柱和抽气管道组成。真空冷指与任一种微型反应器组合 就是一套能进行常(减)压升华的装置(图 2-13)。对于那些在高温时不分解且有较高蒸气压的固体，可通过常压升华来提纯；对于那些高温易分解或蒸气压较低的固体，采用减压升华提纯。由于微型升华装置总体积一般在 20mL 左右，因此可通过把针筒或已排气的吸耳球连接抽气口的乳胶管来抽气减压，不必用真空泵或水泵等设备，使减压

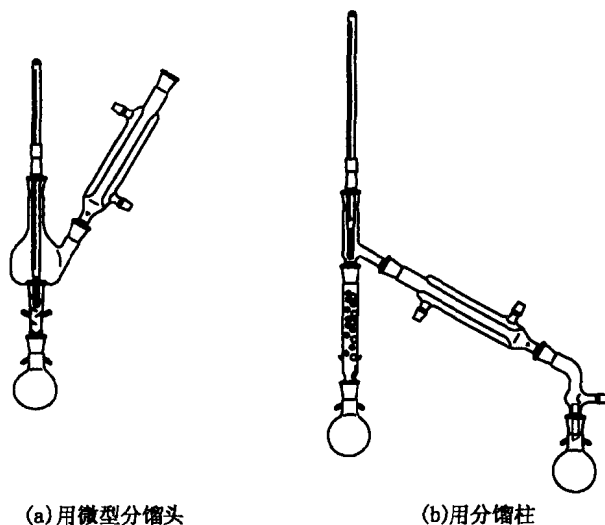


图 2-12 分馏

升华操作大为简便。值得注意的是在微型实验里要尽量发挥仪器的多种功能。例如微型离心试管既可用作微量试剂的反应器，与相应的蒸馏头或真空冷指组合成微型蒸馏装置或升华装置；还可用于少量液体的萃取操作等。此套仪器既适用于无机化学（含普通化学）微型实验，也适用于微型有机实验。

另一套玻璃仪器是由天津大学化学系研制的微型玻璃仪器（简称天大微仪）。采用 14[#] 标准磨砂接口 全套共 27 类 36 个部件（表 2-4）。

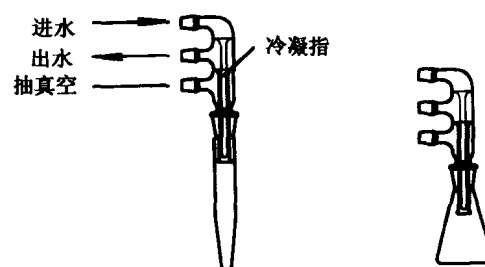


图 2-13 减压升华

表 2-4 天津大学微型化学玻璃仪器的品种和规格表

编 号	品 名	规格(口径/容量或长度)	件 数
1	圆底烧瓶	14/20mL	1
2	三口圆底烧瓶	14, 10×2/20mL	1
3	锥形瓶(磨口)	14/15mL	1
4	锥形瓶(非磨口)	15/10mL, 15/15mL	2
5	烧杯	20/2mL, 20/10mL	2
6	椭圆形烧杯	38.28/15mL	1
7	支管圆底烧瓶	14/20mL	1
8	恒压滴液漏斗	14/10mL	1
9	直形冷凝管	10/80mm	1