

有机化学实验教学与安全教育融合实践 ——以三苯甲醇合成实验为例

金剑*, 程景, 杨雪苹

哈尔滨工业大学(深圳), 实验与创新实践教育中心, 广东 深圳 518055

摘要: 有机化学实验流程繁琐, 使用的仪器设备与试剂种类多。传统的实验室安全教育在实验危险源辨识方面有所欠缺。以三苯甲醇合成实验为例, 我们把实验操作分解成多个步骤, 引导学生辨识每一步操作涉及的危险源, 与学生分享相关的典型案例, 并借由事故危害强化学生对实验安全的重视。通过不同实验项目中反复实操危险源辨识, 学生熟练掌握了化学合成实验通用危险源的安全操作, 并能在新实验中主动分析危险源, 做好个人防护, 严格执行安全操作规程。

关键词: 有机化学实验; 危险源辨识; 安全操作

中图分类号: G64; O6

Integration Practice of Organic Chemistry Experiment and Safety Education: Taking the Synthesis of Triphenylmethanol as an Example

Jian Jin *, Jing Cheng, Xueping Yang

Education Center of Experiments and Innovations, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Guangdong Province, China.

Abstract: Organic chemistry experiments involve complex procedures and the use of various instruments and reagents. Traditional laboratory safety education has been lacking in the identification of potential hazards in experiments. Taking the synthesis of triphenylmethanol as an example, we break down the experimental procedures into multiple steps, guiding students to identify the hazards involved in each step of the operation. We share relevant typical cases with students and reinforce their awareness of experiment safety through accident examples. By repeatedly practicing hazard identification in different experimental projects, students become proficient in the safe operation of common hazards in chemical synthesis experiments and are able to proactively analyze hazards, take personal protective measures, and strictly follow safety protocols in new experiments

Key Words: Organic chemistry experiment; Identification of hazards; Safety operation

化学实验过程往往涉及有毒、有害、易燃、易爆试剂, 以及高温、高压实验设备, 一旦发生实验事故, 极易引起火灾、爆炸、环境污染, 造成人身伤亡、财产损失、生态环境污染^[1], 甚至带来严重的舆论冲击^[2,3]。因此, 化学实验安全管理一直都是高校狠抓的工作重点。围绕实验人员行为、实验设备运行与维护、物料储存与使用、实验环境、安全管理制度与责任五个方面, 各高校建立了标准化的管理体系^[4,5], 实现了安全检查-落实整改-回头看、危险化学品采购-编码-入库-使用台账信

收稿: 2023-09-04; 录用: 2023-11-08; 网络发表: 2023-11-23

*通讯作者, Email: jianjin@hit.edu.cn

基金资助: 哈尔滨工业大学(深圳)有机化学课程思政(HITSZIP20030)

息化^[6,7]、危险废弃物处置科学管理^[8]、特种设备全生命周期管理^[9]、危险化学品存储仓库标准化建设^[10]，有效保证了高校教学和科研活动的正常运行，保障了广大师生的人身与财产安全。

1 有机化学实验安全教育的不足

在化学教学实验中，开设安全教育必修课、开展实验安全准入考核是各高校的通用做法^[11]。内容主要包括化学实验室应急与个人防护、化学品安全技术说明书(SDS)、气体使用安全、常用合成仪器设备操作等内容，只有经过一定学时的理论学习并经考试合格方可进入实验室。在实际教学中，我们发现必修课与准入制度有一个特点，往往是单独讲述与考核分散的实验室安全知识点，导致安全教育的实效在实验操作中大打折扣。

在安全准入的基础上，为了从源头上减少事故发生的可能，目前化学相关专业有机化学实验项目设置倾向于挑选本质安全的实验项目，比如在经典安息香缩合反应中用三甲基硅氰替代剧毒试剂氰化钾，同时各类反应投料量上趋向于小量、半微量化等以减少危险化学品的使用。

本质安全、小量/半微量化的实验项目与安全教育结合基本能保证本科有机化学实验教学的安全开展，但是更安全的实验也导致了学生安全意识不足的问题。分散的安全教育知识点与实际实验的差距也导致了在实操中学生对危险源的重视程度不够，比较严峻的情形是大部分学生还无法在实验前做到重要危险源的识别。从长远看，毕业后一部分学生会走上与化学合成相关的工作岗位，还有一部分会继续深造。无论是工作还是科研，他们将来要接触到的化学反应类型相比教学实验要复杂得多，使用的试剂危险得多，比如常见甲基化试剂碘甲烷、硫酸二甲酯就具有强烈的致癌性，比如放热/高压反应氢化、烷基化、硝化反应等。即便有实验室安全准入制度，安全意识不够、危险源辨识不清导致不安全的实验行为往往是他们在后续科研与工作中引起事故、造成人身伤亡/财产损失的主要原因。因此，本科阶段安全教育不应该仅仅局限于教学实验前独立的安全教育与安全准入，更应该延伸到将来的深造与就业。对有机化学实验而言，在实验全流程开展危险源辨识的实操练习，将安全教育分散的知识点综合应用并加以强化，同时对已有的安全教育知识查缺补漏，在此基础上制定预防性的安全操作规程，把危险源辨识安排在隐患整改与事故处理前面，引导学生形成“我要安全”“我会安全”的实验安全意识，减少事故的发生，可以有效提高学生职业生涯的安全性。

为实现以上目标，在有机化学实验教学中我们以实验项目为单元，分解实验操作流程，引导学生辨识每一步操作的危险源，列举相应危险源的不规范操作引起的安全事故，以此加深学生自主辨识危险源的意识，主动重视安全操作规程。

2 三苯甲醇合成实验危险源辨识

2.1 三苯甲醇合成实验概述

如图1反应式所示，三苯甲醇合成以溴苯为起始原料，先与镁屑反应生成苯基溴化镁格氏试剂，之后格氏试剂对苯甲酸乙酯进行亲核加成并用饱和氯化铵淬灭反应，即生成三苯甲醇。本实验涉及装置搭建、气体置换、格氏试剂引发与制备、苯甲酸乙酯烷基化、反应淬灭与产物纯化表征等步骤。合成反应装置包括多种玻璃仪器、双排管、注射器等。

2.2 实验全流程分解与危险源辨识

三苯甲醇合成是各高校有机化学实验课程经典项目。该实验有以下特点：实验玻璃仪器种类多；反应装置复杂；格氏试剂制备反应与格氏试剂的加成反应(即苯甲酸乙酯的烷基化)都剧烈放热，是化工生产安全重点关注的反应类型；实验反复使用注射器，而注射器在有机化学实验室的安全使用实际上是一个盲点；多次用到加热/冷却容器的实验操作；同时在合成实验中，实验设备阀门的开闭是常见的实验操作，但不规范开闭阀门导致的压力冲击破坏反应装置的事故时有发生。以上特点使得三苯甲醇的制备实验是教学实验与安全教育融合的典型。

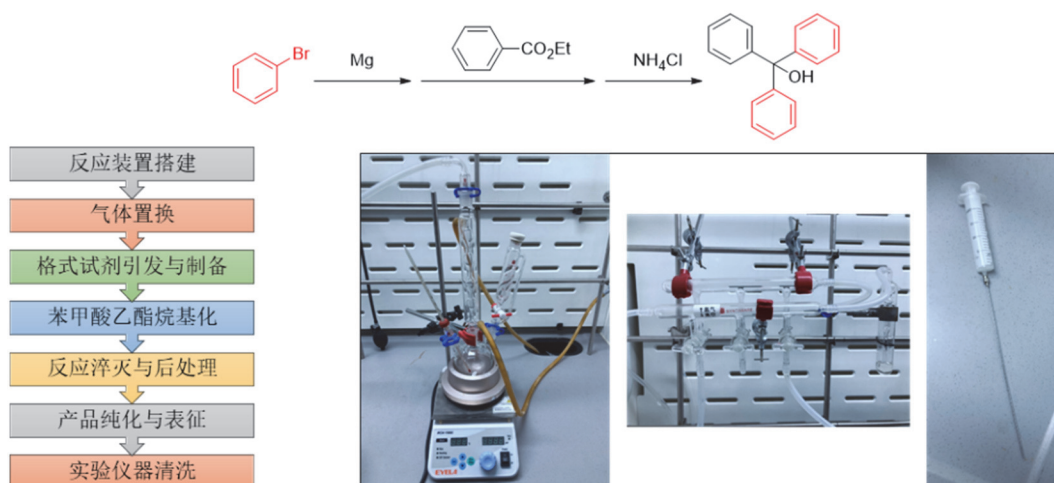


图1 三苯甲醇合成实验反应式、实验步骤与反应装置

如表1所示，我们把实验流程分解成11部分，从设备、试剂、人的操作、合成反应四个方面对每一步操作的危险源进行辨识：在反应装置搭建方面，橡胶管路与冷凝管宝塔接头连接、橡胶塞与玻

表1 三苯甲醇合成实验危险源辨识

| 序号 | 实验操作流程 | 危险源辨识 | 可能的意外情况 |
|----|-------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 搭建反应装置，抽真空除去残余水汽 | 冷凝管出/入水口宝塔头断裂； 恒压滴液漏斗断裂 | 锋利的断裂面割伤手指； 恒压滴液漏斗单价较贵，断裂仪器损失较大 |
| 2 | 加入镁屑；惰性气体置换 | 惰性气体阀门开启过快，注入压力过高 | 玻璃仪器飞溅伤人 |
| 3 | 开启冷凝水循环 | 冷凝水阀门开启过快，流量过大 | 自来水喷溅导致仪器短路损毁，引起电气火灾 |
| 4 | 注射器转移溴苯、四氢呋喃 | 溴苯、四氢呋喃易燃； 低沸点溶剂挥发形成爆炸性气体混合物； 注射器针头连接部位脱离，溶剂喷射； 注射器活塞溶胀，溶剂泄露喷射 | 易燃液体火灾； 易燃气体爆燃； 溶剂溅入口鼻、眼睛 |
| 5 | 开启磁力搅拌器加热 | 加热块高温 | 烫伤 |
| 6 | 滴加溴苯引发反应并制备苯基格氏试剂 | 格氏试剂制备剧烈放热——热失控 | 喷料； 高温气体燃爆 |
| 7 | 冷却反应液 | 降温过快，容器破裂，反应液泄露 | 格氏试剂遇水剧烈放热引起溶剂挥发，引发火灾 |
| 8 | 注射器转移苯甲酸乙酯，四氢呋喃 | 苯甲酸乙酯、四氢呋喃易燃； 低沸点溶剂挥发形成爆炸性气体混合物； 注射器针头连接部位脱离，溶剂喷射； 注射器活塞溶胀，溶剂泄露喷射 | 易燃液体火灾； 易燃气体爆燃； 溶剂溅入口鼻、眼睛 |
| 9 | 滴加苯甲酸乙酯溶液 | 格氏试剂与苯甲酸乙酯反应剧烈放热 | 喷料 |
| 10 | 冷却反应液 | 降温过快，容器破裂，反应液泄露 | 醇镁试剂遇水剧烈放热引起火灾 |
| 11 | 氯化铵淬灭反应 | 淬灭反应放热； 过量镁屑与氯化铵反应产生氢气 | 喷料，损毁仪器； 实验室内氢气蓄积含量达到爆炸极限，气体燃爆 |

璃容器磨口连接的操作极易引起玻璃仪器脆弱的连接部位断裂；在气体置换与冷凝水开启过程中，快速开启气路、自来水阀门引起反应装置瞬间承压过高，引起装置脱离，电气设备水浸；磁力搅拌器开启前未检查温度设定情况，加热块温度高于实验需要的温度；注射器针筒与针头连接处变径差异大，连接部位内部压力高，试剂加注过程针头脱离，试剂喷溅，引起严重的颜面部化学烧伤；格氏试剂制备引发阶段加入过多溴苯，或者后续溴苯滴加速度过快，反应体系存在过多溴苯，瞬间大量反应，反应产生热量大于冷凝管带走的热量，导致热失控，引起喷料；反应容器直接冰水浴冷切，虽然化学实验用玻璃仪器都是高硼硅玻璃制作，具有极佳的抗温度急剧变化性能，但是直接快速降温还是存在容器破裂的风险。其中注射器、格氏试剂制备引起的事故容易导致较严重的人身伤害，尤其需要关注。

3 与本实验相关的安全事故实例

本实验中，注射器使用与格氏试剂引发与制备是重点关注的操作单元，我们引入与对应操作关联性强的事故实例，展示事故伤害，分析事故原因。事故伤害可以凸显危险源辨识的重要性与必要性，事故原因分析可以强化学生主动分析危险源并严格执行相关安全操作规程的意识。

第一例事故是注射器的不正确使用，为笔者亲身经历。在有机化学实验室，不锈钢长针头与注射器针筒配合转移高活性试剂如叔丁基锂、各种无水溶剂是常用操作，其中长针头可反复使用，每次使用完要及时清洗以防止针管堵塞。笔者当时用5 mL注射器与9号不锈钢针头配合转移叔丁基锂正己烷溶液。转移完毕后笔者先后吸取1 mol·L⁻¹稀盐酸-95%乙醇-二氯甲烷冲洗长针头，最后吸取二氯甲烷时由于针筒活塞反复接触溶剂溶胀，活塞下压阻力很大，笔者在未识别到危险的情况下，大力按压活塞，针筒内压力急剧升高，导致针头脱离，少量二氯甲烷溅到颜面部，笔者迅速用自来水冲洗双眼，后就医。幸运的是仅烧伤睫毛。本起事故直接原因如下：1) 实验前未对注射器转移试剂的操作开展危险源辨识；2) 实验前未检验针头与针筒连接牢固程度；3) 针筒多次使用，活塞反复接触有机溶剂，阻力升高；4) 实验中未佩戴防护眼镜，未将通风橱移门视窗拉到限高以下。

第二例事故与格氏试剂制备直接相关^[12]。2014年1月6日，南通市某精细化工公司用氯代叔丁烷制备叔丁基氯化镁。按照操作规程，人员首先向已加入镁屑的反应釜加入部分氯代叔丁烷和单质碘引发反应，观察到体系有明显的升温过程，判断反应已引发，之后继续滴加剩余的氯代叔丁烷四氢呋喃溶液。滴加过程发现体系温度下降，因此给体系加热，并继续滴加氯代叔丁烷溶液，最终发生爆炸，事故造成1人死亡2人烧伤。后续调查事故原因如下：操作人员发现反应体系温度下降后给反应加热，未确定反应液升温的情况下继续滴加卤代烷溶液，卤代烷在反应釜中大量聚集，并突然引发反应放出大量热，产热量超过冷凝系统换热能力，发生热失控，溶剂大量挥发，短时间在操作间有限空间内形成有机蒸气爆炸混合物，蒸气冲出反应釜与出口摩擦产生静电火花，引起有机蒸气燃爆，造成人员伤亡。在这起事故中，如果能首先辨识到格氏反应剧烈放热，以此为基础在操作过程中监控反应釜温度变化，严格控制加料速度，配制反应釜紧急冷却系统，是可以避免悲剧发生的。

以上两起事例的共同点是实验前未对实验流程进行充分的危险源辨识，相应的也没有针对相关危险源制定安全操作规程。在此，我们用事故伤害来凸显实验前主动辨识危险源的必要性，强化实验过程严格遵守操作规范的重要性。

4 与危险源对应的安全操作

以上，我们分解三苯甲醇制备实验的操作流程，辨识每一步的危险源，进一步列举典型危险源不安全操作导致的典型事故，强化针对特定危险源的合规操作的重要性。如表2所示，表中所列操作规程在有机合成实验单元操作中具有一定的通用性：

1) 放热反应、吸热反应都需要用到冷却装置，冷凝管宝塔头与橡胶管对接要在搭建反应装置前完成。冷凝循环要缓慢开启自来水阀门，本操作适用于所有的常压回流反应。

2) 高活性试剂参与的反应、超低温反应一般要求无水无氧, 如果是气路集中供气, 气体置换操作特别是充气过程一定要缓慢开启气体阀门, 密切关注气体流速(开启气阀前所有的磨口连接部位都要用标口夹固定)。

3) 注射器转移试剂是合成实验的必备操作, 使用前一定要检查并加固针筒与针头的连接, 并用封口膜加固连接部位, 一旦出现针头脱离, 封口膜可以限制试剂喷射方向; 针筒活塞接触有机溶剂时间过长极易溶胀, 吸取溶液前吸入部分气体以减少溶剂与活塞接触; 注射器转移试剂全流程必须在通风橱内操作, 移门视窗须拉至限高以下, 操作者必须佩戴耐腐蚀护目镜以及活性炭口罩。

4) 对于所有的放热反应, 必须配置温度计密切监控反应液温度, 实现物料滴加速度与温度变化联动, 升温过快要及时降低物料加入速度。在本实验中, 溴苯和苯甲酸乙酯的滴加过程除了观察温度变化, 还应关注冷凝管冷却效率, 如果有蒸气在冷凝管内部1/4高度以上凝结, 说明冷凝效率与产热效率不匹配, 反应装置内部有机蒸气可能因无法充分冷凝而排放到通风橱内, 投料量大时甚至会引引起喷料, 必须严格控制加料速度, 强化冷凝效率(如提高冷凝水流速, 改用蛇形冷凝管提高热交换效率)。

5) 恒压滴液漏斗是贵重玻璃仪器, 橡胶塞封闭磨口要在装置搭建前完成, 以防止脆弱部位断裂。

6) 高/低温反应液的降/升温操作必须按关闭加热/冷却装置-自然降/升温的流程进行。

7) 易燃液体转移要注意避免液体挥发造成的有机蒸气蓄积, 操作全程远离热源与明火, 禁止开关电源避免电火花产生, 穿棉质实验服避免静电打火。

本实验学生掌握以上7种安全操作, 后续科研工作中类似的有机化学实验都可以用到。

表2 三苯甲醇制备实验危险源对应的安全操作

| 序号 | 危险源清单 | 安全操作 |
|----|---------------------------------------|---|
| 1 | 冷凝管出/入水口断裂 | 反应装置搭建前完成冷凝管与橡胶管连接; 连接前自来水润滑橡胶管入口, 减少连接阻力 |
| 2 | 恒压滴液漏斗断裂 | 反应装置搭建前完成恒压滴液漏斗磨口与橡胶塞连接 |
| 3 | 惰性气体阀门开启过快, 注入压力过高 | 缓慢开启惰性气体角阀, 密切关注油泡气流速度 |
| 4 | 冷凝水阀门开启过快, 流量过大 | 缓慢开启水阀, 密切关注冷凝管液位上升速度 |
| 5 | 溴苯、苯甲酸乙酯、四氢呋喃易燃; 低沸点溶剂挥发形成爆炸性气体混合物 | 易燃液体转移操作远离热源、禁止明火; 操作期间附近禁止开关电源设备避免电器火花产生; 禁止穿化纤类实验服操作, 防止静电火花产生; 吸取与转移溶剂均在通风橱内操作, 试剂取完及时改好瓶盖, 保持实验室良好的通风换气, 避免爆炸性气体混合物形成 |
| 6 | 注射器针头连接部位脱离, 溶剂溅射 | 加固注射器针筒与针头的连接; 全程佩戴防护眼镜; 操作注射器期间移门视窗拉至限高以下; 条件允许使用本质安全型注射器 |
| 7 | 注射器活塞溶胀, 溶剂泄露溅射 | 空抽一段注射器活塞, 避免有机溶剂浸泡活塞; 针筒单次使用 |
| 8 | 加热块高温 | 必须带隔热手套搬运加热块; 禁止高温状态移动加热块 |

5 结语

学生是高校教学实验和科研实验活动的主体, 从统计学来看, 高校实验室安全事故主要是人的不安全行为造成的, 提高学生主动安全意识是高校实验室安全管理的有效途径, 也应该是安全教育的终极目标。面向本科生的化学实验安全教育除了保证学生本科阶段实验安全, 更应该为学生将来的科研工作生涯的实验安全打下基础。

结合三本甲醇合成实验中的危险源辨识实践, 有机化学实验危险源集中在物料、反应特性、实

验设备、实验操作四个方面。在实验开始前，教师可以主动引导学生分析实验危险根源：在试剂方面，关注试剂的易燃性、爆炸性、毒害性、腐蚀性、环境危害性等；反应特性要关注反应本身是放热还是吸热，反应是否涉及高温高压；实验设备危险性表现为反应装置高低温、高压/负压、设备漏电、玻璃仪器有裂纹等；实验操作危险源主要是学生的防护不当与不执行操作规程导致人员、设备的不安全状态。

在两个事故案例中，格氏试剂制备事故发生的直接原因是操作人员未严格执行操作规程导致格氏反应处于不安全状态，最终导致反应失控引起人身伤亡；注射器事故是操作人员未采取有效的防护措施，导致事故发生时人身没有与事故注射器形成有效隔离。作为教学实验室安全管理者，系统的安全管理要求我们针对不同的危险源设置对应的安全操作规程，制定相应的防护措施，如加热磁力搅拌器开关机操作、格氏反应冷却与进料速度的联动调整、冷却水/惰性气体阀门的开闭、实验服/化学防护眼镜/防护手套的穿戴要求等，但是实验过程中规定如此多的条条框框意义是什么，为什么要执行如此机械的操作，这是多数同学困惑的地方。仅仅通过独立的安全教育很难让学生理解上述问题；大学生自我意识的释放天然导致了说教式的要求学生要怎样、不能怎样是不够的，在效果上表现为抵触或者打折扣执行。在教学实验中实操危险源辨识，体味典型事故的伤害程度，能从根本上让学生理解安全教育中关于实验防护的必要性与严格执行操作规程的重要性，自觉做好个人防护，严格按操作规程执行实验，降低事故发生概率，减少事故损失，保护自己，保护他人，为学生在将来的科研与职业生涯中走得稳、行得远提供保障！

参 考 文 献

- [1] 谌委菊. 山东化工, **2021**, 50 (16), 238.
- [2] 赵璇. 视听, **2018**, No. 10, 231.
- [3] 张明平, 吴奕. 中国高等教育, **2015**, No. 8, 48.
- [4] 葛晨晨, 段辉, 许新华, 高欣, 曹同成. 实验室研究与探索, **2021**, 40 (2), 303.
- [5] 楚华琴, 于宝证, 李祥. 实验室研究与探索, **2021**, No. 12, 383.
- [6] 马国杰, 郭依舒, 李仕玉, 乔德旗, 王志武. 大学化学, **2022**, 37 (2), 2109075.
- [7] 翁玉华, 潘蕊, 许振玲, 颜长明, 欧阳小清, 董志强, 张春艳, 阮婵姿, 吕银云, 任艳萍. 大学化学, **2021**, 36 (4), 2004091.
- [8] 刘雪蕾, 吕明泉, 潘锋. 大学化学, **2020**, 35 (2), 75.
- [9] 宁信, 虞俊超, 王满意, 张锐, 翟春红, 渠晖. 实验室研究与探索, **2021**, 40 (10), 285.
- [10] 李娇, 冯红艳, 金谷, 朱平平. 大学化学, **2022**, 37 (2), 2109029.
- [11] 楚华琴, 于宝证, 李祥. 实验室研究与探索, **2021**, 40 (12), 283.
- [12] 魏鹏麟, 陆舰, 李晓萍. 中国安全生产, **2014**, 9 (9), 56.