

## LiAlH<sub>4</sub>、NaN<sub>3</sub>、过氧化物等危险化合物的淬灭

文中所描述的处理程序均在通风橱中进行。适当的个人防护(实验服, 护目镜和手套)必须做好。对于未列入文中的废弃物处理程序, 请查阅原始文献, 并请教于您的导师。

### 一、碱金属

碱金属与水、常见的羟基溶剂、卤代烃剧烈反应。因此, 对碱金属的淬灭反应, 应当避免这些物质的存在。通常的方法是控制醇的滴加来实现对碱金属的淬灭, 最终的醇碱溶液通常可直接倾入盛废溶剂的容器中。

#### 1. Na

金属 Na 直接用 95%乙醇来淬灭: 1)固体废 Na 应浸没于烃中(最好为矿物油), 用锋利的刀将其切成小片, 并避免新鲜的剪切面暴露于空气中。2)淬灭过程在三口圆底烧瓶中进行, 并配有搅拌器、滴液漏斗、冷凝器和加热套。将三口圆底烧瓶抽真空并充入氮气, 然后把切碎的钠片转入到三口圆底烧瓶, 按照 1g Na 用 13 mL95%乙醇的比例, 以一定的速度滴入使其快速回流。(警告: 氢气的产生有导致爆炸的危险。该反应在通风橱内进行, 在淬灭装置前放有挡板, 并配有适当的防护措施以避免装置爆裂冲出的废气引发燃烧。另外, 搅拌装置必须是安全火花型的。)3)一旦乙醇加入的量足够, 搅拌装置应当立马开启, 边搅拌边回流此混合

物直到钠的完全溶解。4)移走热源，以一定的速率滴入等体积的水并确保不再发生回流。5)待溶液冷却后，以 6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HCl}$  中和此溶液。

## 2. K

金属 K 的淬灭与 Na 淬灭的程序、防范措施基本相同，所不同的是按照 1g K 用 21mL 低活性的叔丁醇的比例来淬灭 K。(警告：金属 K 可形成爆炸性的过氧化物。切勿用刀切除金属钾暴露于空气中所形成的黄色氧化物外层;即便将 K 浸没于烃中，也不建议切除黄色氧化物外层，因为这将增加爆炸的危险。)在淬灭 K 的过程中，如果 K 溶解速度太慢，极低浓度(百分之几)的甲醇可逐步滴加到回流的叔丁醇中。被氧化物外层覆盖的钾球可直接放入烧瓶中，并用叔丁醇淬灭，由于较低的表面积/体积比，因此该淬灭需要较长的时间。

## 3. Li

与钠的淬灭程序一样，金属锂的淬灭也是使用 95%乙醇。注意比例，1g Li 需用 30mL 95%乙醇来处理，且锂溶于 95%乙醇的速率比钠慢

# 二、氢化物

## 4. $\text{LiAlH}_4$

在含有  $\text{LiAlH}_4$  反应液的烧瓶中加入搅拌子，并逐步加入乙酸乙酯。若混合物在添加乙酸乙酯之后变得粘稠导致搅拌困难，则需继续加入些乙酸乙酯。当含有乙酸乙酯的该反应停止时，在搅拌的情况下加入一定量的饱和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液。这样，混合溶液将分为有机相和含有惰性无机固体

的无机相。将上层有机相分离，并以易燃液体处置：下层水相则以水溶液废弃物处置。

## 5. $\text{NaBH}_4$

硼氢化钠在水中很稳定，因此市场所售的硼氢化钠为 12% 的水溶液。

为有效淬灭  $\text{NaBH}_4$ ，需将足够的水添加到固体或水溶液形式的  $\text{NaBH}_4$  中，从而使其浓度少于 3%，在氮气氛围下将逐滴加入过量的稀乙酸水溶液，并保持搅拌状态。

## 6. $\text{KH}$ 和 $\text{NaH}$

干燥状态下的  $\text{KH}$  和  $\text{NaH}$  易自燃，因此可购买分散于矿物油中的  $\text{KH}$  和  $\text{NaH}$ ，以规避自燃危险。

干燥态或分散于矿物油中的  $\text{KH}$  和  $\text{NaH}$  的淬灭：1) 加入足够干燥的烃溶剂(如，庚烷)使其浓度低于 5%，在氮气氛围下将逐滴加入叔丁醇，并保持搅拌状态：2) 然后逐滴加入冷水，致使溶液分为两层。有机相以易燃液体处置：下层水相需中和并以水溶液废弃物处置

## 7. $\text{CaH}_2$

$\text{CaH}_2$  是本文所讨论氢化物试剂中活性最低的一种，常以粉末状的形式出售。

$\text{CaH}_2$  的淬灭是在氮气氛围下以 1 克  $\text{CaH}_2$  加 25mL 甲醇的比例处置，并保持搅拌。当淬灭完成时，逐滴加入等体积的水到不断搅拌的糊状甲醇钙中。用酸中和混合溶液，并以水溶液废弃物处置。

## 三、路易斯酸和活性金属卤化物

## 8. $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$

处理此试剂需带橡胶手套和护眼装置。

在通风橱中将  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  倒入大的蒸发皿中，小心地用过量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末或  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  覆盖于  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  上面。当反应变得非常缓慢时，将混合物逐步地倒入一桶冷水中，并维持 24 小时。24 小时后，测水溶液的 PH 值，必要的时候进行中和。然后将其弃于废液桶中。

## 9. 卤化物 (如 $\text{TiCl}_4$ , $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZrCl}_4$ )

液态卤化物(如,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ )的淬灭, 可将其滴加到盛有水的圆底烧瓶中, 并保持搅拌(必要的话, 可通过冰水浴来控制反应的发热)。

固态卤化物(如,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_4$ )的淬灭, 则可以很方便地将其加入到盛有水和碎冰的圆底烧瓶或烧杯中, 并保持搅拌。

中和淬灭此卤化物的最终酸性溶液, 并将其弃于废液桶中。

## 10. 卤化物和非金属酸性卤化物

卤化物和酸性卤化物, 如  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{POCl}_3$  都是与水反应的化学品。利用 2M 的  $\text{NaOH}$ , 可以很方便地使这些液体水解。(警告: 与其它的化学品相比, 这些化合物会刺激人的皮肤和呼吸道。因此, 淬灭这些化合物的时候需要好的通风橱和护肤装置。更需小心的是,  $\text{PCl}_3$  在水解过程中可能释放少量的剧毒  $\text{PH}_3$  气体。)

$\text{S}_2\text{Cl}_2$  是一个特例, 它水解生成  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的混合物。因此, 水解产物需用次氯酸盐进一步处理, 然后将其弃于废液桶中。

这类化合物的固体(如,  $\text{PCl}_5$ )在潮湿的空气中易结块, 并产生烟雾。因此, 在三口圆底中不方便水解此类物质。处理它们的方法是: 将它们添加到盛有过量 50% 的 25M 的  $\text{NaOH}$  溶液的烧杯或广口瓶中, 并盛有半容器体积的碎冰, 保持搅拌。如果碎冰融化致使搅拌中的混合物达到室温, 但固体仍未完全溶解, 则需进行蒸气浴加热才能完成这类化合物的淬灭, 中和最终的酸性溶液, 并将其弃于废液桶中。

#### 四、酸和碱

考虑到中和酸、碱(腐蚀性物质)后的产物经常流入下水道, 因此, 必须确保毒性废物物质(如, 有毒的金属离子)不能进入下水道。

11. 大多数实验室均有废酸和废碱的产生。因此, 最为经济的方案是将它们分别收集起来, 然后相互中和。如果需要额外的酸或碱, 可以使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  或  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

如果酸或碱的浓度过高, 小心地将酸或碱倾入到冷水中进行稀释, 使其浓度低于 10%, 然后进行酸碱中和反应, 如有必要, 慢慢加入冷水冷却和稀释中和产物。必须确保进入下水道的中和产物浓度应低于 1%

#### 五、硫醇和硫化物

少量的硫醇和硫化物可利用  $\text{NaClO}$  使其氧化成磺酸。在淬灭这类物质时, 如果组分中还存在可被次氯酸盐氧化的物质, 则次氯酸盐的量要相应的增加。

## 硫醇

### 淬灭程序：

1)在通风橱中，500mL(0.4mol，过量 25%)市售 NaClO 漂白剂(525%的 NaClO)倒入 5L 配有搅拌器，温度计和滴液漏斗的三口瓶中。

2)室温条件下，0.1mol 的硫醇逐滴加入到搅动的 NaIO 溶液中(固态硫醇可通过瓶颈逐步加入到搅动的次氯酸钠溶液中：或事先将固态硫醇溶于四氢呋喃或其它非氧化性溶剂，再将此溶液逐步加入到搅动的次氯酸钠溶液中(使用四氢呋喃等易燃液体可能会改变最终的处理方法))。并用 NaCl O 来冲洗试剂瓶底和滴液漏斗上残留的硫醇

3)少量硫醇加入后即有氧化过程的发生，并伴随温度的上升。加入 10%的硫醇后，如果反应还未自发开始，则停止硫醇的加入并将混合物加热到 50°C 来启动该氧化反应的发生，直至很明显观察到氧化反应已经发生，才继续滴加硫醇。通过调节滴加硫醇的速率来维持反应温度在 45–50°C，如有必要则用冰浴来控制反应温度。滴加甲醇一般需要 15min。如果 PH 低于 6，则意味着磺酸的生成，有必要加入一些 NaOH 或额外的漂白剂，因为次氯酸盐在酸性条件下失活。

4)继续搅拌 2 小时，待反应温度降至室温后可观察到混合物为澄清溶液，或混有痕量的油状副产物。反应混合物直接弃于废液桶中，过量的未反应完的次氯酸钠不需要进一步处理。

(注意：NaClO 溶液在储存过程中易变质，因此在淬灭过程中建议使用新鲜配制的 NaClO 溶液，每升浓度为 5.25% 的 NaClO 溶液中含有 25 克的活性氯。测定 NaClO 溶液中活性氯含量的方法如下：10 毫升 NaClO 溶液稀释至 100 毫升，然后取稀释后的 10 毫升溶液加入到 1 克 KI 和 12.5mL 2M 的 HOAc 溶于 50mL 蒸馏水所配制的溶液中。利用淀粉溶液作为指示剂，0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为滴定剂，1mL 滴定剂对应着 35mg 的活性氯。5.25% 浓度的 NaClO 大约需要 7mL 滴定剂。)

次氯酸钙 (Ca(ClO)<sub>2</sub>) 也可以作为 NaClO 的替代品并且在淬灭过程中所需要的量更少。对 0.1mol 硫醇的淬灭：1) 室温下，42g (过量 25%) 65% 的 Ca(ClO)<sub>2</sub> (工业级) 加入到 200mL 水中，并搅拌，可以观察到次氯酸盐很快溶解。2) 然后按照上述淬灭程序，将硫醇加入到刚配制的 Ca(ClO)<sub>2</sub> 溶液中。

至于被硫醇污染致使实验室玻璃器皿，手，以及实验服所散发的臭味，可使用 Diaperene 溶液除臭，即一种常用于给尿布除臭的四烷基铵盐。

## 六、硫化物

少量的硫化物 (sulfide)、RSR，可以通过氧化成砒 (RSO<sub>2</sub>R') 来消除它们的难闻异味。淬灭这些化合物的方法与用次氯酸盐淬灭硫醇的方法一样，所不同的是次氯酸盐淬灭这些化合物 (硫化物、RSR') 将产生不溶于水的砒，需要通过过滤除去这些砒产物。

少量的无机硫化物( $\text{Na}_2\text{S}$  或  $\text{KS}$ ), 淬灭这些化合物的方法也与用次氯酸盐淬灭硫醇的方法一样。

## 七、酰卤和酸酐

酰卤、磺酰卤, 酸酐易与水, 醇, 胺反应, 因此不允许直接倾倒(酰卤、磺酰卤, 酸酐)于含水、醇, 胺废液的容器中。淬灭大多数这类化合物的方法是水解成低毒性的水溶性产物。

**RCOX, RSO<sub>2</sub>X, 或(RCO)<sub>2</sub>O 的水解过程:**

- 1)带有搅拌, 滴液漏斗和温度计的 1L 三口烧瓶置于通风橱中, 加入 600mL 25M 的  $\text{NaOH}$  溶液(1.5mol, 过量 50%。
- 2)在搅拌的情况下, 逐滴加入少量的衍生物(如果此类酸衍生物是固体, 可以通过三口瓶的一个颈口加入一小部分)。
- 3)通过温度的升高和酸类衍生物的溶解来观察反应的发生与否。若观察到反应已经发生, 以上述的滴加速率继续加入酸类衍生物, 并保证反应温度不超过  $45^\circ\text{C}$ : 如果观察到反应过慢, 可能是化合物的溶解性不好所致(如, 对甲苯磺酰氯), 因此在继续滴加更多的酸类衍生物之前需预先加热混合液, 且最初加入的物质溶解, 剩余的再逐滴加入。
- 4)待溶液变为澄清后, 冷却至室温, 用稀盐酸或硫酸中和 PH 为 7, 直接弃于废液桶。

许多醛类化合物刺激呼吸道, 甲醛和丙烯醛毒性则更大。醛类化合物的淬灭方法是将它们氧化为毒性更小和挥发性更低的羧酸。



## 八、胺类

酸性  $\text{KMnO}_4$  能够有效地淬灭芳香胺。另一种方法是通过次磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_2$ )的质子化来淬灭芳香胺(重氮化作用), 但这一方法比氧化要复杂。

淬灭步骤: 1)将 0.01mol 的芳香胺和 3L1.7N 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混于 5L 的反应瓶中;2)加入 1L0.2M 的  $\text{KMnO}_4$ , 室温下将此混合物搅拌 8 小时。3)缓慢加入  $\text{NaSO}_3$  固体以除去过量的  $\text{KMnO}_4$ , 直至溶液的紫色消失。这样混合物就可以直接弃于废液桶。

## 九、有机过氧化物和氢过氧化物

(警告:过氧化物非常危险, 这些操作只能由专业的实验室工作人员执行)  
过氧化物可以通过活性氧化铝柱子从溶液中分离出来, 用分子筛处理或者用  $\text{FeSO}_4$  还原。虽然这一过程能够将可生成过氧化物的溶剂中最主要的危险品过氧化物除去, 但是不能除去可能存在的较小浓度的二烷基过氧化物。常用的一些过氧化物, 比如过氧化乙酰过氧苯甲酰, 叔丁基过氧化氢, 二叔丁基过氧化物危险性远小于溶剂中所形成的过氧化物。

### 用氧化铝除去过氧化物

2\*33cm 的柱子中加入 80 克 80 目的活性氧化铝通常能够除去 100–400mL 水溶性或水不溶性溶剂中的过氧化物。溶剂通过柱子之后需要检测过氧化物的含量。由空气氧化形成的过氧化物通常会被氧化铝分

解而不仅仅是吸附。然而，为了安全起见，最好用硫酸亚铁的稀酸溶液淋洗柱子再将柱子中的废物丢弃。

### 用分子筛除去过氧化物

将 5g 48 目已活化的 4A 分子筛加入 100mL 待处理的溶剂中，氮气氛围下回流数小时。将分子筛从溶液中分离出来后，溶液中的过氧化物已经与分子筛相互作用而被破坏了。

### 用硫酸亚铁除去过氧化物

将 6g  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，6mL 浓硫酸，11mL 水与 L 待处理的水不溶性溶剂搅拌，直到检测不到过氧化物的存在，此过程大概需要几分钟的时间。二酰基过氧化物也能够被该试剂淬灭，同样也能够被亚硫酸氢钠、氢氧化钠、氨水淬灭。然而，由于二酰基过氧化物在水中的溶解度过低(如，过氧化苯甲酰)，导致淬灭反应速率很慢。更好的淬灭试剂是使用碘化钠或碘化钾的冰醋酸

### 二酰基过氧化物的淬灭

对于 0.01mol 二酰基过氧化物，1) 0.022mol (过量 10%) 的 KI 或 NaI 溶于 70mL 的冰醋酸；2) 室温条件下，缓慢加入 0.01mol 的二酰基过氧化物，并不断搅拌；3) 可以观察到溶液很快变黑(碘单质的生成)，30 分钟后将废液直接倒入废液桶。许多二烷基过氧化物( $\text{ROOR}$ ， $\text{R}=\text{烷基}$ )在室温下并不

易与硫酸亚铁、碘、氨及以上的试剂反应。通过修正上述与碘反应的程序，也可实现此类过氧化物的淬灭。

### 二烷基过氧化物的淬灭

1mL36%(w/v)盐酸加入到上述的醋酸/碘化钾溶液中作为加速剂，随后加入 0.01mol 的二烷基过氧化物。通过蒸汽浴的方式在半小时内将此混合物加热至 90–100°C，并在此温度下加热 5 小时。

## 十、金属叠氮化合物

众所周知，重金属叠氮化合物是很容易爆炸，所以必须由专人处理。本科实验教学中的 Tollens 试剂能够产生叠氮化银(即，雷酸汞)。叠氮化钠当受热到接近分解温度(300°C)易爆炸，因此要避免加热。切忌将叠氮化钠排入下水道，因为叠氮化物能与下水道管线中的铅或铜反应而产生严重的爆炸事故。淬灭叠氮化物的方法是与亚硝酸反应。

### 叠氮化钠的淬灭

警告：操作过程中必须在通风橱中进行，因此会产生毒性 NO(氮氧化物)。

淬灭方法：1)浓度不超过 5%的叠氮化钠溶液加入到配有搅拌和滴液漏斗的三口烧瓶中;2)搅拌过程中，以 1g 叠氮化钠加入约 7mL20%浓度的亚硝酸水溶液(过量 40%)比例将亚硝酸水溶液加入到三口烧瓶中;3)随后逐渐加入 20%的硫酸溶液，并用石蕊试纸检验混合物

呈酸性。(警告：试剂的加入顺序非常重要。若先加硫酸后加亚硝酸盐，将产生有毒、易挥发的叠氮酸。)4)当淬灭反应不再产生氮氧化合物时，用碘化淀粉试纸检验酸溶液。如果变蓝，意味着亚硝酸盐过量，叠氮化物已淬灭彻底，可将混合液液直接弃入废液

## 十一、金属催化剂

### 雷尼镍和铜催化剂

淬灭方法：1)将此金属催化剂分散于水中;2)小心加入稀 HCl 直到固体溶解;3)缓慢而小心地加入 NaOH 溶液，直至混合液为中性。混合液可直接弃于下水道。

### Pd/C、W、Mo 催化剂

淬灭方法为过一段硅胶柱，最后连同硅胶粉一并当废弃物处理

### 铬、镉、钼

铬、镉、钼和表面覆盖有这些金属的废材料要分开收集，并存在在一个合适的地方，贴好标签。

### 汞

通过使用不含汞的耗材和设备可避免汞的泄漏。然而，大部分汞的泄漏并不构成高风险。

对汞泄漏的最初反应是隔离泄漏区域，并立即着手清理过程(清理过程应戴防护手套)。清理工作应该从收集汞液滴开始：对大的汞液滴，利用刮刀或一块硬纸板使其聚在一起，再利用泵或其它设备将大量的水银移走：对于小的汞液滴，利用湿毛巾将小液滴聚集成大液滴，或用胶带将其粘附。

当然，也可以使用商用汞泄漏清理海绵和泄漏控制工具。不建议使用硫处理汞泄漏，因为这种处理方法低效，且产生的废弃物又成了一个处理难题。鉴于此，汞应存放在高密度聚乙烯材料所制作的厚壁瓶中。汞泄漏所造成的操作台面和地板污染，应使用适当的去污工具进行处理净化。