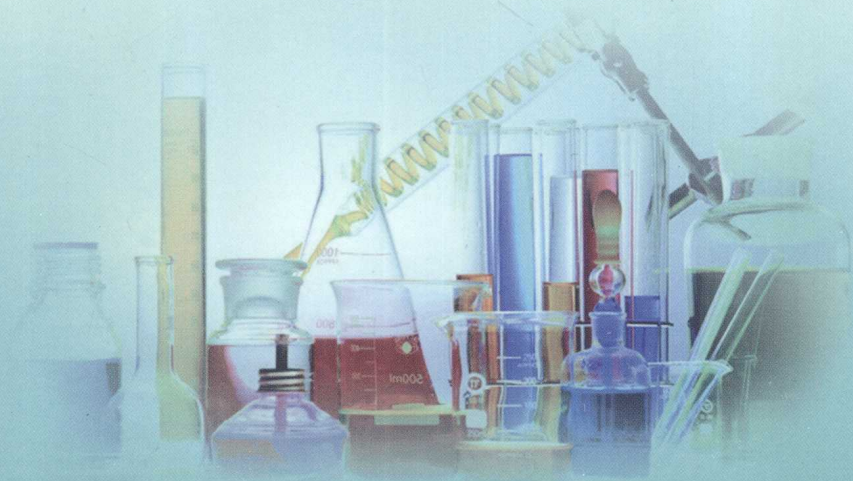




高等院校“十一·五”规划教材

精细化工实验

刘红 主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高等院校“十一五”规划教材

精细化工实验

刘 红 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

全书分为三篇,共 60 个实验。第一篇精细化学品实验,内容包括精细化工分析检测实验、表面活性剂的合成实验、精细化工中间体产品的合成实验、精细化工产品的合成实验和精细化工产品配制实验,共 42 个实验。第二篇有机合成,内容包括有机合成实验、绿色化学实验。第三篇综合绿色产品 and 设计实验,内容包括综合绿色产品和综合设计实验。

本书可作为应用化学、化学和制药工程专业的实验教材使用,也可作为《精细有机合成反应》、《精细化学品工艺》、《绿色化学》课程的实验指导书,还可供精细化学品开发人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

精细化工实验 / 刘红主编. —北京:中国石化出版社, 2010.9
高等院校“十一五”规划教材
ISBN 978-7-5114-0583-8

I. ①精… II. ①刘… III. ①精细化工-化学实验-高等学校-教材 IV. ①TQ062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 177721 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 9 印张 221 千字

2010 年 9 月第 1 版 2010 年 9 月第 1 次印刷

定价:22.00 元

《精细化工实验》撰稿人

主 编 刘 红

副主编 王恩举 何文英 刘 炜

张所信 刘红霞

前 言

本教材是在全国石油化工教材编委委员指导下,围绕着精细化工课程的培养目标来编写的。精细化工被称为生产专用化学品及介于专用化学品和通用化学品之间产品的工业,生产的产品往往具有使用功能的特定性及应用对象的专一性,产量小,品种繁多;生产常涉及多种化学合成反应,操作中常采用串联方式组合反应设备,间歇生产;技术密集度高,生产工艺繁杂、附加值高。我国精细化学品种类很多,主要有农药、染料、涂料(包括油漆和油墨)及颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等)、食品和饲料添加剂、黏合剂、催化剂和各种助剂、化学药品、日用化学品、功能高分子材料等11类。

精细化工已成为世界发达国家重视的化学工业领域,进入21世纪以来,我国精细化工方面取得了较快的发展,越来越多的高等院校为了培养应用型精细化工高等技术人才,都设立精细化工课程。由于该课程门类较多,各类院校实验仪器和设备不尽相同,开设实验也不同。为了适合普通高等院校的学生操作实验,我们总结了本校和外校多年的实验教学经验,编写了《精细化工实验》。在内容选择上除满足单元合成实验、专业综合实验及有机合成和绿色化学专题实验的要求外,还加入了一些精细化工实验开发的内容。

本书分为三篇。第一篇精细化学品实验选编,分为精细化工分析检测、表面活性剂的合成、精细化工中间体产品的合成、精细化工产品的合成和精细化工产品的配制共五章,每章选编了5~12个实验。第二篇通过实例说明如何开展专题实验工作,分为有机合成实验和绿色化学实验两部分。第三篇为综合绿色产品 and 设计实验。

本书编写人员均具有精细化工实验教学或产品开发的丰富经验,书中大部分实验来源于教学实践,因此该书内容可靠,指导性强,符合教学规律,再现性好。

《精细化工实验》共分三篇九章60个实验,其中,前言、绪论、第一章和附录1由海南师范大学刘红编写;第五章和第三篇主要由海南师范大学何文英编写;第三章和第六章主要由海南师范大学王恩举编写;第二章和第四章主要由海南师范大学刘炜编写;第七章由齐齐哈尔大学刘红霞教授编写。江苏淮海工学院张所信教授补充了部分实验内容,全书由刘红教授统稿。

感谢中国计量学院王革副教授,海南师范大学邓鹏飞、贾桂云、郭飞燕、梁振江老师,以及黄巨波、卢圣楼同学给予的帮助。

本教材由于编写时间仓促,内容上可能有许多不妥之处,望广大读者指正。

感谢海南师范大学学术著作出版资助项目(ZZ0811)资助。

编者

目 录

第一篇 精细化学品实验

第一章 精细化工分析检测实验	(1)
实验 1 酸值、碘值、皂化值的测定	(1)
实验 2 表面活性剂的张力测定与临界胶束浓度分析检测	(4)
实验 3 洗衣粉表面活性剂的分析	(7)
实验 4 蜂胶中总黄酮的分离及其含量测定	(10)
实验 5 高效液相色谱法分析辣椒素的含量	(12)
实验 6 三七中总皂苷含量的测定	(15)
实验 7 Panacetin(片那西汀)成分的分离	(17)
实验 8 气相色谱 - 质谱法测定蔬菜中有机磷农药的残留量	(19)
第二章 表面活性剂的合成实验	(22)
实验 9 十二烷基苯磺酸钠(LAS)的合成	(22)
实验 10 十二醇硫酸钠(K12)的合成	(23)
实验 11 十二烷基二甲基苄基氯化铵的合成	(24)
实验 12 烷基酚聚氧乙烯醚的合成	(27)
实验 13 新型磺基季铵盐两性高分子表面活性剂的合成	(28)
第三章 精细化工中间体产品的合成实验	(31)
实验 14 硝化反应——间二硝基苯的制备	(31)
实验 15 相转移催化法合成对硝基苯甲醚	(32)
实验 16 间硝基苯胺的合成	(34)
实验 17 对硝基苯甲酸的制备	(35)
实验 18 间甲基苯甲醚的制备	(37)
实验 19 氨基乙酸的制备	(38)
实验 20 苯丙烯醛的制备	(39)
实验 21 苯基甲硫醚的制备	(40)
实验 22 偶氮染料对位红的制备	(41)
实验 23 酯化反应——香蕉油的合成	(42)
第四章 精细化工产品的合成实验	(44)
实验 24 苯甲醇的合成	(44)
实验 25 香豆素的合成	(45)
实验 26 β -萘甲醚的制备	(47)
实验 27 食品防腐剂山梨酸钾的合成	(48)
实验 28 酚醛树脂的合成	(50)
实验 29 双酚 A 型低相对分子质量环氧树脂的合成	(51)
实验 30 Fridel - Crafts 反应——对叔丁基苯酚的制备	(52)

实验 31	对羟基苯甲酸正丁酯的合成	(54)
实验 32	荧光增白剂 PEB 的合成	(56)
实验 33	酸性蓝黑 B 的合成	(57)
实验 34	活性艳红 X-3B 的合成	(59)
实验 35	增塑剂邻苯二甲酸二丁酯的合成	(61)
实验 36	阻燃剂——四溴双酚 A 的合成	(62)
实验 37	依那普利中间体的合成	(63)
第五章	精细化工产品的配制实验	(65)
实验 38	洗洁精的配制	(65)
实验 39	液体洗涤剂的配制	(67)
实验 40	洗发香波的配制	(69)
实验 41	雪花膏的配制	(71)
实验 42	聚乙酸乙烯乳胶涂料的配制	(73)

第二篇 有机合成

第六章	有机合成实验	(77)
实验 43	安息香缩合及转化	(77)
实验 43-1	硫胺素(V_{B1})促进的安息香缩合	(80)
实验 43-2	安息香氧化制备二苯乙二酮	(81)
实验 43-3	二苯基乙醇酸的合成	(83)
实验 43-4	苯妥英钠的合成	(84)
实验 43-5	二苯基乙醇酸交酯的合成	(86)
实验 44	($\pm$)- α -苯乙胺的合成及拆分	(87)
实验 44-1	N -溴代丁二酰亚胺的制备	(89)
实验 44-2	α -苯乙胺的合成	(89)
实验 44-3	($\pm$)- α -苯乙胺的拆分	(91)
实验 45	苯炔的生成及反应	(93)
实验 45-1	邻氨基苯甲酸的制备	(95)
实验 45-2	1,4-氧桥-1,4-二氢萘的合成	(97)
实验 46	非甾体抗炎药塞来昔布的合成	(98)
实验 46-1	对胺磺酰基苯胍盐酸盐的制备	(99)
实验 46-2	塞来昔布的合成	(100)
实验 47	2-羟基查尔酮的合成	(102)
实验 47-1	乙酸苯酚酯的合成	(103)
实验 47-2	邻羟基苯乙酮的合成	(104)
实验 47-3	2-羟基查尔酮的合成	(105)
第七章	绿色化学实验	(107)
实验 48	己二酸的绿色合成	(107)
实验 49	1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体的合成	(109)
实验 50	1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐的合成	(110)

实验 51 离子液体中乙酸正丁酯的合成	(112)
实验 52 微波辐射下离子液体促进巴比妥酸与苯甲醛的缩合	(112)
实验 53 微波法合成乙酰水杨酸	(114)

第三篇 综合绿色产品 and 设计实验

第八章 综合绿色产品	(116)
实验 54 L-谷氨酸的制备	(116)
实验 55 烟花笛音剂	(118)
实验 56 过氧化尿素消毒剂	(120)
第九章 综合设计实验	(122)
实验 57 超临界法制备离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑溴化盐	(122)
实验 58 取代色胺盐酸盐的微波合成	(123)
实验 59 乌橄榄果皮色素的提取工艺	(125)
实验 60 苯甲醛合成过程的绿色化	(126)

附 录

附录 1 滴体积法测定表面张力的校正因子 F 数值表	(128)
附录 2 精细化工实验室规则与实验要求	(131)
参考文献	(136)

第一篇 精细化学品实验

第一章 精细化工分析检测实验

实验1 酸值、碘值、皂化值的测定

一、实验目的

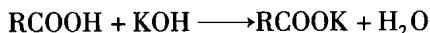
1. 掌握油脂的三值(酸值、碘值、皂化值)的测定原理及方法。
2. 了解“三值”的应用。

二、实验原理

酸值、碘值、皂化值是评定油类、脂肪质量、属性的三个主要指标。

1. 酸值

酸值(acid value; acid number)是评价脂肪酸败程度的指标之一。其定义为中和 1g 油脂的游离脂肪酸所需氢氧化钾毫克数。常用酸碱滴定法测定,一般选用酚酞指示剂确定其终点。其反应式为:

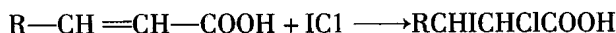


2. 碘值

脂肪分子中的不饱和脂肪酸链上的不饱和键,与卤素(Cl_2 , Br_2 , I_2)进行加成反应,而产生饱和卤化脂。加碘反应在油脂的分析中起到很重要的作用。由加碘数目的多少,可以推测油脂中所含脂肪酸的不饱和程度。油脂的不饱和程度可以用碘值表示。碘值就是每 100g 脂肪所吸收的碘的克数。

测定碘值时,通常不用游离的卤素而是使用它的化合物(氯化碘、溴化碘、次碘酸等)作为试剂。氯化碘-乙酸溶液法(韦氏法)是常用的测定方法之一。测定原理如下:

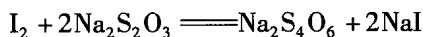
氯化碘与油脂中的不饱和脂肪酸发生加成反应,方程式如下:



剩余的氯化碘与过量的碘化钾作用,析出碘。



析出的碘用硫代硫酸钠标准溶液进行滴定。

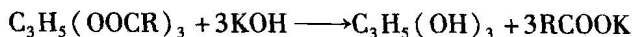


同时做空白试验进行对照,计算试样加成反应中氯化碘(以碘计)的用量,从而求出碘值。

3. 皂化值

一切脂肪都能在酸、碱或酶的作用下水解为脂肪酸和甘油。脂肪在碱性溶液中水解的产物不是游离脂肪酸而是脂肪酸的盐类,习惯上称为肥皂,因此把脂肪在碱性溶液中的水解称

为皂化作用。



皂化值是指皂化 1g 油脂所消耗氢氧化钾的毫克数。皂化值通常用来反映油或脂肪的平均相对分子质量。

$$\text{平均相对分子质量} = \frac{3 \times 56 \times 1000}{\text{皂化值}}$$

式中 56 是 KOH 的相对分子质量；由于中和 1mol 甘油三酯需要 3mol 的 KOH，故以 3 乘之。

因为单位质量的脂肪如相对分子质量愈大则摩尔浓度愈小，所需的氢氧化钾也愈小。一般说来，含低分子脂肪酸的数量较多时，皂化值也较高。例如棕榈仁油内主要是月桂酸、豆蔻酸和油酸的甘油酯，其皂化值为 245 ~ 255，测量时，是在含有一定量的油脂溶液中，加过量的氢氧化钾乙醇溶液，加热充分皂化后，再用标准酸溶液滴定，经计算即可得到皂化值。

三、实验内容

(一) 酸值的测定

1. 实验仪器和试剂

实验仪器：锥形瓶(250mL)3 个，碱式滴定管(50mL)1 支，滴定台，电子分析天平，直形冷凝管，电热恒温水浴。

试剂：0.01mol/L KOH 乙醇标准溶液，质量分数 1% 的酚酞溶液，甲苯，乙醚，无水乙醇(A. R.)。

2. 操作步骤

取两份 3 ~ 5g 大豆色拉油分别加入两只锥形瓶中，加入乙醚酒精混合液(体积比 1:1)或甲苯醇混合液(体积比 2:1)50mL，振摇溶解或 40℃ 水浴中溶化透明，使之冷却至室温，加入 3 滴酚酞指示剂和 10mL 饱和食盐水，以便于观察终点，用标准 KOH 乙醇溶液滴定至溶液呈淡红色，30s 不褪色为止。记录消耗 0.01mol/L KOH 的体积。同时做空白试验。

3. 结果计算

$$\text{酸值} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot c \cdot 56.11}{m} \quad (\text{mgKOH/g})$$

式中 V_2 ——滴定试样时氢氧化钾乙醇标准溶液用量，mL；

V_1 ——空白实试验时氢氧化钾乙醇标准溶液用量，mL；

c ——KOH 乙醇标准溶液浓度，mol/L；

m ——样品质量，g；

56.11——KOH 相对分子质量。

4. 允许差

两次平行测定结果之差见表 1-1。

表 1-1 两次平行测定结果允许差

酸值/(mg KOH/g)	允许差/(mg KOH/g)	酸值/(mg KOH/g)	允许差/(mg KOH/g)
≤1	0.05	>1	0.10

5. 注意事项

- (1) 如油不溶解, 可于水浴上摇动加热, 瓶口加冷凝管回流, 以防乙醚酒精液蒸发。
- (2) 除指示剂外, 每种物质均需精确量取或称取。
- (3) 每做完一个实验, 仪器必须洗净烘干。

6. 思考题

- (1) 为什么要使用中性的乙醚酒精混合液或甲苯醇混合液?
- (2) 如何防止油脂皂化?

(二) 碘值的测定

1. 实验仪器和试剂

实验仪器: 滴定台、酸式滴定管(50mL)、电子分析天平、碘量瓶(250mL)3只、移液管(10mL)。

试剂: 硫代硫酸钠标准溶液(0.1mol/L)、淀粉指示剂(质量分数1%)、三氯甲烷、氯化碘-冰乙酸溶液(25g 氯化碘溶于1500mL 冰乙酸)、无水乙醇、15% 碘化钾溶液。

2. 操作步骤

精确称取两份0.2~0.4g 大豆色拉油分别加入两个250mL 碘量瓶中, 每瓶中加入20mL 三氯甲烷, 并准确地用移液管量取20mL 氯化碘-冰乙酸溶液, 立即盖上塞子。摇匀后, 暗处静置0.5~1h。然后在碘量瓶中加入20mL 15% 碘化钾溶液、100mL 蒸馏水溶液, 用0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定到红色临近消失时, 加入3mL 淀粉, 继续滴定到无色为终点。在相同条件下, 作空白试验。

3. 结果计算

$$\text{碘值} = \frac{12.69c(V_2 - V_1)}{m} \quad (\text{gI}_2/100\text{g})$$

式中 12.69——换算成相对于100g 试样的碘的物质的量;

c ——标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度, mol/L;

V_2 ——空白溶液消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积, mL;

V_1 ——样品消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积, mL;

m ——样品质量。

4. 注意事项

(1) 光线和水分对氯化碘起作用, 影响很大, 要求所用仪器必须清洁、干燥, 碘液试剂必须用棕色瓶盛装且放于暗处。

(2) 加入碘液的速度、放置作用时间和温度要与空白试验相一致。

(三) 皂化值的测定

1. 实验仪器和试剂

实验仪器: 多孔恒温水浴、球形冷凝管、锥形瓶(250mL)、酸式滴定管、移液管(25mL)、分析天平。

化学试剂: 氢氧化钾乙醇标准溶液(0.5mol/L)(乙醇要精制)、酚酞酒精溶液(质量分数0.1%)、盐酸标准溶液(0.5mol/L)。

2. 操作步骤

精确称取两份0.2g 大豆色拉油分别加入两只锥形瓶中, 加25mL 氢氧化钾-乙醇溶液(用移液管)并放一些沸石, 回流煮沸1h以上, 不断摇动, 取下冷凝管, 加入酚酞指示剂,

趁热用标准 HCl 溶液滴定, 用同样方法做空白试验。

3. 计算公式

$$\text{皂化值} = \frac{(V_2 - V_1)c_{\text{HCl}} \times 56.11}{m} \quad (\text{mgKOH/g})$$

式中 V_2 ——空白溶液消耗 HCl 标准溶液体积, mL;

V_1 ——样品消耗 HCl 标准溶液体积, mL;

56.11——KOH 相对分子质量;

m ——样品质量, g;

c_{HCl} ——标准 HCl 溶液的浓度, mol/L。

4. 注意事项

凡是计算公式中出现的物质均需用分析天平精密称量。

5. 思考题

(1) 影响皂化反应速度的因素有哪些?

(2) 测定皂化值时, 哪些化合物有干扰? 写出反应式。

(3) 空白实验是否需回流水解?

6. 附大豆油指标

(1) 大豆色拉油特征指标: ①折光指数(20℃): 1.4750; ②相对密度(20/4℃): 0.9227; ③碘价($\text{gI}_2/100\text{g}$): 125; ④皂化价(mgKOH/g): 191。

(2) 大豆色拉油质量指标: ①透明度: 澄清、透明; ②气液味: 无味、口感好; ③色泽罗维朋比色槽 133.4mm: Y20 R2.0; ④水分及挥发物(%): 0.09; ⑤杂质(%): 0.04; ⑥酸价(mgKOH/g): 0.3; ⑦过氧化值(meq/kg): 9; ⑧冷冻试验(0℃冷藏 5.5h 以上)澄清、透明; ⑨不皂化物(%): 0.9; ⑩烟点(℃): 221。

实验 2 表面活性剂的张力测定与临界胶束浓度分析检测

一、实验目的

1. 学会表面活性剂的张力测定。
2. 了解表面活性剂溶液临界胶束浓度(CMC)的定义及常用测定方法。

二、实验原理

表面张力确切的说应该叫界面张力。所谓表面实际上是液体与含有该物质饱和蒸气的空气之间的界面, 这是一种气液界面。不仅气液界面存在张力, 液液界面、气固界面、液固界面之间都存在有界面张力。一般涉及较多的还是气液界面, 习惯上都称之为表面, 该表面上的张力习惯上称作表面张力。

在浓度很稀的表面活性剂溶液中, 溶液表面富集表面活性剂分子, 覆盖在溶液表面的表面活性剂疏水基朝外, 相当于形成一层碳氢链构成的表面层, 因此大大降低了表面张力, 且表面张力降低的大小与表面活性剂的浓度有关。当表面吸附趋于饱和时, 溶液具有最低的表面张力, 这时如继续增加表面活性剂浓度并不能显著增加溶液表面单个分子或离子的浓度, 而只能在溶液中形成胶束。由于胶束的形成, 表面活性剂溶液的性质发生了显著的变化, 如表面张力、电导、渗透压、浊度、光学性质等与浓度的关系曲线出现明显的转折。因此, 可用表面张力与浓度的对数作图, 在表面吸附达到饱和时, 曲线出现转折点, 该点的浓度即为临界胶束浓

度。临界胶束浓度是表面活性剂活性大小的重要指标, CMC 的数值原则上可利用表面活性剂溶液在临界胶束浓度时溶液物理化学性质的突变来进行测定。但是由于各种性质随浓度的变化率不同, 溶液性质本身的差异以及测定方法的难易繁简, 因此各种方法的实用性也不一样。

表面张力的测定方法有: ①毛细管法; ②气泡最大压力法; ③滴体积法; ④白金环法; ⑤界面张力法。较为常用的是滴体积法和环法。下面主要介绍滴体积法和白金环法两种测定表面张力的方法。

1. 滴体积法

滴体积法测定各种不同浓度表面活性剂溶液的表面张力, 并通过表面张力和浓度的对数图来求 CMC, 即求出图上的曲线转折点的浓度, 这是一种用得最为普遍的方法。

滴体积法是一种简单易行, 数据接近平衡值的表面张力测定方法, 其基本原理是当液体在管口成滴落下时, 落滴的大小与管口半径及液体表面张力有关。

$$mg = 2\pi R\sigma \quad (2-1)$$

式中: m 为落滴的质量; g 为重力加速度; R 为管口半径; σ 为液体的表面张力。

此式表示沿管口周边作用的表面张力支持液体悬挂, 表面张力与重力方向正好相反, 当液滴所受重力超过表面张力无限小时, 即可全部自管口脱落。

但是由于液滴形状的变化以及不完全滴落, 式(2-1)必须经过校正后才能使用。

$$mg = f \cdot 2\pi R \cdot \sigma \quad (2-2)$$

或

$$\sigma = V\rho g / f \cdot 2\pi R \quad (2-3)$$

式中 V ——液滴体积, cm^3 ;

ρ ——液相在测定温度下的密度, g/cm^3 ;

g ——重力加速度, 等于 $981\text{cm}/\text{s}^2$;

R ——所用毛细管外半径, cm ;

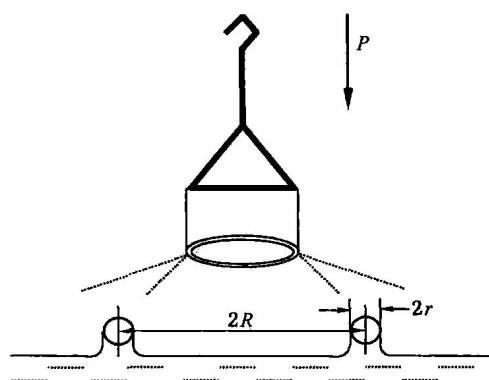
f ——校正因子, 可根据参数 $V/(2\pi R)^3$ ($V = mg/\rho$) 的校正因子, 见附录 1。

因此在测定液体的表面张力时, 可测定在已知半径毛细管滴头上滴下的每滴液体的体积, 并查附表 1 得出校正因子 f , 再根据液体的密度求出 m , 然后按式(2-3)计算 σ 。

2. 白金环法

白金环法由于被广泛应用于 Du Nouy 表面张力仪, 因此又称为 Du Nouy 法, 并因之操作简便而被广泛使用。白金环法这个称法是因测试部分与液体样品间会形成一个环形而得的。

白金环法的测量原理见图 2-1, 测定方法为: ①将白金环轻轻地浸入液体内; ②将白



其中

P : 作用于白金环向下的力

$2r$: 白金环(金属丝)的直径

$2R$: 白金环的内径(两个金属丝中心间的距离)

$$\text{表面张力 } \gamma = \frac{P}{4\pi R}$$

图 2-1 白金环法测定原理

金环慢慢地往上提升,即液面相对而言下降,使得白金环下面形成一个液柱,并最终与白金环分离。白金环法就是去感测一个最高值,而这个最高值形成于白金环与液体样品将离而未离时。这个最高值转化为表面张力值的精度取决于液体的黏度。上面等式中的 F 是一个修正值,它的大小取决于环的直径与液体的性质。这个修正值很重要,因为向下的力并不一直是垂直的,而且随白金环拉起来的液体的状况也很复杂。

三、实验仪器和试剂

1. 实验仪器

滴体积法表面张力测定装置一套,如图 2-2 所示。其中包括大试管一支,带刻度的毛细管一支及微量挤出器一只,玻璃缸恒温槽一套。

带刻度的毛细管可用一支 0.2mL 的小泡,再将下口烧成内径约 0.2~0.4mm、外径约 2~7mm 的毛细管,其长约 1cm,烧制时注意尽量避免刻度部分受热。然后将下口用细金钢砂作为磨料在平板玻璃上磨成周边平整的断面,要求平整光滑、无破口。再用读数显微镜精确测定 R 值,要求至少准确至 0.001cm。凡被测液能润湿玻璃者, R 用外半径,若被测液不润湿玻璃表面,则用内径值。本实验测定 TritonX-100 水溶液的表面张力, R 应用外半径值。

微量挤出器由一支 2mL 针筒和一支千分测微头所组成,并预先将它们固定在支架上,当推进测微头时,针筒

就缓慢地向前推出,用橡皮管将它和毛细管联结在一起,就可能按照实验要求将液体从毛细管中慢慢地挤出来。

图 2-2 滴体积法表面
张力测定装置
A—带刻度的毛细管; B—大试管;
C—针筒; D—千分测微头;
E—搅拌; F—恒温槽

2. 试剂

Triton X-100 $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, n 平均值约为 10。它是一种非离子型表面活性剂,溶液浓度在 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 之间,实验需 8 种不同浓度的溶液。

四、操作步骤

(1) 认真仔细地清洗表面张力测定仪中的试管、毛细管部分(仪器是否清洗干净,对测定结果有很大影响),并按图 2-2 安装。

(2) 取一种浓度的溶液约 15mL 注入试管中,测定其表面张力。

(3) 调节恒温槽温度至测定所需温度(如 25℃),并保证待测液体的温度恒定。

(4) 将毛细管向下浸入液体中,然后调节微量挤出器,使千分测微头向后退出,以便使液体吸入毛细管,待液体吸至毛细管刻度最高点时停止,提起毛细管,使毛细管下口和液面保持一定距离,以便让溶液能自由滴落。

(5) 推进测微头,使溶液从毛细管下口滴出一滴后再将测微头向后退,直至滴头外残留的溶液刚好全部被吸入到毛细管中为止,记下毛细管上部液面的刻度。

(6) 缓慢推进测微头,让溶液液滴在滴头外慢慢长大,在液滴成长至足够大且即将滴落时(此时挤出的液体约为一滴液滴体积的 90%),让液滴静置、悬挂 10min 左右,以使表面吸附尽可能接近平衡,并防止挤压的冲力对液滴的扰动。

(7) 再以极慢的速度推进测微头,使液滴滴下。然后再退回测微头直至滴头外残留的溶液全部吸入毛细管中,记下毛细管上部液面的刻度,两次刻度的差值即为一滴液体的体积。

在精确测量时可进一步对移液管的刻度进行校正。

(8) 再按同法滴出一滴液体，其体积值应非常接近。

(9) 在试管中换入其他溶液，按同法逐一测量每一种溶液的滴体积。

五、数据记录和结果处理

(1) 将实验数据记录于表 2-1。

表 2-1 实验记录内容

(实验温度: 毛细管下口半径:)

序 号	浓度/(mol/L)	lgc	液滴体积 V/cm^3	校正因子 f	表面张力 σ
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

(2) 以 $\lg c$ 对 σ 作图，求出曲线上的转折点。

(3) 求出 Triton X-100 的 CMC 值。

实验 3 洗衣粉表面活性剂的分析

表面活性剂是一类非常重要的化工产品，它的应用几乎渗透到所有技术经济部门。世界上表面活性剂总产量的约 20% 用于洗涤剂工业，是洗涤剂主要活性成分之一。它的种类、含量直接影响洗涤剂的质量和成本。表面活性剂的品种繁多，但按其在水中的离子形态可分为离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂两大类。前者又可以分为阴离子型、阳离子型和两性型三种。快速、简便地鉴别试样的离子类型，有利于限定表面活性剂的范围，指示分离、分析方向。红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱和质谱是有机化合物结构分析的主要工具。因此，本实验旨在通过洗衣粉表面活性剂的分析，使学生初步了解表面活性剂的分离、分析和结构鉴定方法。

一、实验目的

1. 掌握层析法从固体试样中分离表面活性剂。
2. 学会表面活性剂的离子型鉴定方法。
3. 了解用红外光谱法和核磁共振法测定表面活性剂的结构。

二、实验原理

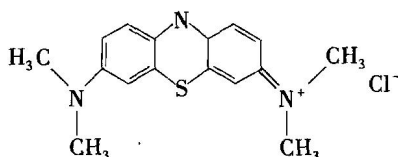
1. 表面活性剂的分离

洗衣粉除了以表面活性剂为主要成分外，还配加有三聚磷酸钠、纯碱、羧甲基纤维素等无机和有机助剂以增强去污能力，防止纺织物的再污染等。因此要将表面活性剂与洗衣粉中的其他成分分离开来，通常采用的方法是液-固萃取法。萃取剂可视具体情况选用 95% 的

乙醇、95%的异丙醇、丙酮、氯仿或石油醚等。中性氧化铝层析柱可以分离阴离子型表面活性剂和非离子表面活性剂。

2. 表面活性剂的离子型鉴定

鉴定表面活性剂的离子型的方法很多,最常用的为酸性亚甲基蓝试验。染料亚甲基蓝溶于水而不溶于氯仿,它能与阴离子表面活性剂反应形成可溶于氯仿的蓝色络合物,从而使蓝色从水相转移到氯仿相。本法可以鉴定除皂类之外的其他广谱阴离子表面活性剂。非离子型表面活性剂不能使蓝色转移,但会使水相发生乳化;阳离子表面活性剂虽然也不能使蓝色从水相转移到氯仿相,但利用阴、阳离子表面活性剂的相互作用,可以用间接法鉴定。



亚甲基蓝的结构式

3. 波谱分析法鉴定表面活性剂的结构

表面活性剂的主要官能团均在红外光谱中产生特征吸收,据此可以确定其类型,进一步借助于红外标准谱图可以确定其结构。表面活性剂的疏水基团通常有一个长链的烷基,该烷基的碳数不是单一的,而是具有一定分布的同系物。该烷基的碳数多少和分布的状况影响表面活性剂的性能。用红外光谱很难获得这方面的信息,而核磁共振谱测定比较有效。因为核磁共振氢谱积分曲线高度比代表了分子不同类型的氢原子数目之比,所以可用来测定表面活性剂疏水基团碳链的平均长度。

三、实验装置和仪器设备

(1)层析柱:柱长400mm,内径约10mm。(2)蒸馏装置。(3)红外光谱仪。(4)核磁共振谱仪。

四、试剂和器材

试剂:95%乙醇,无水乙醇,四氯化碳,四甲基硅烷,亚甲基蓝,氯仿,石油醚(30~60℃),中性氧化铝(层析用)粒度75~150 μ m(0.175~0.300mm),800℃活化4h。

器材:100mL烧瓶2个,25mL烧杯2个,200mL烧瓶2个,带塞小试管2支,冷凝管,蒸馏头,接受管,沸石,水浴,研钵,天平。

五、实验步骤

1. 层析柱的准备

称取20g经活化后的中性氧化铝,悬浮于30mL石油醚(30~60℃)中。然后转移至层析柱内。放出石油醚至氧化铝表面,用30mL三氯甲烷冲洗层析柱,将石油醚全部顶替出,从层析柱放出三氯甲烷,直至液面高出氧化铝表面2cm为止,备用。

2. 表面活性剂的分离

称取约3g洗衣粉样品于100mL烧杯中,用50mL三氯甲烷萃取洗衣粉中的表面活性剂,用滤纸过滤分离不溶物。用100mL烧杯接收滤液,加热浓缩至小于20mL,然后转移至层析柱中。先用130mL三氯甲烷冲洗非离子表面活性剂,用200mL烧杯收集此组分,蒸除溶剂后烘干,备用,此为组分1。再用50%乙醇水溶液150mL冲洗阴离子表面活性剂,收集此组分,蒸除溶剂后烘干备用,此为组分2。

3. 表面活性剂的离子型鉴定

(1) 非离子表面活性剂的鉴定：取一带塞的试管，依次加入亚甲基蓝溶液和氯仿各约 1mL，剧烈振荡，然后放置分层，氯仿层无色。将 1% 非离子表面活性剂试样(组分 1)逐滴加入其中，每加一滴剧烈振荡试管后静置分层，观察并记录两相颜色和状态的变化。

(2) 阴离子表面活性剂的鉴定：取亚甲基蓝溶液和氯仿各约 1mL，置于一带塞的试管中，剧烈振荡，然后放置分层，氯仿层无色。将收集的 1% 阴离子表面活性剂(组分 2)试样逐滴加入其中，每加一滴剧烈振荡试管后静置分层，观察并记录现象，直至水相层无色，氯仿层呈深蓝色。

4. 表面活性剂的结构鉴定

(1) 红外光谱测定：按照所用红外光谱仪的操作规程打开和调试好仪器。用液膜法制样测定其红外光谱。在谱图上标出主要吸收峰的归属。

制样方法：用几滴无水乙醇将小烧杯中的试样(提取物)溶解，将试样的浓溶液滴在打磨透明的溴化钾盐片上，置于红外灯下烘去乙醇。

(2) 核磁共振氢谱的测定：按照所使用的核磁共振仪的操作规程调试好仪器，并测¹HNMR 谱。

配制样品的方法：在烘去溶剂的试样(组分 1 和组分 2)中加入约 1mL 的四氯化碳，搅拌使其充分溶解。小心将溶液转移到核磁样品管(直径为 5mm)，溶液高度约为 30mm，然后滴加 2~3 滴 TMS(四甲基硅烷)的四氯化碳溶液。盖好盖子，振荡，使其混合均匀。

(3) 谱图解析：

根据已确定的离子类型以及红外和核磁谱图提供的信息(表 3-1、表 3-2)，通过查阅资料推测其可能结构，然后查阅红外标准谱图验证。

表 3-1 红外吸收峰的归属

峰 号	峰位置/cm ⁻¹	峰强度 ^①	对应官能团
1			
2			
3			

注：① 峰强度可用符号表示：s—强，m—中强，w—弱。

表 3-2 核磁共振谱信息

峰 号	化学位移/ $\times 10^{-6}$	积分线高度	质子数	偶合裂分	结构信息
1					
2					
3					

六、思考题

1. 红外光谱制样时为什么要用无水乙醇作溶剂？用 95% 的乙醇行不行？
2. 在核磁共振氢谱的测定中，加四甲基硅烷(TMS)的作用是什么？

附 常见表面活性剂的红外特征吸收

表面活性剂由疏水基和亲水基两大部分组成，它们的类型和结构决定表面活性剂的性质。

大部分表面活性剂的疏水基是碳氢基团，主要有以下三类：