



基础化学实验教学示范中心建设系列教材

方志杰 主编

大学化学实验 4

综合与设计性实验

居学海 主编



化学工业出版社

基础化学实验教学示范中心建设系列教材

方志杰 主编

大学化学实验 4

综合与设计性实验

居学海 主编



化学工业出版社

·北京·

《基础化学实验教学示范中心建设系列教材》是南京理工大学、南通大学、南京理工大学泰州科技学院等几家院校大学化学实验教学改革的成果。经过十几年不断的探索、教学实践的检验和完善,也参考了其他院校基础化学实验课程改革的经验。该系列教材将基础化学实验分成四个分册:基础知识与技能、合成实验与技术、测试实验与技术、综合与设计性实验。本书是第四分册。

本书包括三个部分,其中综合实验部分涉及综合知识和相关课程的知识;设计性实验给定实验目的、要求和实验条件,由学生自己设计实验方案并加以实现;文献设计实验是由学生自选课题,调研文献资料,对比不同文献报道的实验方法设计实验。通过实验实现以学生自我训练为主的教学模式,锻炼思考、分析、解决问题的能力,培养创新思维和实际动手能力。

本书可作为化学、化工、环境、生物、制药、材料等相关专业学生的实验教材,也可供从事化学实验和科研的相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学实验4 综合与设计性实验/居学海主编.
北京:化学工业出版社,2007.8
(基础化学实验教学示范中心建设系列教材)
ISBN 978-7-122-00999-9

I. 大… II. 居… III. 化学实验-高等学校-教材
IV. 06-3

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第129259号

责任编辑:刘俊之

文字编辑:张婷

责任校对:洪雅姝

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张9½ 字数246千字 2007年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:18.00元

版权所有 违者必究

基础化学实验教学示范中心建设系列教材

主 编：方志杰

副主编：（按姓氏笔画排序）

王风云 贡雪东 居学海 彭新华

大学化学实验 4 综合与设计性实验

主 编：居学海

副 主 编：姬俊梅 李晓瑄

编写人员：（按姓氏笔画排序）

王 璞	方志杰	刘 卉	刘 彦
纪明中	李晓瑄	周建豪	居学海
夏明珠	姬俊梅	雷 武	

前 言

为实施“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革”计划，拓宽基础，淡化专业，注重知识、能力和素质的综合协调发展，培养面向 21 世纪的创新型人才，以基础化学实验教学示范中心建设为契机，我们对原有的实验课程教学模式进行了较大的调整改革，对基础化学实验内容进行了整合、优化与更新，将实验课由原来依附于理论课开设变成独立设课，由原来按二级或三级学科内容开设变为分层次开设，将基础化学实验作为以能力培养为目标的整体来考虑。从培养技能的基本操作性实验，到培养分析解决问题能力的有关原理、性质、合成、表征等方面的一般实验，进而到重点培养综合思维和创新能力的综合与设计探索性实验，分层次展开。希望进一步强化大学生的自我获取知识的能力，在巩固其扎实的基础知识和基本技能的基础上，更有利于培养学生的动手能力和创新能力。据此，我们编写了基础化学实验教学示范中心建设系列教材，由方志杰主编。该系列教材共分 4 册，分别为《大学化学实验 1 基础知识与技能》、《大学化学实验 2 合成实验与技术》、《大学化学实验 3 测试实验与技术》和《大学化学实验 4 综合与设计性实验》。

本书为系列教材的第 4 册。在对原有实验课程进行全面更新的基础上，将原来二级或三级学科内容的验证型实验改为“综合与设计探索性实验”。在教学内容上，开设综合实验和设计探索性实验 2 个层次。新开设的“综合与设计探索性实验”与“基础化学实验”的根本差别在于它的综合性。这个综合性体现在它是在化学一级学科的层面上开设的。它必须既能体现各二级或三级学科专业方向的特色和优势，又能涵盖多个二级或三级学科的知识点，因此能使学生站在更高一级的层次上去理解化学各分支学科之间的本质和内在联系，特别注重在实验中培养学生综合运用知识的能力和创新能力。这些综合实验的内容具有以下共同的特点。

(1) 综合性：一个实验是两个或两个以上二级学科知识点的有机结合。例如无机制备或有机合成与分析表征的结合；晶体合成与结构表征的结合等。

(2) 先进性：部分实验内容来源于科学研究的最新成果，可以引导学生尽早了解各分支学科的国际前沿和热点。例如组合化学、纳米材料合成等。

(3) 实用性：实验的对象是真实的样品，例如地表水、表面活性剂、分子筛或自行制备的工业水处理剂等。

(4) 普遍性：通过一个实验可以达到“举一反三”的目的，既可以深入学习方法的原理，又可以得到实际操作能力的训练，进而可以推广应用。

基础化学综合实验是化学化工及材料类、生化类本科生实验教学中的重要环节之一，是在四大化学基础知识学习已经基本结束，化学基础实验知识与基础实验操作技能已经进行过基本训练的基础上设计的一门综合实验课程。本实验的目的，其一是通过实验的实际运行，让学生增进对学习基础实验意义及其作用的了解，提高学生驾驭综合实验的能力，培养学生实验设计思路，并在此基础上扩大学生的视野，启迪学生的心智，激发学生的兴趣，为学生进行创新思维和创新实验打开一扇窗户，为学生下一步进行专业学习和专业实验乃至毕业设计奠定良好的实验基础。其二是试图通本实验的组织和教学方式的运行，培养学生科学严谨的实验态度和实验作风，养成学生优良的实验习惯，培养学生之间相互配合、相互探讨、共同完成实验的团队精神。

本书由居学海任主编、姬俊梅和李晓瑄任副主编，共有 11 位老师参加编写。具体编写

内容如下：姬俊梅（实验 1.1~1.11, 2.14~2.15）、周建豪（实验 1.12~1.14, 2.11）、方志杰（实验 1.15~1.18, 第 3 章）、刘彦（实验 1.19, 2.8~2.10）、居学海（实验 1.20~1.22, 2.13）、王瑛（实验 1.23~1.26, 2.5）、纪明中（实验 1.27~1.28, 2.12）、李晓瑄（实验 1.29, 2.6~2.7）、雷武（实验 1.30~1.31, 2.3~2.4）、夏明珠（实验 1.32~1.33, 2.1~2.2）、刘卉（实验 1.1, 1.34~1.36）。南京理工大学新药合成研究室的申涛、陶建琦、叶磊、杨敬梅、姜宇华、郑保辉和方韬等同学在本册的编写过程中做了大量文字录入和预实验工作。

本书的出版得到南京理工大学化工学院和教务处、南通大学、泰州科技学院等单位的大力支持，还得益于化学工业出版社编辑认真细致的工作，编者在此一并致以衷心的感谢。同时还要感谢书中所列参考文献的作者，以及由于疏漏等原因未列出的文献作者。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中不妥之处在所难免，恳请广大师生和读者批评指正。

编者
2007 年 7 月

目 录

第 1 章 综合性实验	1
实验 1.1 乙酰二茂铁的制备、分离及结构鉴定	1
实验 1.2 茶叶中微量元素的鉴定与分析	5
实验 1.3 底泥中铬的提取与含量测定	8
实验 1.4 三草酸根合铁(Ⅲ)酸钾的制备、组成分析及结构鉴定	11
实验 1.5 菠菜色素的提取和分离	17
实验 1.6 从牛奶中分离酪蛋白和乳糖	20
实验 1.7 低分子量聚丙烯酸钠的合成及分子量的测定	23
实验 1.8 4A 沸石分子筛的制备及其物性测定	24
实验 1.9 水体受污染和自净程度的分析	27
实验 1.10 土壤中残留有机氯农药的提取及其含量测定	31
实验 1.11 生物样品中氟的测定	34
实验 1.12 乙氧亚甲基丙二酸二乙酯的合成与表征	36
实验 1.13 邻氨基对叔丁基苯酚的合成	38
实验 1.14 1,3,5-三氯苯的合成	39
实验 1.15 微波辐射在糖化学反应中的应用	41
实验 1.16 苯骈三唑法合成 Cbz-L-Trp-L-Ala-L-Cys-OH	43
实验 1.17 二元羧酸酯的合成与气相色谱分析	46
实验 1.18 微波促进多组分反应和组合化学	49
实验 1.19 配合物三氯三吡啶合铬(Ⅲ)的制备与表征	52
实验 1.20 铝热法制备金属铬	55
实验 1.21 化学振荡反应及催化剂的影响	57
实验 1.22 端羟基共聚醚的合成与表征	60
实验 1.23 γ - Al_2O_3 的制备、表征及脱水活性评价	62
实验 1.24 苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯共聚合反应及竞聚率的测定	66
实验 1.25 苯乙烯的自由基和阴离子聚合及聚苯乙烯的表征	68
实验 1.26 溶液吸附法测定硅胶的比表面	72
实验 1.27 三(乙二胺)合钴(Ⅲ)盐的制备、对映体的拆分及旋光度的测定	74
实验 1.28 SiO_2 超细粉的制备、表面性质及其悬浮体的稳定性	77
实验 1.29 阿司匹林的制备及表征	80
实验 1.30 在阻垢剂存在条件下碳酸钙晶体生长动力学	82
实验 1.31 1,8-萘酞类荧光单体的合成及性质研究	84
实验 1.32 长链季铵盐杀菌剂的制备与杀菌性能研究	87
实验 1.33 磷酰基羧酸的合成及作用机理	90
实验 1.34 聚乙烯醇缩甲醛(PVF)胶黏剂的制备及性能测定	93
实验 1.35 蛋黄卵磷脂的提取及含量测定	94
实验 1.36 非离子表面活性剂——聚醚的合成及表征	96

第 2 章 设计性与研究性实验	100
实验 2.1 乳液型聚丙烯酰胺的制备及相对分子质量测定	100
实验 2.2 衣康酸-苯乙烯磺酸钠共聚物的合成及对硫酸钙的抑制能力	103
实验 2.3 聚合硫酸铁的制备及絮凝性能	105
实验 2.4 多氨基多醚基亚甲基磷酸盐的合成及阻垢性能	106
实验 2.5 二硫代氨基甲酸盐的合成和表征	108
实验 2.6 电化学合成聚苯胺	112
实验 2.7 微波辐射合成和水解乙酰水杨酸	114
实验 2.8 从废定影液中回收银	116
实验 2.9 印刷电路废烂板液的综合利用	118
实验 2.10 松针中多环芳烃提取方法研究	121
实验 2.11 间氨基对羟基苯甲醛的合成	125
实验 2.12 KDP 晶体的合成与表征	126
实验 2.13 明胶的化学改性及改性结果检测	128
实验 2.14 地表水水质监测	130
实验 2.15 黄连中黄连素的提取及其含量分析	133
第 3 章 文献设计实验	135
3.1 文献设计实验目的意义	135
3.2 文献设计实验的具体要求	135
3.2.1 文献综述	135
3.2.2 答辩	135
3.3 文献设计实验选题	135
3.3.1 文献设计题目选题范围	135
3.3.2 文献设计实验题目具体介绍	136
3.4 文献调研方法	137
3.5 文献设计实验报告的书写	140
主要参考书目	143

第 1 章 综合性实验

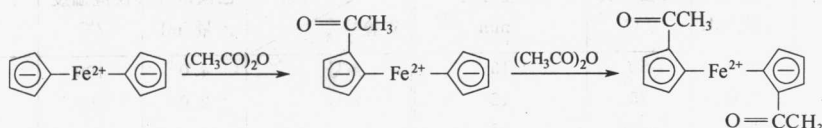
实验 1.1 乙酰二茂铁的制备、分离及结构鉴定

实验目的

- (1) 了解利用傅列德尔-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 酰基化反应制备芳酮的原理和方法。
- (2) 学会铺薄层板, 并掌握薄层色谱跟踪反应进程的原理和技术。
- (3) 掌握采用多因素实验设计优化实验条件的分析方法。
- (4) 了解并掌握微型实验的操作方法。
- (5) 学会填充色谱柱, 掌握色谱分离和提纯产品的原理和技术。
- (6) 了解红外光谱以及高效液相色谱进行有机化合物结构鉴定的方法。

实验原理

二茂铁是一类很稳定而且具有芳香族性质的有机过渡金属配合物。二茂铁又称双环戊二烯基铁, 是由两个环戊二烯基负离子和一个二价铁离子键合而成, 具有夹心型结构, 外观为橙色固体, 有樟脑气味, 熔点为 $172\sim 174^{\circ}\text{C}$, 沸点为 249°C , 100°C 以上能升华, 不溶于水, 溶于甲醇、乙醇等有机溶剂中, 其分子呈现极性, 具有高度热稳定性、化学稳定性和耐辐射性。在工业、农业、医药、航天、节能、环保等行业中具有广泛的应用。二茂铁中的茂基具有芳香性, 其茂基环上能发生多种取代反应, 特别是亲电取代反应比苯更容易。可以制得二茂铁的多种衍生物。根据反应条件的不同二茂铁的乙酰化可以生成单乙酰基二茂铁或双乙酰基二茂铁。



在上述反应条件下, 主要生成单乙酰基二茂铁和很少的双乙酰基二茂铁, 同时产物中还存在未反应的二茂铁。该反应的进程可通过薄层色谱进行跟踪。薄层色谱是根据吸附剂对混合物中不同组分的吸附力不同而实现混合物分离。硅胶对极性大的组分吸附力强, 对极性小的组分吸附力弱。因此, 薄层板经不同展开剂展开后移动距离最大的为二茂铁, 依次为乙酰基二茂铁、 $1,1'$ -二乙酰基二茂铁, 各个组分的分离效果可以根据比移值的差衡量。比移值是指某一组分的斑点中心到原点的距离与溶剂前沿到原点的比值, 其值越大则表示在流动相中的分配比越大, 各组分之间的比移值相差越大, 则表示它们之间的分离效果越好。根据二茂铁和乙酰二茂铁斑点的大小变化即可了解酰化反应的进程。

本实验用柱色谱提纯产品, 用柱色谱分离提纯产品是根据二茂铁、乙酰基二茂铁和 $1,1'$ -二乙酰基二茂铁对硅胶吸附力的差异而进行的。柱色谱分离二茂铁以及衍生物时经溶剂展开呈现谱带, 因二茂铁吸附力最弱, 谱带位于色谱柱下端, 呈黄色; 中间谱带呈橙色为乙酰基二茂铁; $1,1'$ -二乙酰基二茂铁吸附力最强, 色谱带呈棕色, 位于色谱柱上端。用极性不同的溶剂可分别洗脱, 从而达到分离提纯的目的。

仪器与试剂

(1) 仪器 电子天平, 砂浴锅, 水循环真空泵, 烘箱, 干燥器, 具塞试管 (10mL), 试管夹, 载玻片 (25mm×75mm), 展开槽 (100mm×100mm), 离心试管 (5mL), 烧杯 (50mL、100mL、250mL), 砂芯漏斗, 吸滤瓶, 点样毛细管, 玻璃毛细管, 量筒 (5mL、10mL), 表面皿, 滴管, 玻璃棒, 锥形瓶, 柱色谱柱 (ϕ 1.5cm×25cm), B形管, 温度计 (100℃), 酒精灯。

(2) 试剂 二茂铁 (A. R.), 乙酸酐 (C. P.), 磷酸 (85%, C. P.), 薄层色谱硅胶, 柱色谱硅胶, 二氯甲烷 (C. P.), 正己烷 (C. P.), 乙酸乙酯, 四氯化碳, 甲醇 (A. R.), 羧甲基纤维素钠 (A. R.), 石英砂, 液体石蜡。

实验步骤

(1) 薄层色谱板的制备

① 羧甲基纤维素钠水溶液的配制 取羧甲基纤维素钠 0.4g, 溶于 50mL 蒸馏水中, 在水浴上加热搅拌使完全溶解。静置 30min 后取上层清液使用。

② 制板 将 10g 薄层色谱硅胶在搅拌下慢慢加入到约 35mL 羧甲基纤维素钠水溶液中, 调成糊状, 在载玻片上铺匀。室温下晾干, 然后在 110℃ 烘箱内活化 1h, 待冷却后转移至干燥器中备用。

(2) 乙酰二茂铁的制备 在电子天平上称取 0.400g 二茂铁, 放入 10mL 具塞试管中, 然后加入 85% 磷酸 0.2mL, 并按单因素试验设计表 (表 1.1.1) 中所要求的乙酸酐用量加入乙酸酐, 盖好试管塞后迅速将试管放入相应温度的水浴中反应相应时间, 期间不断摇荡试管使反应均匀。反应完毕后, 将反应液倒入盛有碎冰的烧杯中, 试管壁残余用冰水洗涤一并倒入烧杯中。放置约 15min, 得到大量红棕色沉淀, 抽滤, 并用冰水洗涤沉淀, 抽干。自然晾干后称重得粗产品, 计算产率。

表 1.1.1 单因素试验设计表

因素 实验号	乙酸酐加 入量/mL	反应温度 /℃	反应时间 /min	因素 实验号	乙酸酐加 入量/mL	反应温度 /℃	反应时间 /min
1号	2.0	50	15	4号	4.0	100	15
2号	2.0	75	15	5号	2.0	100	30
3号	2.0	100	15				

跟踪 5 号试验的反应进程。在反应至 0、5min、10min、15min、20min、30min 时取样, 用玻璃毛细管在液面上吸取 2 滴左右的反应液放入离心试管中。待反应完毕后, 在离心试管所取反应液中均加入几滴二氯甲烷稀释, 用于薄层色谱展开。

(3) 薄层色谱法跟踪反应进程

① 点样 在距薄层板一端约 1cm 处用铅笔画一水平横线作为起始线。用点样毛细管在起始线上点样, 点样时毛细管的下端应轻轻接触吸附剂层, 样品斑点的直径一般不应超过 2mm。点样后待样品上溶剂挥发干净才能放入展开槽中展开。如果样品溶液太稀需要重新点样时, 须将前一次点样的溶剂挥发后再点样。首先选择 5 号实验反应至 20min 或 30min 点样, 共点样 4 块薄层色谱板。然后在同一块薄层板上点 5 号实验跟踪的两个样品, 样品之间的距离不应小于 1cm, 共点样 3 块薄层色谱板。

② 展开 在 4 个展开槽分别加入约 10mL 正己烷、二氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯, 加盖, 让展开剂蒸气饱和 5~10min。然后将点好样的 4 块薄层色谱板分别放入 4 个展开槽

中,溶剂不能浸及样点。观察展开情况,当展开剂前沿爬升到距离薄板上端约1cm时取出。用铅笔标出各斑点中心的位置和前沿位置。计算 R_f 值,判断何种展开剂最适合分离乙酰二茂铁的粗产物,确定展开剂。

然后将点好样的3块薄层色谱板在已确定的展开剂中展开,观察薄层展开情况,通过观察色斑大小的相对变化,判断反应进程。

(4) 装柱 湿法装柱:将色谱柱洗净、干燥,固定在铁支架上,关闭活塞,加入步骤(3)中确定的仅能洗脱二茂铁的溶剂至柱容量的1/4。称取约6g柱色谱硅胶置烧杯中,加以上溶剂浸润。然后打开柱下活塞调节溶剂流出速度为每秒钟1滴,将调好的硅胶在搅拌下自柱顶缓缓注入柱中,同时轻轻敲击柱身,使硅胶在淋洗剂中均匀沉降,以形成均匀紧密的硅胶柱。硅胶最好一次加完。硅胶全部加完后,将硅胶顶部盖一层石英砂(或盖一薄层棉花),关闭活塞。在全部装柱过程及装完柱后,都需始终保持吸附剂上面有一段液柱。如发现柱中形成了气泡,应设法排除,若不能排除,则应倒出重装。

称取粗产品0.150g溶于尽可能少的二氯甲烷中。打开柱下活塞小心放出柱中溶剂至液面下降到石英砂(或棉花)处,关闭活塞,将配好的溶液沿柱内壁缓缓加入,不要扰动硅胶。溶液加完后,小心开启柱下活塞,放出溶剂至溶液液面降至石英砂(或棉花)处,再次冲洗柱内壁,直至溶剂无色。加样操作的关键是要避免样品溶液被冲稀。

干法装柱:称取粗产品0.150g溶于约0.5mL的二氯甲烷中,加入约0.2g硅胶,搅拌均匀的浆状物在通风橱中挥发去溶剂,得到松散的颗粒状产物,用作柱色谱分离。

将 $\phi 1.5\text{cm} \times 25\text{cm}$ 色谱柱洗净、干燥,固定在铁支架上,关闭活塞。称取约6g柱色谱硅胶,通过漏斗将硅胶装入柱管内,轻敲柱管,使之填装均匀。将颗粒状产物装入柱内,顶部盖一层约5mm厚的石英砂,使硅胶顶端和石英砂保持水平。

(5) 洗脱 缓慢滴入展开剂逐渐展开得到黄色、橙色分离的色谱带。黄色的二茂铁谱带首先从柱下流出,用已称重的锥形瓶收集洗脱溶液。当黄色谱带完全洗脱下来,用另一只已称重的锥形瓶收集洗脱液(如谱带有断开现象应用不同容器收集),并改用步骤(3)中确定的能洗脱乙酰二茂铁的溶剂进行淋洗,这时橙色色带往下移动,直到将橙色色谱带完全洗脱下来。最后改用步骤(3)中确定的能洗脱双乙酰二茂铁的溶剂进行淋洗,洗脱时,可以看到很淡的、很少量的棕色色带向下移动,将该洗脱液用已称重的锥形瓶另行收集。

(6) 薄层色谱检测柱效 选择合适的展开剂,对以上收集的各谱带溶液浓缩后进行点样,观察样点是否单一,并认定柱中分离是否完全。

(7) 收集产品 在通风橱内,将各组分的洗脱液分别在水浴上蒸馏(或旋转蒸发),并回收溶剂。浓缩后的溶液放置冷却析出晶体,将产品干燥后分别称重,计算产率或回收率。

(8) 检测熔点 取样品适量,在红外灯旁研成细粉。置熔封后的玻璃毛细管中,借助长短适宜的洁净玻璃管,垂直放在表面皿上,将毛细管自上口放入使自由落下,反复数次,使粉末紧密集结在毛细管的熔封端。装入样品的高度为3mm。另将温度计放入盛装液体石蜡的b形管中,使温度计汞球位于两支管的中间。将液体石蜡用酒精灯加热,待温度上升至约75℃时,将装有样品的毛细管放入液体石蜡中,用橡皮圈固定在温度计上,使毛细管样品位于温度计汞球中部,继续加热,调节升温速率为1.0~1.5℃/min。记录样品的初熔至全熔时的温度,重复测定三次,取其平均值。重复测定时,需待浴液温度降至熔点以下30℃左右,更换毛细管再加热测定。两次测定的误差不能大于 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

(9) 红外光谱测试 分别对原料二茂铁和纯品二茂铁进行红外光谱测试。

(10) 高效液相色谱测试 对纯品乙酰二茂铁进行高效液相色谱测试,并对谱图进行分析。测试条件如下。

① 仪器 日本岛津LC-10A型高效液相色谱系统,配有SPD-10A紫外可见分光光度检测器、

LC-10AT 恒流泵、CTO-10A 恒温柱箱、Rheodyne7725 进样阀、N-2000 双通道色谱工作站。

② 试剂 甲醇（色谱纯）；其他为分析纯。

③ 色谱条件 色谱柱，Hypersil C₁₈ 不锈钢柱 [10 μ m, 4.6mm(i. d.) \times 200mm]；

流动相，甲醇-水（3：1）；

流速，0.9mL/min；

柱温，室温（约 25 $^{\circ}$ C）；

进样量，20 μ L；

检测波长，254nm。

④ 溶液的制备 将样品用甲醇-蒸馏水（3：1）稀释成浓度约为 0.5mg/mL 的溶液。

⑤ 测定方法 取上述溶液 10 μ L，注入高效液相色谱仪中，并记录色谱图。用面积归一化法计算其含量。

数据记录与处理

(1) 各组分原点到各斑点中心的距离和原点到前沿的距离 用直尺测量起始线到各斑点中心的距离，起始线到展开剂前沿的距离，列于表 1.1.2 中。

表 1.1.2 各组分原点到各斑点中心的距离和原点到前沿的距离

展开剂 距离/cm	正己烷	二氯甲烷	四氯化碳	乙酸乙酯
二茂铁				
乙酰二茂铁				

(2) 计算 R_f 值 根据表 1.1.2 结果计算各样点的 R_f 值，列于表 1.1.3 中，确定展开剂。

表 1.1.3 二茂铁和乙酰二茂铁的 R_f 值

R _f 值	正己烷	二氯甲烷	四氯化碳	乙酸乙酯
二茂铁				
乙酰二茂铁				

(3) 反应进程的判断 观察色斑大小的相对变化，并判断反应进程。可分别用（+）、痕量、（-）表示，列于表 1.1.4 中。

表 1.1.4 反应物和生成物的量的变化

反应时间/min	二茂铁	乙酰二茂铁	二乙酰二茂铁	其他
0				
5				
10				
15				
20				
30				

(4) 计算二茂铁的回收率和生成物的产率 列于表 1.1.5 中。

表 1.1.5 二茂铁的回收率和生成物的产率

化合物	质量/g	回收率/%(或产率/%)
二茂铁		
乙酰二茂铁		
双乙酰二茂铁		

(5) 乙酰二茂铁熔点测定结果 列于表 1.1.6 中。

表 1.1.6 乙酰二茂铁熔点测定结果

次 数	初 熔 点/℃	终 熔 点/℃	备 注
1			熔点文献值:乙酰二茂铁 为 85℃
2			
3			
平均值			

注意事项

- (1) 薄层色谱板制作要均匀厚度要适当, 否则影响薄层色谱实验结果;
- (2) 装柱时, 固体支持剂顶面必须水平, 柱内应该无气泡, 否则气泡或顶面倾斜层均使色谱带变形;
- (3) 将粗产品放置色谱柱上端后, 洗脱液面不能低于最上层固体物质, 直到洗脱结束; 开始洗脱时洗脱剂应用滴管吸取少量慢慢加入, 保持柱上不干即可;
- (4) 确定展开剂时, 也可选择由两种展开剂按一定比例配制的混合展开体系;
- (5) 有机溶剂易挥发, 在操作过程中要注意溶剂的密封。

思考题

- (1) 简述薄层色谱法分离的基本原理。
- (2) 在薄层色谱中, 点样时样品太浓或斑点太大有何影响?
- (3) 薄层色谱中的 R_f 值有何意义? 怎样确定展开剂?
- (4) 用柱色谱提纯乙酰基二茂铁的原理是什么?
- (5) 柱色谱与薄层色谱有什么异同? 何种情况下的粗产品最适宜用柱色谱进行分离?

背景知识简介

二茂铁可作燃料的节能消烟剂、抗爆剂, 如用于制作汽油抗爆剂、航天用固体燃料等; 催化剂, 如用于制作合成氨催化剂; 辐射吸收剂、热稳定剂、光稳定剂及阻烟剂; 生产二茂铁衍生物。

二茂铁衍生物可作为火箭燃料的添加剂、汽油的抗爆剂、硅树脂和橡胶的防老剂及紫外吸收剂等。

参 考 文 献

- [1] McKone Harold T. Acylation of Ferrocene. Journal of Chemical Education, 1980, Vol 57: 380.
- [2] Rosenblum M. Chemistry of the Iron Group Metallocenes; Ferrocene, Ruthenocene and Osmocene. New York: John Wiley and Sons, 1965.

实验 1.2 茶叶中微量元素的鉴定与分析

实验目的

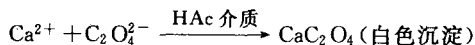
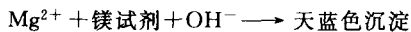
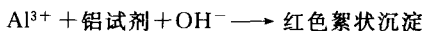
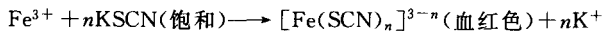
- (1) 学习定性鉴定茶叶中 Fe、Al、Ca、Mg 的基本方法。

- (2) 掌握测定茶叶中钙、镁含量的原理和方法。
 (3) 掌握茶叶中微量铁的测定原理和方法。

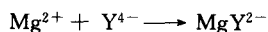
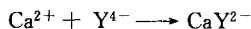
实验原理

茶叶主要由 C、H、N 和 O 等元素组成，并含有 Fe、Al、Ca、Mg 等微量元素。将茶叶灰化后，经酸溶解，对茶叶中的 Fe、Al、Ca、Mg 等微量元素进行定性鉴定，对 Fe、Ca、Mg 等微量元素进行定量分析。

Fe、Al、Ca、Mg 等微量元素定性鉴定反应式如下：

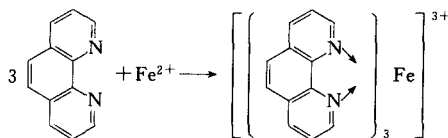


钙、镁总量的定量分析，可采用络合滴定法测定，即以 EDTA 为标准溶液，铬黑 T 为指示剂，反应式如下：



Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的存在会干扰 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的测定，分析时可用三乙醇胺掩蔽 Fe^{3+} 与 Al^{3+} 。

微量铁的定量分析，可采用分光光度法测定。即 Fe^{2+} 与邻菲罗啉能生成稳定的橙红色的螯合物，反应式如下：



仪器与试剂

(1) 仪器 722 型分光光度计，研钵，蒸发皿，烧杯，托盘天平，分析天平，中速定量滤纸，长颈漏斗，滴管，试管，容量瓶 (100mL、50mL) 容量瓶，锥形瓶 (250mL)，酸式滴定管 (50mL)，比色皿，移液管 (5mL、10mL)。

(2) 试剂 铬黑 T (1%)，HCl (3mol/L)，HAc (2mol/L)，NaOH (6mol/L)， $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.25mol/L)，(自配并标定) EDTA (0.01mol/L)， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3mol/L)，饱和 KSCN 溶液，Fe 标准溶液 (0.010mg/L)，铝试剂，镁试剂，三乙醇胺水溶液 (25%)， $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 (pH 10)，HAc-NaAc 缓冲溶液 (pH 4.6)，邻菲罗啉水溶液 (0.1%)，盐酸羟胺水溶液 (1%)。

实验步骤

(1) 茶叶的灰化 将茶叶在 100°C 烘干，冷却后称取 5g 在研钵中捣成细末，然后准确称取 4g 左右茶叶末倒入蒸发皿中。加热蒸发皿使茶叶中的有机物充分氧化分解，完全灰化。

(2) 待测 Fe、Al、Ca、Mg 溶液的制备 待茶叶灰分冷却后，加 3mol/L HCl 10mL 于蒸发皿中，不断搅拌使灰分溶解，如果溶解速度较慢则可稍微加热，然后将溶液完全转移到 100mL 烧杯中，加水 20mL，再加 3mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 为 6~7，置于 100°C 水浴上加热 30min，过滤，然后洗涤烧杯和滤纸。滤液直接用 100mL 容量瓶盛接，并稀释至

刻度，摇匀，此为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 待测溶液。

另取 1 只 100mL 容量瓶置于长颈漏斗下，用 3mol/L HCl 10mL 重新溶解滤纸上的沉淀，并少量多次地洗涤滤纸。完毕后，稀释容量瓶中滤液至刻度线，摇匀，此为 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 待测溶液。

(3) Fe、Al、Ca、Mg 元素的鉴定 取 1mL Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 待测溶液置于 5mL 试管中，然后加镁试剂 2~3 滴，再加 6mol/L NaOH 1~2 滴使溶液碱化，观察现象，记录并进行分析。

取 1mL Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子待测溶液置于 5mL 试管中，加入 2mol/L HAc 2~3 滴使溶液酸化，再加 2 滴 0.25mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，观察实验现象，记录并进行分析。

取 1mL Fe^{3+} 、 Al^{3+} 待测溶液置于 5mL 试管中，然后加饱和 KSCN 2~3 滴，观察实验现象，记录并进行分析。

取 10mL Fe^{3+} 、 Al^{3+} 待测溶液置于 20mL 试管中，加 6mol/L NaOH 至白色沉淀出现，继续加入 6mol/L NaOH 直至白色沉淀溶解，离心分离，然后取上层清液于另一试管中，加 6mol/L HAc 酸化，使 pH 5~6，加铝试剂 6~8 滴，放置 5min 后，加 6mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 碱化，使 pH 在 8 左右，观察实验现象，记录并进行分析。

(4) 茶叶中 Ca、Mg 总量的测定

准确吸取 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子待测溶液 25mL 置于 250mL 锥形瓶中，加入三乙醇胺 5mL，然后加入 $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液约 10mL，使 pH 8~9，再加入约 0.01g 盐酸羟胺，最后加入铬黑 T 指示剂 4~5 滴，用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由红紫色变纯蓝色，根据 EDTA 的消耗量，计算茶叶中 Ca、Mg 的总量。

(5) 茶叶中微量 Fe 含量的测定

① 邻菲罗啉亚铁最大吸收波长的确定

用移液管吸取铁标准溶液 0、2.0mL、4.0mL 分别加入 50mL 容量瓶中，各加入 5mL 盐酸羟胺溶液，摇匀，再加入 5mL pH 4.6 的 HAc-NaAc 缓冲溶液和 5mL 邻菲罗啉溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。放置 10min，用 1cm 的比色皿，以试剂空白溶液为参比溶液，用 722 型分光光度计中，从波长 440~540nm 间，每隔 20nm 测一次吸光度，在最大吸收峰附近，每隔 10nm 测一次吸光度，以波长为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制邻菲罗啉亚铁的吸收曲线，确定最大吸收波长，并以此做测定波长。

② 确定邻菲罗啉亚铁的标准曲线

用移液管分别吸取铁的标准溶液 0、1.0mL、2.0mL、4.0mL、6.0mL、8.0mL、10.0mL、12.0mL 于 8 只 50mL 容量瓶中，分别加入 5.0mL 盐酸羟胺、5.0mL HAc-NaAc 缓冲溶液、5.0mL 邻菲罗啉，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置 10min。用 1cm 的比色皿，以试剂空白为参比溶液，在所选择的波长下，测定各溶液的吸光度。以含铁量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制邻菲罗啉亚铁的标准曲线。

③ 茶叶中 Fe 含量的测定

用移液管吸取 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 待测溶液 5.0mL 于 50mL 容量瓶中，依次加入 5.0mL 盐酸羟胺，5.0mL HAc-NaAc 缓冲溶液，5.0mL 邻菲罗啉，用水稀释至刻度，摇匀，放置 10min。用 1cm 的比色皿，以试剂空白为参比溶液，在同一波长下测定吸光度，并从标准曲线上查出和计算 50mL 容量瓶中 Fe 的含量，并换算出茶叶中 Fe 的含量。

数据处理与记录

(1) Fe、Al、Ca、Mg 元素的鉴定结果 列于表 1.2.1 中。

表 1.2.1 鉴定茶叶中 Fe、Al、Ca、Mg 元素现象和结果分析

加入的主要药剂	镁试剂	草酸铵	硫氰酸钾	铝试剂
实验现象				
实验结果分析				

(2) 茶叶中 Ca、Mg 总量的测定结果 列于表 1.2.2 中。

表 1.2.2 茶叶中 Ca、Mg 总量的测定结果

EDTA 加入量/mL	EDTA 初始读数/mL	EDTA 终点读数/mL	EDTA 消耗量/mL
样品 1			
样品 2			
Ca、Mg 总量			

(3) 绘制邻菲罗啉亚铁吸收曲线 根据表 1.2.3 中数据绘制。

表 1.2.3 邻菲罗啉亚铁吸收波长和吸光度的关系

吸光度	波 长							
	440nm	460nm	480nm	490nm	500nm	510nm	520nm	540nm
2.0mL 铁标液								
4.0mL 铁标液								

(4) 绘制邻菲罗啉亚铁的标准曲线和茶叶中 Fe 的含量测定结果 见表 1.2.4。

表 1.2.4 邻菲罗啉亚铁含量和吸光度的关系

铁标液加入量/mL	0	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	样品
吸光度 A									

注意事项

- (1) 茶叶灰化应彻底, 如果发现有未灰化物, 应将未灰化的重新灰化。
- (2) 铁铝混合液中 Fe^{3+} 对 Al^{3+} 的鉴定有干扰, 必须将 Fe^{3+} 去除以消除干扰。
- (3) 钙镁混合液中, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的鉴定互不干扰, 可直接鉴定。
- (4) 测定钙, 镁总量时加入盐酸羟胺掩蔽 Mn^{2+} 以免干扰钙, 镁总量的测定。

思考题

- (1) 测定钙镁含量时, 为什么加入三乙醇胺?
- (2) 确定邻菲罗啉亚铁的吸收曲线和标准曲线时, 加入试剂的顺序为什么不能改变?
- (3) 如何判断茶叶中是否有 Mn^{2+} ?
- (4) 为什么 pH 6~7 时, 能将 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 分离完全?

参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [2] 四川大学化工学院, 浙江大学化学系. 分析化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [3] <http://hxzx.jlu.edu.cn/lab/2jiaoxue/xiangmu/chem/140.htm>.

实验 1.3 底泥中铬的提取与含量测定

实验目的

- (1) 学习底泥中不同状态铬的提取技术。

(2) 测定不同状态铬的含量。

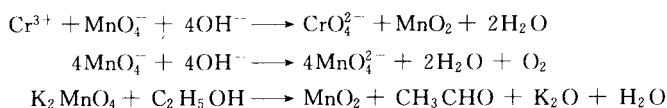
实验原理

铬是人类和动物必需的微量元素之一，其浓度较高时对生物有害。由于自然因素，如铬铁矿的风化、风力作用、径流、生物转化等活动，天然水体中一般仅含微量的铬，与铬相关的行业如冶炼厂、铬盐厂、电镀厂、颜料厂等排出的废水中含有较高的铬，在水体的底泥中富集可引起铬污染。

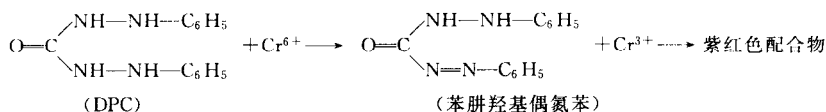
铬在水体中主要以+3价和+6价存在。天然水体中的铬(VI)，在酸性条件下被有机物还原为铬(III)；铬(III)在碱性条件下被氧化为铬(VI)，但其转化速率较慢。因此造成铬污染的铬主要以铬(III)存在。在中性水体中，铬(III)主要以氢氧化铬存在，它很容易吸附在悬浮固体上随水迁移，在迁移过程中逐步沉淀而沉积到底泥中。

底泥中的铬主要有可交换态铬，很容易被电解质溶液置换出来；氢氧化铬和被底泥吸附较牢固的铬可用稀酸将其溶解出来；与氨、卤素、有机酸、腐殖质等形成配合物的铬可用稀碱将其提取出来；最稳定复合态铬存在于经上述处理后的残渣中，可采用消解的方法使其溶出。

将四种状态的铬首先进行消解处理，以破坏有机物、溶解悬浮固体和沉淀物，将其转化为易于分离的无机物，同时将各种价态的铬全部溶出并氧化为高价态，然后在碱性条件下将铬(III)全部氧化为铬(VI)，过量的氧化剂用乙醇除去。化学反应如下：



利用铬(VI)和二苯碳酰二肼反应生成紫红色配合物，在540nm波长处进行比色测定。反应式为：



仪器与试剂

(1) 仪器 722型分光光度计，分析天平，控温电炉，恒温水浴锅，离心机，比色管(50mL)，离心管(50mL)，锥形瓶(100mL)，容量瓶(100mL、250mL)，量筒(25mL、50mL)，移液管(2mL、5mL、10mL)，玻璃棒。

(2) 试剂 0.1mol/L、饱和溶液 NaOH 溶液，HNO₃ 溶液(0.1mol/L)，浓 HNO₃，H₂SO₄ 溶液[1mol/L、1:1(体积比)]，浓 HClO₄ 溶液，KMnO₄ 溶液(4%)，乙醇(95%)，甲基橙指示剂[0.1%(W/V)]，含 Cr(VI)4μg/mL 铬标准液，二苯碳酰肼显色剂，底泥，天然海水(可自配)。

实验步骤

(1) 提取各种形态的铬

① 置换交换态铬 精确称取两份 0.5g 左右的底泥，分别放入离心管中。往管内各加入 20mL 海水，搅拌 30min，然后将离心管放入离心机中离心约 10min，再将离心管中上部清液分别倒入 1 号、2 号两个 100mL 锥形瓶内。

② 提取酸溶态铬 向上述离心管中加入 20mL 0.1mol/L 的硝酸溶液，搅拌 30min，再