

JINGXI HUAXUEPIN FENXI SHIYAN

精细化学品 分析实验

曹克广 主编



石油工业出版社
PETROLEUM INDUSTRY PRESS

精细化学品分析实验

曹克广 主编



石油工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

精细化学品分析实验/曹克广主编

北京:石油工业出版社,2000.2

ISBN 7-5021-2921-9

I.精…

II.曹…

III.精细化工-化工产品-分析(化学)-实验

IV.TQ 072

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 12370 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社印刷厂印刷

北京乾坤灰色系统工程研究院计算机部排版

新华书店北京发行所发行

*

850 × 1168 毫米 32 开本 6%印张 173 千字 印 1—500

2000 年 2 月北京第 1 版 2000 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-2921-9/TE·2272

定价: 12.00 元

前 言

精细化学品分析实验是精细化工专业的必修实验课。它是研究有机精细化学品分离、鉴定和测定的一门科学，亦是对其他化工类专业有较大吸引力的实验课。通过本门课程的学习，可以使学生的实验操作技能和解决实际问题的能力有较大幅度的提高和增强，并掌握较多的精细化学品分析技术，为将来从事精细化学品的研究、开发和生产打下较好的实验基础。

随着化学工业的发展和全社会对精细化学品需求的日益增长，精细化工已成为一个独立的工业部门，建立了自身的体系，并以惊人的速度发展。因此，精细化学品的分析也显得越来越重要，而且，其分析方法，手段的发展也同时促进了精细化工的发展。

目前，普遍缺乏适用的精细化工方面的教材，尤其是实验教材。国内已经正式出版的精细化学品分析实验教材极少，且比较偏重于各自的专业方向。然而，精细化学品门类众多，各校的精化专业方向也不尽相同，仪器设备及实验技术资料指南水平亦有较大差别，所以，出版一本能够兼顾各校实际情况和包含有较多实验技术的精细化学品分析实验教材是十分必要的。我们在总结多年的实验教学经验的基础上，编写了此教材。本书主要有以下特点：

1. 本书内容较广泛，含有不同类型和不同层次的实验，既可作为高校精细化工专业的实验教材，也可适合于应用化学专业和其他化工专业的学生使用。

2. 在保持内容广泛性的同时，也保持了教材的系统性，知识性。

3. 在保证基础实验的同时，注意了实用性和先进性。

4. 注重提高仪器设备的利用率和降低药品材料的消耗量，力求用通用仪器代替专用仪器。

5. 介绍了精细化学品分析的基本知识、技能和实验技术，并选编部分实例的分析过程，培养学生的实际工作能力和工作方法。

6. 精细化学品分析的一些数据标准选自国家标准。

本书由承德石油高等专科学校曹克广主编，杨竟同志编写了部分实验内容（实验一至三、实验四十至四十二）。承德石油高等专科学校的王善芳担任本书主审。在编写过程中，得到承德石油高等专科学校化工系的很多老师的帮助，在此一并表示感谢。

本书是为解决教学之急需而编写的，由于作者水平有限，难免有疏漏和其他不妥之处，恳请读者提出宝贵意见。

作者

1999年6月

目 录

实验一	初步实验	(1)
实验二	熔点测定及熔点降低法测相对分子质量	(5)
实验三	元素定性及溶解度实验	(8)
实验四	烃类定性实验	(16)
实验五	含氧有机化合物定性实验	(25)
实验六	含氮、硫有机物定性实验	(34)
实验七	衍生物制备	(40)
实验八	碳和氢的测定(质量法)	(51)
实验九	氮的测定——凯达尔法	(55)
实验十	卤素测定——氧瓶燃烧法	(59)
实验十一	硫的测定——氧瓶燃烧法	(63)
实验十二	不饱和化合物的定量测定	(65)
实验十三	碘值的测定——溴化碘法	(67)
实验十四	羟基化合物的测定	(69)
实验十五	羰基化合物的测定	(71)
实验十六	氨基的测定——高氯酸非水滴定法	(73)
实验十七	重氮化法测定芳伯胺	(76)
实验十八	库仑法测定有机化合物中微量水	(79)
实验十九	有机紫外吸收光谱测定	(84)
实验二十	红外光谱定性鉴定未知物	(87)
实验二十一	吸附柱色谱	(94)
实验二十二	吸附簿层层析色谱	(102)
实验二十三	分配纸色谱	(113)

实验二十四	表面活性剂的脱盐处理及水分盐分含量测定	(118)
实验二十五	表面活性剂表面张力及临界胶团浓度 (CMC) 的测定	(120)
实验二十六	表面活性剂离子型的鉴定	(125)
实验二十七	表面活性剂的定量分析	(130)
实验二十八	工业乙醇的全分析	(133)
实验二十九	肥皂的常规分析	(142)
实验三十	合成洗涤剂常规分析	(146)
实验三十一	霜膏和乳液的常规分析	(150)
实验三十二	香波的常规分析	(155)
实验三十三	牙膏分析	(157)
实验三十四	荧光增白剂的常规分析	(161)
实验三十五	油脂的分析	(163)
实验三十六	十二烷基磺酸钠的分析	(167)
实验三十七	食品填充剂——苯甲酸的分析	(169)
实验三十八	敌敌畏的分析	(174)
实验三十九	久效磷的分析	(179)
实验四十	含氮官能团药物分析法	(182)
实验四十一	含硫类药物分析	(188)
实验四十二	含氧及杂环类药物分析	(195)
实验四十三	染料、颜料的 结构分析	(201)

实验一 初步实验

初步试验是有机化合物系统鉴定的第一步。通过对有机物的物理状态、颜色、晶形的观察，气味的审察，灼烧试验及物理常数的测定，可对未知试样有初步的了解：是混合物还是单一化合物，纯度怎样；是有机物还是无机物。加上元素定性分析，可初步推测未知物属于哪一类型，并为进一步的分析鉴定提供线索。

一、物理状态

首先观察试样是固体还是液体。若是固体，观察是晶形还是无定形；在显微镜下观察结晶的形状，注意试样是单一的晶体还是两种或两种以上的结晶。若试样是液体，则注意是否均相。均相液体比水重还是轻，是否溶于水；非均相液体有无固体悬浮，是否分层或是乳浊液。

二、颜色和气味

观察并记录未知试样的颜色，注意颜色是否均匀，是单一的颜色还是夹杂有其他颜色，是试样的颜色还是杂质带来的颜色。

有机物的气味不如颜色那样和结构有内在的联系，但有些化合物有特殊的气味，熟悉这些气味对识别它们有一定的帮助。

三、物理常数

液体试样用毛细管法（微量法）测定沸点，并测定折光率和相对密度。

相对密度的测定方法如下。

取一段孔径为 1~2mm 的玻璃管，把一端拉尖细，在中部吹一个小泡后，弯曲成图 1-1 (a) 所示形状，在尖端和另外一端同样高度的地方作一刻度，便成为一个比重管。称量时可用铝丝系住，挂在分析天平上，使用前，用水、洗液、水及丙酮依次冲洗、吹干，用羚羊皮或显微镜镜头纸将外部试干净，放在天平橱

侧，待其温度达到平衡后，称重。称出空管重后，把尖端浸在蒸馏水中，另外一端套以橡皮乳头，借捏放橡皮乳头把蒸馏水吸入管内，使水面在刻度以上，把比重管浸在温度 20℃ 的恒温槽中，管的两端露出水面以外，约 10min 后，用滤纸在尖端吸水，使管内的水面恰好落在刻度上。自恒温槽中取出比重管，擦干后，称重，减去空管的质量就是水的质量。

将比重管中的水倒出，用丙酮冲洗，吹干。冷至室温后，再依前法装入试样后称量，减去空管质量即得试样质量。然后依下式计算 d_{20}^{20} ：

$$d_{20}^{20} = \frac{\text{试样的质量}}{\text{水的质量}}$$

若要换成 d_4^{20} ，则

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} \times 0.99823$$

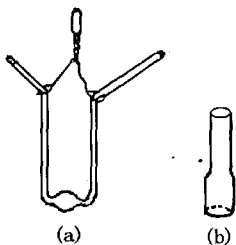


图 1-1 比重管与比重瓶

在使用这种比重管时，应该注意每次装入水或试样时，必须使管充满液体，不要有气泡留在管内。

测相对密度也可以用图 1-1 (b) 所示的比重瓶。

固体试样用显微法测熔点。图 1-2 为 X-4 型显微熔点测定仪（北京第三光学仪器厂制造）。

测定熔点的操作如下：

使用前先把热台预热至 200℃，以除去潮气，（此时需将物镜用镜头纸包上，打开上隔热玻璃）。然后把波段开关旋向停止位置“1”上，使热台降温并拿下包物镜的纸。

取一块载玻片，用脱脂棉沾乙醇-乙醚混合液擦净，放入热台工作面上，用不锈钢刮匙尖端挑几颗结晶放在载玻片上，再用一块玻片把晶体盖住，用拨动圈移动载玻片，使晶体处于热台中央的小孔上，再把上隔热玻璃盖在加热台的上台肩面上。转动反光镜并旋转手轮，使晶体位于目镜视场上。将波段开关置于快速

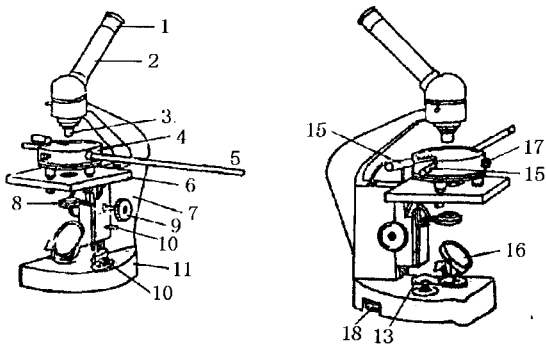


图 1-2 X-4 型显微熔点测定仪

- 1—目镜；2—棱镜检偏部件；3—物镜；4—热台；5—温度计；
 6—载热台；7—镜身；8—起偏振件；9—粗动手轮；10—止紧螺钉；11—底座；
 12—波段开关；13—电位器旋钮；14—反光镜；15—拨动圈；16—上隔热玻璃；
 17—地线柱；18—电压表

升温位置“▲”，测出试样熔点的大致范围。然后，把波段开关旋向停止位置“1”，待热台温度下降 30°C 后，把波段开关旋向测试位置“A”。用电位器控制升温速度大约为 $2 \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，离熔点 10°C 时用电位器控制升温速度在 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以内。当温度到达熔点时，往往可观察到晶体发生重排，然后晶体尖锐的棱边变浑圆，最后，晶体完全熔化成小球状液体。读取结晶变圆并开始成为小球时的温度，这个温度就是试样的熔点。

测沸点和熔点用的温度计，必须经过校正。

四、灼烧试验

取 3mg 试样（液体取一滴），放在瓷坩埚盖的边上，小火加热，观察试样是否熔融、气化、升华，并用 pH 试纸检验放出气体的酸碱性。另把 3mg 试样直接伸到火焰中点火燃烧，观察火焰的颜色和燃烧时烟雾的颜色，有无爆炸（火焰跳动并有僻啪声）。如果试样炭化，则需用大火猛烈灼烧；如果留有残渣，将其烧至几乎白色，冷却后加一滴水，若残渣能溶于水，则检验其酸碱性；若其不溶于水，则再加一滴酸，观察有无气体放出。

注：固体试样先作灼烧试验，后测熔点。

五、纯度检验

具有单一晶形、颜色均匀、熔程在 0.5°C 以内的固体，澄清透明、无分层、沸程在 2°C 以内的液体，可认为是单纯化合物，可供一般的化学分析使用。

实验二 熔点测定及熔点降低法 测相对分子质量

一、实验目的

1. 掌握熔点测定方法。
2. 利用熔点来鉴定未知物。
3. 了解熔点降低法测相对分子质量。

二、原理说明

每种纯的固体有机化合物都有自己独特的晶形结构和分子间的力，所以每种固体物质都有独特的熔点，可以用来作为鉴定有机化合物的重要依据之一。

当纯的固体有机化合物中混有不纯物时，熔点下降。因此，可将样品溶在合适的固体有机溶剂中，然后测定溶液的熔点，由熔点的降低值根据下式计算样品的相对分子质量。

$$M = \frac{K \cdot \omega}{D \cdot W}$$

式中 M ——样品相对分子质量；

K ——克分子熔点降低常数乘 1000 所得的数值；

ω ——样品质量，mg；

D ——熔点降低值；

W ——溶剂质量，mg。

三、仪器显微熔点测定仪

四、实验步骤

用显微熔点测定仪测定样品熔点：取少量样品（1mg 以下）在载玻片上压成粉末，上面盖压一块薄玻片，放入加热台，调整载玻片的位置，使目镜中能够看到若干形状较好的分散晶体，如果样品的熔点为已知，将波段开关旋向测试位置“A”，用电位

器来控制升温速度 $2 \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ ，离熔点 10°C 时控制在 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 以内。样品开始熔化成小液滴点时，由测试位置旋向停止位置 1，此时样品熔成较大的液滴时并同时在温度计上读出此时瞬间熔化温度值。

当样品为未知时，可先进行预测。一次测定完毕后，可将金属散热块置于热台。使温度下降到所需温度。

1. 利用熔点来鉴定未知物。

领取一份未知样，该未知样为以下六种化合物之一：

化合物	熔点 ($^\circ\text{C}$)
苯酰胺	130
马来酸	130
二苯乙醇酮 (安息香)	133
尿素	133
乙酰替乙氧苯胺	135
乙酰水杨酸	135

根据测定的温度，初步确定未知样为一种化合物。为进一步证实上述结论，将未知样和初步确定的化合物等量混合，测定其熔点，若其熔点不变则进一步确定上述结论，若熔点降低，则为具有相同熔点的另一个化合物。

2. 熔点降低法测相对分子质量。

在分析天平上，准确称取一小试管的质量，在试管中放入约 50mg 未知样，准确称量。再放入约 0.5g 樟脑，重新准确称重，迅速地在小火上熔融（勿使樟脑挥发）冷却，将样品倒在研缸中，磨细、测定混合物的熔点（全熔温度）。再以同样的方法测定纯樟脑的熔点。

按下式计算相对分子质量：

$$\text{相对分子质量} = \frac{40.0\omega \times 1000}{D \cdot W}$$

式中 ω ——未知物的质量；

W ——樟脑的质量；

D ——熔点降低值；

40.0——樟脑克分子熔点降低常数。

将计算值与理论值比较。

五、思考题

1. 固体样品的熔点敏锐是否能确证它是纯化合物？两种化合物混合后通常熔点下降这是什么原因？

2. 两种化合物的混合熔点不下降是否能证明它们为同一物？何故？

3. 用毛细管熔点降低法测定相对分子质量有哪些局限性？用樟脑作溶剂时要注意哪些问题？

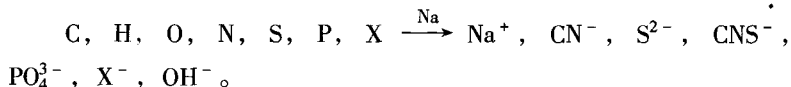
实验三 元素定性及溶解度实验

一、实验目的

1. 掌握钠熔法测定氮，硫和卤素的原理。
2. 掌握钠熔法的操作。
3. 了解溶解度实验在有机分析中的作用。

二、原理说明

金属钠与有机物共熔时，使有机物分解，生成相应无机物，溶于水即可离解成无机离子。



三、实验步骤

1. 钠熔法的操作步骤：取一只小的软质玻璃管，用夹子垂直夹住，放入一小粒（约 $3 \sim 4\text{mm}^3$ ，绿豆大小）干净的金属钠，用小火焰灯加热试管直到金属钠熔化，待金属钠蒸汽上升到 1cm 高度，移去火焰加入 2~3 滴液体样品或者 5~10mg 研细的固体样品，注意将样品直接加到熔融的金属钠上，尽量避免把样品滴到试管壁上，当样品与熔融钠反应时，可观察到火花，再重复操作，将试管加热再迅速加入 5mg 试样，然后将试管底部加热到全部通红为止，趁热放入一盛有 10mg 蒸馏水的小烧杯（小心！），试管底当即破裂。将溶液煮沸，过滤，滤渣用 10mL 水洗涤，得无色或黄色澄清溶液。留作以下元素的鉴定。

(1) 钠溶法所用的金属钠必须是新鲜的，金属钠都保存在煤油中，用镊子取出，用滤纸擦净煤油，以小刀切去表面氧化层。切下绿豆大小一块用镊子放在试管中，余下的金属钠立即放回原保存瓶中。

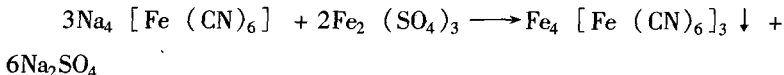
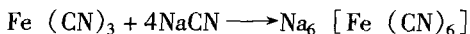
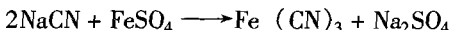
(2) 做钠融时，注意勿将脸部凑到试管口处以防止加样时反应剧烈，反应物冲出或发生试管炸裂。有的有机化合物例如：硝基烷、重氮化合物和多卤化物（CHCl 和 CCl₄）等，遇热的金属钠时能爆炸，因此在熔化实验时，需要带上护目眼镜。

2. 元素的鉴定：

(1) 氮的检验。

(a) 普鲁士蓝法：

原理：钠熔后生成的氰离子在氯化钾（或氟化钠）的存在下与亚铁盐作用，生成亚铁氰离子，所生成的亚铁氰离子再与高铁离子作用得到普鲁士蓝沉淀。

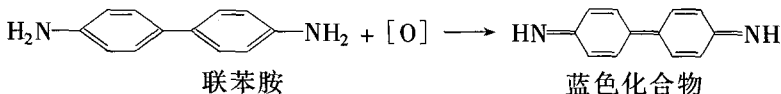
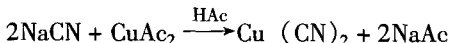


实验步骤：取 2~3mL 钠熔后的滤液，将 pH 调到 13 后，加两滴饱和硫酸亚铁溶液和两滴 30% 稀硫酸小心酸化，直到氢氧化铁的沉淀恰好溶解为止，注意避免加酸过量，若有蓝色沉淀析出表示有氮存在。假如酸化后，没有蓝色沉淀析出只有蓝绿色溶液，可以过滤之，在滤纸上留有蓝色也示有氮存在。

（或者用较多的样品与等量蔗糖混匀后重做钠熔法，以使氮生成氰化钠）

(b) 联苯胺——醋酸铜试验：

原理：钠熔后所产生的氰离子与醋酸铜生成氰化铜，由于生成的氰化铜氧化电势高，将联苯胺氧化为蓝色化合物。



实验步骤：取钠熔法的滤液 0.5mL，以两滴 10% 醋酸酸化

之，再小心沿着管壁用滴管滴入 0.5mL 联苯胺—醋酸铜试剂勿摇动，观察如两层之间出现蓝色圈，即表明有 CN 的存在，如果样品中含有硫时，必须在 1mL 滤液中加入一滴饱和醋酸铅溶液（不可加太多）过滤，然后用滤液再进行以上试验。

注：此法较普鲁士兰法灵敏，氮和碘共同存在时，起蓝色的沉淀，氯和溴在这个试验中显示负性反应。若样品中含碘时也起沉淀，过滤时用乙醇洗涤滤纸使碘溶解。

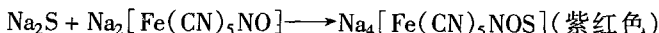
(2) 硫的检验。

(a) 硫离子可与铅离子生成硫化铅沉淀。



实验步骤：取 1mL 试液以醋酸加以酸化，加入几滴 5% 醋酸铅溶液，生成黑色硫化铅沉淀，表明有硫的存在。

(b) 硫离子与亚硝基铁氰化钠生成紫色的硫亚硝基铁氰化钠溶液，轻摇之。

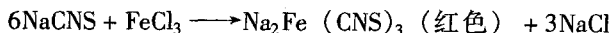


实验步骤：取 1mL 试液加 2~3 滴新制的 0.1% 亚硝基铁氰化钠溶液，轻摇之，有紫红色出现不久即退去者表明硫存在。

注：亚硝基铁氰化钠的结晶很稳定，可以保存，但它的水溶液不稳定，故使用时，须取小量结晶溶于蒸馏水中临时配制。

(3) 硫和氮的检验。

原理说明：硫和氮共存时，所生成的硫氰根离子生成红色的硫氰酸铁：



实验步骤：取 1mL 试液加稀盐酸使呈弱酸性，再加 2~3 滴 5% 三氯化铁溶液，红色反应表明硫和氮同时存在。

注：若在检验硫和氮的试验中，都得到正性结果，可不作此实验，因在作钠融时所加的金属钠适量则可产生硫氰酸钠，而当金属钠加得过量时，则硫氰酸钠易被分解为硫化钠和氰化钠，而得不到正性结果。

