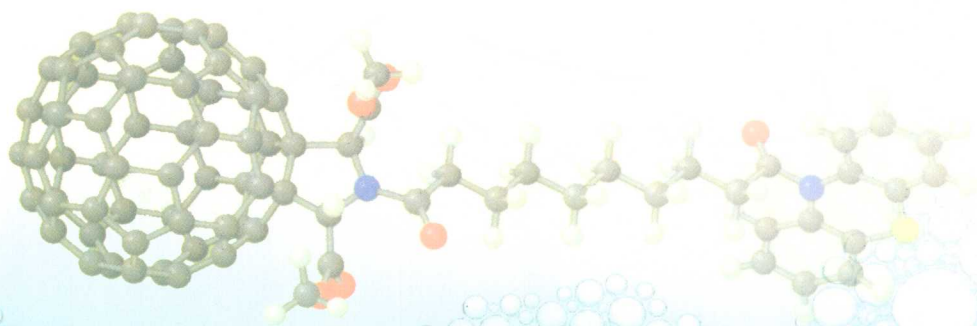


高等院校化学实验教学改革规划教材
江苏省高等学校精品教材

综合化学实验

第二版

总主编 孙尔康 张剑荣
主 编 路建美 黄志斌



 南京大学出版社

高等院校化学实验教学改革规划教材
江苏省高等学校精品教材

综合化学实验

第二版

总主编 孙尔康 张剑荣
主 编 路建美 黄志斌
副主编 彭秉成 薛蒙伟 卞国庆
编 委 (按姓氏笔画排序)

马桂林	方 东	朱 健	陆新华
杨锦明	杨 平	狄俊伟	李振兴
李娜君	吴晓霞	何凤云	陈昌云
林 伟	柳闽生	胡应杰	费正皓
赵海荣	段宝海	徐 凡	徐小平
徐冬梅	曹向前	程振平	蒋伏广

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验 / 路建美, 黄志斌主编. —2 版. —南京:
南京大学出版社, 2014. 5

高等院校化学实验教学改革规划教材

ISBN 978-7-305-13222-3

I. ①综… II. ①路… ②黄… III. ①化学实验—高等学校—教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 100530 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号 邮编 210093

网 址 <http://www.NjupCo.com>

出版人 左 健

丛 书 名 高等院校化学实验教学改革规划教材

书 名 综合化学实验

总 主 编 孙尔康 张剑荣

主 编 路建美 黄志斌

责任编辑 揭维光 吴 汀 编辑热线 025-83686531

照 排 江苏南大印刷厂

印 刷 南京人文印务有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 10.5 字数 262 千

版 次 2014 年 5 月第 2 版 2014 年 5 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-13222-3

定 价 21.00 元

发行热线 025-83594756

电子邮箱 Press@NjupCo.com

Sales@NjupCo.com(市场部)

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

编委会

总主编	孙尔康(南京大学)	张剑荣(南京大学)
副总主编	(按姓氏笔画排序)	
	朱秀林(苏州大学)	朱红军(南京工业大学)
	孙岳明(东南大学)	刘勇健(苏州科技学院)
	何建平(南京航空航天大学)	金叶玲(淮阴工学院)
	周亚红(江苏警官学院)	柳闽生(南京晓庄学院)
	倪良(江苏大学)	徐继明(淮阴师范学院)
	徐建强(南京信息工程大学)	袁荣鑫(常熟理工学院)
	曹健(盐城师范学院)	
编委	(按姓氏笔画排序)	
	孔凡	马全红
	王松君	王秀玲
	宁春花	汤莉莉
	李健秀	李利
	陈昌云	沈彬
	张强华	张文莉
	周建峰	周少红
	赵登山	徐培珍
	钱运华	黄志斌
	程晓春	路建美
	卞国庆	王玲
	白同春	史达清
	庄虹	李巧云
	何婷婷	陈国松
	杨冬亚	邱凤仙
	吴莹	郎建平
	姜勇	赵宜江
	陶建清	郭玲香
	彭秉成	程振平
	鲜华	薛蒙伟

第二版序

化学是一门实验性很强的科学,在高等学校化学专业和应用化学专业的教学中,实验教学占有十分重要的地位。就学时而言,教育部化学专业指导委员会提出的参考学时数为每门实验课的学时与相对应的理论课学时之比,即为(1.1~1.2):1,并要求化学实验课独立设课。已故著名化学教育家戴安邦教授生前曾指出:“全面的化学教育要求化学教学不仅传授化学知识和技术,更训练科学方法和思维,还培养科学品德和精神。”化学实验室是实施全面化学教育最有效的场所,因为化学实验教学不仅可以培养学生的动手能力,而且也是培养学生严谨的科学态度、严密科学的逻辑思维方法和实事求是的优良品德的最有效形式;同时也是培养学生创新意识、创新精神和创新能力的重要环节。

为推动高等学校加强学生实践能力和创新能力的培养,加快实验教学改革和实验室建设,促进优质资源整合和共享,提升办学水平和教育质量,教育部已于2005年在高等学校实验教学中心建设的基础上启动建设一批国家实验教学示范中心。通过建设实验教学示范中心,达到的建设目标是:树立以学生为本,知识、能力、素质全面协调发展的教育理念和以能力培养为核心的实验教学观念,建立有利于培养学生实践能力和创新能力的实验教学体系,建设满足现代实验教学需要的高素质实验教学队伍,建设仪器设备先进、资源共享、开放服务的实验教学环境,建立现代化的高效运行的管理机制,全面提高实验教学水平。为全国高等学校实验教学改革提供示范经验,带动高等学校实验室的建设和发展。

在国家级实验教学示范中心建设的带动下,江苏省于2006年成立了“江苏省高等院校化学实验教学示范中心主任联席会”,成员单位达三十多个高校,并在2006~2008年三年时间内,召开了三次示范中心建设研讨会。通过这三次会议的交流,大家一致认为要提高江苏省高校的实验教学质量,关键之一是要有一个符合江苏省高校特点的实验教学体系以及与之相适应的一套先进的教材。在南京大学出版社的大力支持下,在第三次江苏省高等院校化学实验教学示范中心主任联席会上,经过充分酝酿和协商,决定由南京大学牵头,成立江苏省高等院校化学实验教学改革系列教材编委会,组织东南大学、南京航空航天大学、

苏州大学、南京工业大学、江苏大学、南京信息工程大学、南京师范大学、盐城师范学院、淮阴师范学院、淮阴工学院、苏州科技学院、常熟理工学院、江苏警官学院、南京晓庄学院、南京大学金陵学院等十五所高校实验教学的一线教师,编写《无机化学实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》、《分析化学实验》、《仪器分析实验》、《无机及分析化学实验》、《普通化学实验》、《化工原理实验》、《大学化学实验》、《高分子化学和物理实验》、《高等学校化学化工实验室安全教程》和至少跨两门二级学科(或一级学科)实验内容或实验方法的《综合化学实验》系列教材。

该套教材在教学体系和各门课程内容结构上按照“基础—综合—研究”多层次进行建设。体现出夯实基础、加强综合、引入研究和经典实验与学科前沿实验内容相结合、常规实验技术与现代实验技术相结合等编写特点。在实验内容选择上,尽量反映贴近生活、贴近社会,与健康、环境密切相关,能够激发学生学习兴趣,并且具有恰当的难易梯度供选取;在实验内容的安排上符合本科生的认知规律,由浅入深、由简单到综合,每门实验教材均有本门实验内容或实验方法的小综合,并且在实验的最后增加了该实验的背景知识讨论和相关延展实验,让学有余力的学生可以充分发挥其潜力和兴趣,在课后进行学习或研究;在教学方法上,希望以启发式、互动式为主,实现以学生为主体,教师为主导的转变,加强学生的个性化培养;在实验设计上,力争做到使用无毒或少毒的药品或试剂,体现绿色化学的教学理念。这套化学实验系列教材充分体现了各参编学校近年来化学实验改革的成果,同时也是江苏省省级化学示范中心创建的成果。

本套化学实验系列教材的编写和出版是我们工作的一项尝试,省内外相关院校使用后,深受广大师生的好评,并于2011年被评为“江苏省高等学校精品教材”。

本套系列教材的出版至今已近四年,随着科学技术日新月异地发展,实验教学改革也随之不断地深入,尽管高等学校实验的基本内容变化不大,但某些实验内容、实验方法和实验技术有了新的变化。本套教材的再版也就是为了适应新形势下的教学需要,在第一版的基础上删除了部分繁琐、陈旧的实验,增加了部分新的实验内容,并尽可能引入新的实验方法和实验技术。在第二版教材的编写过程中,难免会出现一些疏漏或者错误,敬请读者和专家提出批评意见,以便我们今后修改和订正。

第二版前言

化学是一门实践性很强的学科,实验教学是培养学生创新能力和优良素质的有力手段,是整个化学教学中的十分重要的环节。在化学专业基础课中,实验课时占有很大比重,起着非常重要的作用。高等教育的根本目的就是让学生在有限的高校学习期间能最大限度地获得更多、最新的知识,使学生具有较强的分析问题、解决问题能力,以及操作技能、创新思维和创新实践能力,从而适应社会发展与经济建设对高素质人才的需要。随着化学科学的迅速发展,化学实验的课程设置和教学内容急需更新,以满足当前社会人才培养的需要。随着实验教学改革的研究不断深化,科学研究成果逐步推广,在实践中广大师生一致认为在高年级开设“综合化学实验课”是培养创新精神、创新意识、创新能力的有效途径之一。因而综合化学实验教学改革是体现实验教学改革方向的最佳代表。

综合化学实验是在学生完成基础化学实验,掌握化学实验基本原理和基本操作的基础上,在化学一级学科层面上安排的,与学科前沿紧密结合,带有一定的科研性质,能够体现科研与教学相互联系。综合化学实验将比较多的实验基本理论和基本技能融会贯通在一个实验中,以提高学生综合运用所学知识和技能解决复杂问题的能力。

综合化学实验是对基础化学实验完成后即将进入毕业论文的高年级学生所开设的一门衔接性实验课程。学生通过基础实验的训练已具备了一定的实验室知识、实验技能、实验方法和手段。然而,这些很难与实际工作、实际科学研究相衔接,这必将导致学生较难适应毕业后的实际工作,达不到培养具有综合素质、符合社会需求的人才这一教育目的,因为实际工作或科学研究是一项综合性的、全面性的、连贯性的工作。为了填补基本训练与实际工作之间的空缺,需要开设综合化学实验,通过综合实验的训练将各化学学科的理论知识和实验技能融会贯通、综合运用,使学生学会根据实际问题而选择和运用现代实验方法和仪器,从而提高对主要分析方法和仪器的应用、培养学生分析、解决实际问题的能力、绿色环保意识以及科研能力、创新能力。

综合化学实验的开发、设计有一定难度,对人力、物力有较高的要求。集思广益,各显神通,汇编教材就成为当前教学改革的迫切需要,成为许多高校共同的要求。考虑到要适应不同层次、不同类别的高校以及不同高校实验条件的参差不齐,经反复斟酌讨论修改,在第一版的基础上,删去了个别内容太少或者难度太大的实验,同时新增加了8个新编写的实验,这些实验都是老师们的最新科研成果转化而来。第二版精选了37个实验汇编成这本教材,这是多所高校几十位老师多年辛勤劳动的成果,是宝贵经验的汇总。

本书编入的各个实验内容都具有一定的综合性,如有些是无机与有机、物化与分析、合成与表征、分离与鉴定等多重组合,有的则是与生化、医药、环境或材料等学科相结合,还有些是根据教师的科研成果提炼设计的。在教学方法方面注意指导学生参阅文献,设计方案,对实验结果进行分析和讨论等,以培养学生创新意识和创新能力。现代常用的仪器和设备涉及面也很广,如红外、紫外、核磁、顺磁、X射线、差热、热重、色谱、色质联用、电镜等等都在

入选之列。

本书内容覆盖面较广,不可能也没有必要每一个实验都做。各高校可根据自己学校的具体情况和实验条件,有针对性地选做一些综合性实验。做这类实验不在“多”而在“精”,结合学生情况因材施教,认真地选做几个,对科学思维方法的培养和科研能力的训练都十分有利。有些实验的内容很多,学时数很多,可以选择该实验的部分内容作为本校的实验教学内容。这些实验内容不仅可供本科生选用,有些也适用于研究生的培养。

本着依托科研,加大化学前沿学科领域的研究热点项目,特别是教师所承担的国家自然科学基金项目、重大项目等移植及转化为综合实验教学内容的宗旨进行本书的编写。在实验内容、实验项目设计上注重加强一级学科之间的交叉,在综合化学实验中增加与环境、材料、生物、医学、生命等学科交叉的内容。如,来自国家自然科学基金重大项目的“二碘化钯催化腈的环三聚”实验、来自国家自然科学基金且与生物材料相关的“酪氨酸酶的提取、催化活性及生物电化学传感器的构建与应用”实验等。

综合化学实验还注重挫折性教学,以强化学生科学态度、科学精神、创新意识的训练与培养。即在综合化学实验内容中设置一些小障碍,增加实验失败的几率;同时教学中允许学生失败,但要求通过重复实验探索失败原因,让学生知道“失败”同样是科研成果。

本教材中的大多数综合化学实验已经在学生中多次做过,是比较成熟的;有些是由广大教师承担的国家自然科学基金项目已经结题的科研成果移植转化而来的,有些是从博士生毕业论文中精选提炼出来的。其中相当部分实验反映了当前化学与其他相关学科的前沿。这对推动我国高校的综合化学实验教学发展和学生创新精神、创新意识、创新能力的培养将起着极其重要的作用。

在教材的编写时我们力求实验手段、方法的多样性,教学中学生、教师均可以根据实际来选择,对学生而言锻炼学生通过综合评估来选择适当的方法。在实际教学中,我们一般将综合实验分成三类:60学时以上的大型综合实验、30学时以上的中型综合实验、15学时左右的一般综合实验。这些综合实验能贴近实际工作或科学研究,既有科研方面的培训,又有实际工作方面的培训,可以让即将走上工作岗位的毕业生尽快地从学校的学习向解决实际问题所遇问题的衔接与转换。部分实验内容选自于近几年国家自然科学基金研究成果,体现出内容的前沿性。实验教学的开放性包括两个方面:学生选实验项目的开放、实验时间的开放。为了更好地、全面地训练学生,达到综合化学实验的教学目标。教师指导模式发生根本改变,不再是基础实验教学那种一步一动全程跟踪的指导模式,而是采取指导研究生科研的模式。

本书由苏州大学材料与化学化工学部、南京晓庄学院化学化工学院、盐城师范学院化学化工学院联合编写。实验1~20由苏州大学负责编写,实验21~25由盐城师范学院负责编写,实验26~31由南京晓庄学院负责编写,实验32~33由苏州大学、南京晓庄学院和盐城师范学院联合编写,实验34~36由苏州大学和盐城师范学院联合编写,实验37由苏州大学和南京晓庄学院联合编写。路建美、黄志斌对编者提供的实验进行了增删和修改并负责统稿。本书涉及的知识面较多、较广,受编者水平和时间所限,难免有错漏与不妥之处,敬请各位读者批评指正。

在第一版教材不到三年的时间内,本教材被评为“江苏省高等学校精品教材”。这是对我们工作的肯定,更是鼓舞和鞭策。感谢江苏省高校实验研究会、江苏省高校化学实验教学

示范中心联席会和南京大学出版社的大力支持。同时感谢为本书第一版做出过贡献的同仁以及在使用本教材时提出过中肯意见的同行。

本书的内容适合于本科化学专业、化学师范专业、药物化学专业、应用化学专业、精细化工专业和材料化学专业高年级学生的综合训练实验教学。同时也可以作为生命科学、农学、医学等专业学有余力的高年级学生的能力提高训练使用。

本书的出版使我们化学实验内容的改革又迈出了可喜的一步。通过不断实践、不断改革,还将继续推陈出新,促使实验教学的水平不断提高。本书的出版是一群甘为化学实验教学默默奉献埋头苦干的老师们集体智慧的结晶,谨向他们表示崇高的敬意和衷心的感谢。

编 者
2014年3月

目 录

实验 1	配合物的分光化学序测定	1
实验 2	奶粉的理化指标和三聚氰胺的检测	5
实验 3	葡萄酒的理化分析	10
实验 4	安息香的氧化及二苯基乙醇酸重排	15
实验 5	界面缩聚法制备尼龙-66	18
实验 6	酪氨酸酶的提取、催化活性及生物电化学传感器的构建与应用	20
实验 7	吡啶衍生物的绿色合成方法研究	26
实验 8	二碘化钐催化脒的环三聚	30
实验 9	2-芳氨基喹啉-4-酮的催化合成	34
实验 10	固体催化剂的制备、表征和催化活性的测定	37
实验 11	$\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{Me-en})]$ 的合成、表征、差向立体异构化及重氢化动力学 性质	41
实验 12	N,N-双羟乙基十二烷基醇酰胺的合成、性能及应用	47
实验 13	(S)-二苯基-2-四氢吡咯基甲醇的合成及其应用	51
实验 14	二茂铁衍生物的合成及物性研究	56
实验 15	RAFT方法进行 PMMA- <i>b</i> -PDMAEMA 两亲性嵌段共聚物的合成与 表征	62
实验 16	酸性红 G 的合成与分析	66
实验 17	染料的染色及废水处理	69
实验 18	功能性聚醋酸乙烯酯的可控合成	73
实验 19	铁盐催化的甲基丙烯酸甲酯的 AGET ATRP	78
实验 20	pH 敏感两亲性聚合物胶束的制备及药物释放模拟实验	82
实验 21	无机添加型阻燃剂低水合硼酸锌的制备	86
实验 22	非离子表面活性剂——聚醚的合成及表征	88
实验 23	以席夫碱为配体的一些镍配合物的合成与表征	91
实验 24	超高交联吸附树脂的合成、表征及其对水中苯甲酸的吸附性能研究	93
实验 25	碱性离子液体氢氧化 1-丁基-3-甲基咪唑的制备及其催化合成 3-乙酰基 香豆素	97

实验 26	汽油添加剂甲基叔丁基醚的合成、分离和鉴定	101
实验 27	杯[4]芳烃的合成与表征	104
实验 28	植物叶绿体色素的提取、分离、表征及含量测定	108
实验 29	Co - Ce - O 催化剂的制备、表征及其选择催化氧化对甲酚的性能测定	113
实验 30	对乙酰氨基酚在多壁碳纳米管修饰电极上的电化学行为及测定	116
实验 31	碘化铅类杂化化合物的制备、表征与光电性能的测定	119
实验 32	γ - Al_2O_3 的制备、表征及脱水活性评价	122
实验 33	水质综合分析及水体中有机污染物光催化降解	129
实验 34	甲基丙烯酸酯类单体的原子转移自由基聚合	137
实验 35	超高吸水性材料——低交联度聚丙烯酸钠的合成	142
实验 36	壳聚糖的制备、性质及其定向聚合产物的制备及其结构与性能研究	144
实验 37	纳米二氧化钛的制备和应用	149

实验 1 配合物的分光化学序测定

一、实验目的

- (1) 了解不同配体对配合物中心金属离子 d 轨道能级分裂的影响。
- (2) 测定铬配合物某些配体的分光化学序。

二、实验原理

在过渡金属配合物中,由于配体场的影响,使中心离子原来能量相同的 d 轨道分裂为能级不同的两组或两组以上的不同轨道。配体的对称性不同,d 轨道的分裂形式和分裂轨道间的能量差也不同,如图 1-1。

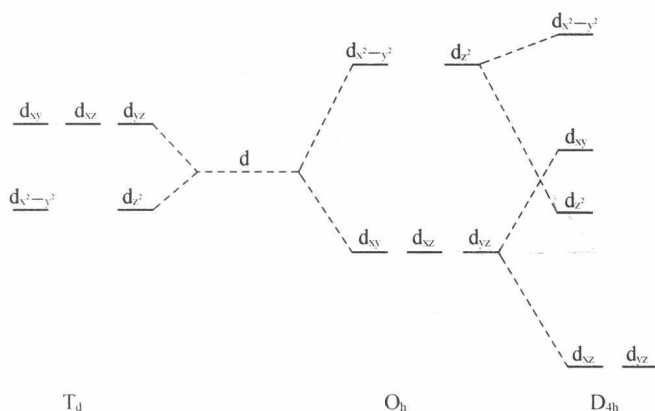


图 1-1 能级图

电子在分裂的 d 轨道间的跃迁称为 d-d 跃迁,这种 d-d 跃迁的能量,相当于可见光区的能量范围,这就是过渡金属配合物呈现颜色的原因。

分裂的最高能量的 d 轨道和最低能量的 d 轨道之间的能量差,被称为分裂能,常用 Δ 来表示。 Δ 值的大小受中心离子的电荷、周期数、d 电子数和配体性质等因素的影响。对于同一中心离子和相同构型的配合物, Δ 值的大小取决于配体的强弱。按分裂能 Δ 值的相对大小来排列的配体顺序,称为分光化学序。

分光化学序对于研究配合物的性质有着重要的意义,利用它可以判断和比较配合物中配体场的强弱。配合物的分光化学序可以通过测定它的电子光谱,计算 Δ 值得到。不同配体的 Δ 值各不相同,我们可通过测定配合物的电子光谱,由一定的吸收峰位置所对应的波长,按下式计算而求得。

$$\Delta = (1/\lambda) \times 10^7 (\text{cm}^{-1})$$

式中: λ 为波长,单位为 nm。

以轨道能量对分裂能 Δ 作图,所得的能级图称为欧格尔 (orgel) 能级图,欧格尔能级图

是通过量子力学计算得到的。图中纵坐标表示轨道能级,其中的字母是能级符号,当未成对电子数 n 为 1、2、3、4、5 时,其基态的能级符号分别为 2D 、 3F 、 4F 、 5D 、 6S ,过渡金属离子在配体场影响下,d 轨道能级发生分裂,配体的对称性不同,d 轨道能级分裂的形式也不同。在八面体场中,d 轨道分裂为 t_{2g} 、 e_g 两组能级,其中 t_{2g} 轨道能量比 e_g 轨道的能量要低。在 d^1 电子的情况下,一个 d 电子先占据分裂的 t_{2g} 轨道,吸收一定波长的光后跃迁到 e_g 轨道,所以出现一个 d-d 跃迁吸收峰。在 d^n 电子的情况

况,其能级图复杂得多,因为除了配体场的影响外,还必须考虑 d 电子之间的相互排斥作用。图 1-2 是本实验 $Cr^{3+}(d^3)$ 的欧格尔能级图, 4F 是它的基态,d 电子的允许跃迁有 $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ 、 $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ 、 $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$,与这三种跃迁相对应的电子光谱应有三个吸收峰。在实验测定的电子光谱中,往往只出现两个明显的吸收峰,因为第三个吸收峰被强的电荷迁移吸收峰所覆盖。其中 $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ 的跃迁的能量为 $10Dq$,则这两个能级之间的能量差即为八面体配位物中的分裂能 Δ ,故 Δ 值可从电子光谱中与 $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ 跃迁相对应的最大波长的吸收峰位置求得。当测得不同配体的 Δ 值后按其大小排列即可得到分光化学序。

不同 d^n 电子和不同构型的配合物的电子光谱是不同的。因此,计算分裂能 Δ 值的方法也各不相同。在八面体和四面体中 d^1 、 d^4 、 d^6 、 d^9 电子的电子光谱只有一个简单的吸收峰,其 Δ 值直接由吸收峰的波长计算。对 d^2 、 d^3 、 d^7 、 d^8 电子的电子光谱都应有三个吸收峰,其中八面体中的 d^3 、 d^8 电子和四面体中的 d^2 、 d^7 电子,由最大波长的吸收峰位置的波长来计算 Δ 值;而八面体中的 d^2 、 d^7 和四面体中的 d^3 、 d^8 电子,其 Δ 值由最小波长吸收峰和最大波长吸收峰的波长倒数之差来计算。

三、实验仪器和药品

1. 仪器

721 分光光度计(1 台)、容量瓶(100 mL×5)、烧瓶(100 mL)、容量瓶(50 mL)、冷凝管(20 cm)、吸滤瓶(250 mL×2)、烧杯(250 mL×2)、布氏漏斗(5 cm)、烧杯(100 mL×4)、沙芯漏斗(4#)、烧杯(25 mL×2)、锥形瓶(100 mL)、烧杯(10 mL×6)、研钵(1 只)、水浴锅(1 只)、量筒(50 mL)。

2. 药品

三氯化铬、重铬酸钾、草酸钾、碱式碳酸铬、硫氰酸钾、草酸、硫酸铬钾、丙酮、甲醇、乙醇、无水乙二胺、10%过氧化氢溶液、乙酰丙酮、乙二胺四乙酸(EDTA)、苯、锌粉。

四、实验步骤

1. 配合物的合成

(1) $[Cr(en)_3]Cl_3$ 的合成

称取 6.7 g 三氯化铬溶于 13 mL 甲醇中,加入 0.25 g 锌粉,把此混合液转入到 100 mL 烧瓶中,缓慢加入 10 mL 乙二胺,装上回流冷凝管,在水浴中回流 1 h。冷却,过滤,并用

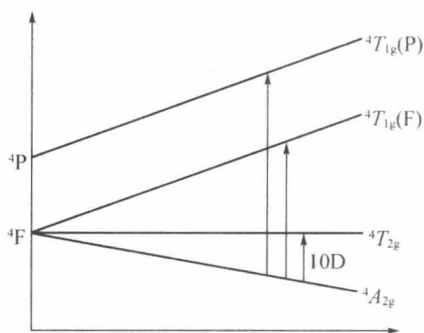


图 1-2 Cr^{3+} 在 O_h 场中的简化能级图

10%的乙二胺-甲醇溶液洗涤黄色沉淀,最后用 10 mL 乙醇洗涤得黄色粉末状的产物 $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$,用红外灯烘干或晾干。

(2) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 合成

在 50 mL 水中加热溶解 1.5 g 草酸钾和 3.5 g 草酸(注:即使草酸钾和草酸不能全部溶解也可继续进行以下实验步骤),在加热、搅拌的同时慢慢加入 1.3 g 研磨细的重铬酸钾,待反应完毕(注:草酸钾和草酸全部溶解且溶液由红棕色转变为墨绿色时可认为反应完毕)后,将溶液蒸发浓缩至液面有少量结晶膜产生,冷却使晶体析出,过滤,用丙酮洗涤,得深绿色晶体 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,用红外灯烘干或晾干。

(3) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 合成

在 50 mL 水中溶解 3 g 硫氰酸钾和 2.5 g 硫酸铬钾,加热溶液至近沸约 1 h,然后注入 50 mL 乙醇,稍冷却即有硫酸钾晶体析出,过滤除去,将滤液蒸发浓缩至液面有少量结晶膜产生,冷却,过滤,并在乙醇中重结晶,得紫红色晶体 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,用红外灯烘干或晾干。

(4) $[\text{Cr}-\text{EDTA}]^-$ 的合成

称取 0.5 g EDTA 溶于 50 mL 水中,加热使其全部溶解,调节溶液的 pH 在 3~5 范围内,然后加入 0.5 g 三氯化铬,稍加热得紫色的 $[\text{Cr}-\text{EDTA}]^-$ 配合物溶液。

(5) $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ 的合成

称取 0.5 g 硫酸铬钾溶于 100 mL 水中,即得到蓝紫色的 $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ 溶液。

(6) $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 的合成

称取 2.5 g 碳酸铬放入 100 mL 锥形瓶中,然后注入 20 mL 乙酰丙酮,将锥形瓶放入 85℃ 的水溶液中加热,同时缓慢滴加 10% 的 H_2O_2 溶液 30 mL,此时溶液呈紫红色,当反应结束(起沸停止)后,将锥形瓶置于冰盐水中冷却,过滤析出的沉淀用冷乙醇洗涤,得紫红色晶体 $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$,用红外灯烘干或晾干。

2. 配合物电子光谱的测定

取上述(1)~(3)的配合物各 0.15 g,分别溶于少量蒸馏水中,然后转移到 100 mL 容量瓶中,并稀释到刻度。对制得的 $[\text{Cr}-\text{EDTA}]^-$ 配合物溶液取其总体积的 1/3~1/4 转移到 100 mL 容量瓶中,并稀释到刻度。三乙酰丙酮合铬配合物不溶于水,故称取 0.04 g 溶于苯中,转移到 50 mL 容量瓶中并稀释到刻度。

在波长 360~700 nm 范围,对于(1)~(5)的配合物,以蒸馏水为空白,对于(6)的配合物,以苯为空白,用 1 cm 比色皿分别测定以上各配合物溶液的消光值,每间隔 10 nm 测定一个点。然后在长波长侧的最大吸收峰位置的 ± 10 nm 范围内每间隔 1~2 nm 测定一个点,以提高最大吸收峰波长测定的精确度。

五、实验结果和处理

(1) 将实验结果填入表 1-1 中。

表 1-1 各配合物在不同波长的消光值

消光值 配体 波长 nm	en	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	NCS^-	EDTA	H_2O	acac

(2) 以波长 $\lambda(\text{nm})$ 为横坐标, 消光值 E 为纵坐标作图, 即得配合物的电子光谱。

(3) 由电子光谱确定各配合物最大波长的吸收峰位置, 并按下列计算不同配体的分裂能 Δ 。 $\Delta = (1/\lambda) \times 10^7 (\text{cm}^{-1})$, 由计算所得到的 Δ 值的相对大小, 排列出配体的分光化学序。

六、问题与讨论

- (1) 在测定配合物电子光谱时所配溶液的浓度是否要十分精确? 为什么?
- (2) 如何解释磁体场强度对分裂能 Δ 的影响?
- (3) 为何不同 d 电子的配合物要以不同的吸收峰来计算它的 Δ 值?

七、参考文献

- (1) 王伯康, 钱文浙. 中级无机化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984.
- (2) 卞国庆, 纪顺俊. 综合化学实验[M]. 苏州: 苏州大学出版社, 2007.
- (3) 苏国钧, 刘恩辉. 综合化学实验[M]. 湘潭: 湘潭大学出版社, 2008.
- (4) G. Pass, H. Sutcliffe. Practical Inorganic Chemistry[M]. 2nd Ed. (1974).
- (5) 日本化学会編. 新実験化学講座(8)無機化合物の合成(Ⅲ)[M]. 丸善株式会社, 1975.
- (6) K. F. Pucell and J. C. Kotz. Inorganic Chemistry[M]. P. 567 1977.
- (7) P. J. Elving, et al, J. Am. Chem. Soc., 79, 1281 (1957).

本实验按 15 学时的教学要求, 教师可以相应增减内容。

实验2 奶粉的理化指标和三聚氰胺的检测

一、实验目的

- (1) 了解食品检验的一般方法,学会使用化学方法对食品的监测与检验。
- (2) 学会使用高效液相色谱仪、原子吸收光谱等大型仪器。
- (3) 掌握样品预处理的方法、基本操作及食品中三聚氰胺的检测。

二、实验原理

乳与乳制品中由于含有人体容易吸收的蛋白质、脂肪、维生素和碳水化合物,是人们重要的营养来源。乳与乳制品不仅具有胶体特性,而且成分复杂,据有关资料介绍,牛乳至少由上百种物质所组成,其中最重要的成分是水、蛋白质、脂肪、乳糖、无机盐、维生素和酶等。由于乳与乳制品在生产和加工过程中可能受到污染,因此,对乳制品中各种成分和污染物质的检验分析极为重要。本实验选择测定蛋白质、重金属铅和三聚氰胺三个指标。

蛋白质是含氮的有机化合物。乳粉样品与硫酸一同加热消化,硫酸使有机物脱水,破坏有机物,有机物中的碳和氢氧化为二氧化碳和水逸出,而蛋白质则分解成氨,与硫酸结合成硫酸铵留在酸性溶液中。在消化过程中可以通过添加硫酸钾提高温度加快有机物分解,它与硫酸反应生成硫酸氢钾,可提高反应温度,一般纯硫酸加热沸点 330°C ,而添加硫酸钾后,温度可达 400°C ,加速了整个反应过程。为了加速反应过程,可加入硫酸铜作为催化剂。样液中的硫酸铵在碱性条件下释放出氨,用硼酸溶液吸收后,采用滴定或分光光度法测定氨的含量,乘以换算系数即为蛋白质的含量。

在碱性溶液中用次溴酸盐将氨氧化为亚硝酸盐,在 $\text{pH}=2$ 的溶液中,亚硝酸根与磺胺反应生成重氮化物,再与萘乙二胺反应生成偶氮染料,呈紫红色,最大吸收波长为 543 nm ,其摩尔吸收系数为 5×10^4 ,浓度在 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内符合比尔定律。

三聚氰胺不是食品原料,也不是食品添加剂。三聚氰胺作为化工原料可用于塑料、涂料、黏合剂、食品包装材料的生产。资料表明,三聚氰胺可从环境、食品包装等途径进入到食品中。人和动物长期摄入三聚氰胺会造成生殖、泌尿系统的损害,膀胱、肾部易结石,并可进一步诱发膀胱癌。为确保人体健康,确保乳与乳制品质量安全,三聚氰胺在乳与乳制品中的含量采用管理限量值,如液态奶(包括原料乳)、奶粉、其他配方乳粉中三聚氰胺的限量值为 $2.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高于 $2.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的产品一律不得销售。

三、实验仪器与药品

1. 仪器

凯氏定氮装置、分光光度计、原子吸收分光光度计、阳极溶出伏安仪、微波消解仪、高效液相色谱仪(配有紫外检测器或二极管阵列检测器)、离心机、超声波水浴、固相萃取装置、涡旋混合仪等。

2. 药品

浓硫酸、硫酸钾、硫酸铜、40% NaOH、4% H_3BO_3 、HCl、甲基红-次甲基蓝混合指示剂、磺胺溶液(1.0%)、KBr - KBrO_3 溶液、次溴酸盐溶液、氨态氮标准溶液、硝酸、双氧水、标准铅溶液、氨水、硫酸铵溶液($300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、柠檬酸铵溶液($250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、溴百里酚蓝水溶液($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、二乙基二硫代甲酸钠(DDTC)溶液($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、4-甲基戊酮-2(MIBK)、甲醇、乙腈、三氯乙酸、柠檬酸、辛烷磺酸钠、三聚氰胺。

四、实验步骤

1. 蛋白质的测定

(1) 特殊溶液的配制

① 甲基红-次甲基蓝混合指示剂:将 0.2% 甲基红酒精溶液与 0.1% 次甲基蓝水溶液等量混合。

② 磺胺溶液(1.0%):称取 1 g 磺胺,溶于 0.1 L 稀 HCl 溶液($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中,转入棕色细口瓶中存放,在冰箱中冷藏可稳定 1 个月。

③ KBr - KBrO_3 溶液:称取 1.4 g KBrO_3 和 10 g KBr,溶于 500 mL 无氨的水中,转入棕色细口瓶中保存,在冰箱中冷藏可稳定半年。

④ 次溴酸盐溶液:量取 20 mL KBr - KBrO_3 溶液置于棕色细口瓶中,加入 450 mL 无氨的水和 30 mL HCl 溶液(1:1),立即盖好瓶盖,摇匀,放置 5 min,再加入 500 mL NaOH 溶液($10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),放置 30 min 后即可使用,此溶液 10 h 内有效。

⑤ 氨态氮标准溶液:储备液($0.200 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$):称取 0.382 g NH_4Cl (已在 105°C 干燥 2 h),用无氨的水溶解后定容于 500 mL 容量瓶内。

(2) 样品处理

① 准确称取奶粉样品 0.5 g 置于消解瓶内,加入 5 g K_2SO_4 、0.4 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 15 mL 浓 H_2SO_4 ,再放入几粒玻璃珠。缓慢加热,尽量减少泡沫产生,防止溶液外溅,使样品全部浸于 H_2SO_4 溶液内。待泡沫消失后再加大火力至溶液澄清,继续加热约 1 h,然后冷却至室温。沿瓶壁加入 50 mL 水溶解盐类,冷却定量转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

② 按照图 2-1 装好凯氏定氮装置。向蒸汽发生瓶的水中加入数滴甲基红指示剂、几滴 H_2SO_4 及数粒沸石,在整个蒸馏过程中需保持此溶液为橙红色,否则应补充 H_2SO_4 。接收液是 20 mL H_3BO_3 溶液,其中加入 2 滴混合指示剂,接收时要使冷凝管下口浸入吸收液的液面下。

③ 移取 25.00 mL 样品消化液,从进样口注入反应室内,用少量水冲洗进样口,然后加入

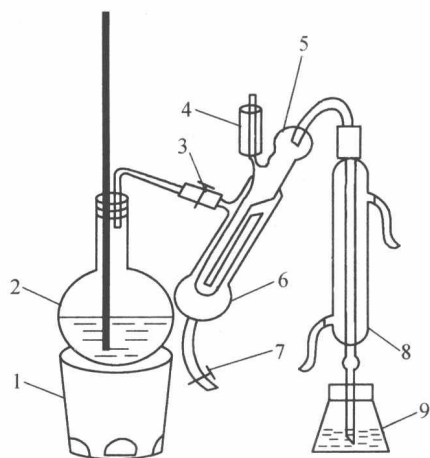


图 2-1 定氮蒸馏装置

1. 电炉 2. 烧瓶 3. 螺旋夹 4. 橡皮管 5. 反应室 6. 外层 7. 橡皮管及夹子 8. 冷凝管 9. 蒸馏液接收瓶