

鲍慈光 赵逸云 侯秀英
舒立金 徐克利 编

应用化学实验

科学出版社



812037
518

应用化学实验

鲍慈光 赵逸云 侯秀英 编
舒立金 徐克珣

科学出版社

内 容 简 介

本书是一本综合性的应用化学实验教材，重点介绍精细化学品的研制、开发、检测等方面的实验技术和实验方法，内容包括食品添加剂、药物、香料、涂料、粘合剂、染料、电化学制品及日用化学品等。

本书可供高等院校化学系及化工、轻工等院校的有关专业参考使用，也可供从事精细化工、食品、药物等方面生产、研制工作的技术人员参考。

应用化学实验

鲍慈光 赵逸云 侯秀英 编
舒立金 徐克琍

责任编辑 吕 虹

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1996年11月第 一 版 开本：787×1092 1/16

1996年11月第一次印刷 印张：6

印数：1-1 800 字数：133 000

ISBN 7-03-005423-7/O·866

定价：8.50元

前 言

应用化学实验是应用化学专业高年级学生的必修实验课,是培养应用性人才的一个重要环节。

培养应用性理科人才,就是要培养能将已发现的一般自然规律转化为应用成果的“桥梁”性人才。在理论方面,他们必须保持和发扬理科人才基础扎实、后劲大、研究素质好、适应性强的特点;在实验方法和技能上,对应用性理科人才的要求与基础性人才不同,基础性人才需要掌握的是一般的研究方法和技能,而应用性人才要掌握的是检测研究对象的特征以及影响这些特征的方法和技能,即更注重结合生产实际方面的方法和技能。目前这方面的教材比较缺乏。为学生提供一本综合性的对口教材,帮助提高教学质量,便是本书编者的愿望。

《应用化学实验》课程是在各门基础实验课完成后开设的,其重点主要放在培养学生运用化学的基本理论、知识和技能来解决科研、生产实际问题的能力,特别是新产品研制、开发的能力上。为了达到这一目的,本书内容具有以下特点:

一、所选的实验对象涉及精细化工的许多重要方面,包括食品添加剂、药物、香料、涂料、粘合剂、染料、电化学制品以及日用化学品等,以适应广泛的需求。

二、在实验原理、思考题等内容中,有目的地介绍了一些产品生产工艺方面的内容,以期帮助学生受到较强的工程科学的熏陶与训练,从而增强工程应用意识和技术开发能力。同时也介绍了最新的实验设计方法——均匀设计。

三、在实验操作技能方面,介绍了一些基础实验中未使用过的技术,如减压分馏、小规模的放大实验等。在产品鉴定方面,除了比较贴近生产实际的经典方法外,还介绍了一些常用的波谱技术。

四、一种化学、化工产品,往往由多种组分的物质配方而成,还有成型、制剂等方面的问题;在产品标准方面,常常涉及一些非化学指标,如物理指标、感官指标等,本书对此也作了适当介绍。

本书的出版得到云南大学名、优教材建设项目基金资助,谨此致谢。

本书是在云南大学化学系使用了多年的实验讲义的基础上精选、充实、改进后编成的,其中还吸取了不少毕业生工作后反馈回来的宝贵意见及一些教师科研、开发项目的内容;此外,本书的编写及出版还得到了云南大学教务处及化学系有关领导的关心支持,在此一并表示衷心的感谢。

如何通过实验培养学生将研究成果转化为生产力的能力,还有许多值得探讨的问题,再加上我们的水平有限,错误及不妥之处在所难免,恳切地希望读者批评指正。

编 者

1995年12月

43980

· i ·

目 录

实验一	食品增稠剂、保型剂乙酯淀粉的制备·····	1
实验二	果胶的提取和应用·····	5
实验三	抗氧化剂 BHT 的制备 ·····	10
实验四	从牛奶制取酪蛋白和乳糖 ·····	14
实验五	从番茄中提取番茄红素和 β -胡萝卜素 ·····	18
实验六	酶法制饴糖及温度、pH 值对酶活性的影响 ·····	22
实验七	神衰果素的精制和检测 ·····	26
实验八	相转移催化法合成扁桃酸 ·····	29
实验九	减压分馏精制对溴联苯 ·····	33
实验十	植物精油的小规模制取及鉴定 ·····	36
实验十一	由山苍籽柠檬醛制取紫罗兰酮 ·····	43
实验十二	茴香基丙酮的合成 ·····	46
实验十三	由松节油制备松油反应条件的筛选 ·····	51
实验十四	聚乙烯醇纺丝 ·····	55
实验十五	乙酸乙烯酯聚合制白乳胶 ·····	58
实验十六	水质稳定剂——低分子量聚丙烯酸（纳盐）的合成和分析 ·····	63
实验十七	油改性醇酸树脂——油漆的制备 ·····	66
实验十八	偶氮染料的合成 ·····	70
实验十九	铝的阳极氧化和着色 ·····	73
实验二十	塑料电镀 ·····	77
实验二十一	硫代乙醇酸铵冷烫液的制备和应用 ·····	81
实验二十二	彩色扩印 ·····	85

实验一 食品增稠剂、保型剂乙酯淀粉的制备

一、目的要求

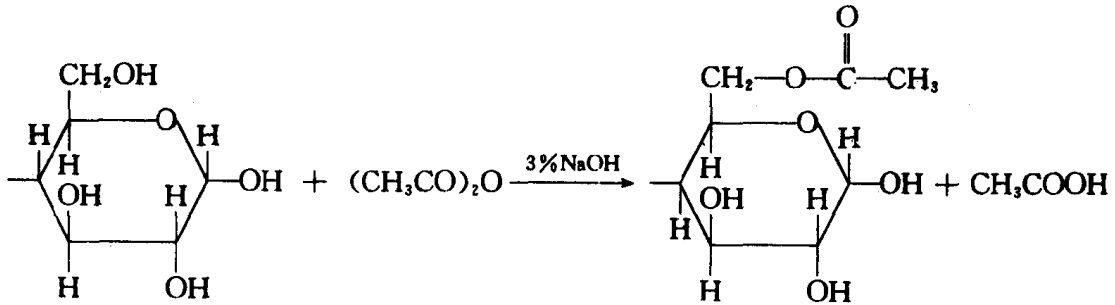
1. 通过本实验了解淀粉改性的有关知识和常用方法；
2. 掌握制备乙酯淀粉的有关实验方法；
3. 熟悉流出法测定粘度的原理，并熟练恩氏粘度计的测定操作。

二、基本原理

淀粉这种天然高分子材料的应用是基于它的增稠、胶凝、粘合和成膜等特性，且具有价廉、易得、质量易控制等优点，因而广泛用于粘合剂、纺织、造纸、食品、医药以及建筑材料等产品的制造中作组分或工艺助剂。可以用化学、物理和酶处理等方法来改进淀粉的特性，以强化或抑制它的某些原有特性或增添新的性质。淀粉的改性能力是发展新用途、维持原市场的必要因素。

乙酯淀粉属于改性淀粉之一（其他还有羧甲基淀粉、磷酸淀粉、氧化淀粉等），经改性后将具有较低的凝胶温度、溶液较稳定等优点，而有利于用作食品增稠剂、保型剂，还可用于纸面施胶、纺织品精加工等。

用乙酰对淀粉进行酯化是淀粉进行衍生改性中较易进行的一种，其反应式为：



衍生反应一般是用试剂处理含固量 35%—45% 的淀粉水悬浮液，而反应条件的选择是要使淀粉不胶凝，并使产物能成颗粒状分离出来，洗涤和干燥方便，产物的性质与取代度 (D.S.) 即与每个脱水葡萄糖单位上取代基的平均数有关。

在工业应用上主要是利用淀粉粒子在水中的一些性质。淀粉粒子在约 50℃ 以下是不溶于水的，所以可在含水系统中从植物中取取淀粉，在水悬浮液中提纯和改性并用过滤和干燥的方法分离出来。对不同类型的淀粉在不同浓度时将其水浆加热到 55—80℃ 时会使淀粉颗粒结合在一起的氢键减弱，并迅速进行不可逆的溶胀。发生这种现象的临界温度称为糊化温度或胶凝温度。当对混合物继续加热和搅拌时，粒子吸水，比原来体积膨胀很多倍，破裂、瓦解。特别是直链淀粉，会同时放出一些淀粉分子到溶液中去。粘度增大到最高值时则相当于淀粉颗粒碎裂前的最大水合溶胀体积时的状态。当溶胀粒子碎裂解体时，粘度又会下降，其生成物是粘稠的胶体悬浮物，由于淀粉在水中煮成浆糊是

它的最重要性质之一，因此当淀粉水悬浮体加热时测量其粘度或稠度的变化对估计某种淀粉或淀粉改性物的有用性质是具有实际意义的。常用直链淀粉粘度测定仪来观测这些变化。在未达糊化或胶凝温度之前，淀粉悬浮体的粘度不受温度的影响，当达到胶凝温度后，粘度则明显上升（如图 1 所示）。因此可用粘度开始增大时的温度来表示胶凝温度。一般未加工的玉米淀粉的胶凝温度为 62—72 C，而其衍生物则随 D.S. 的增加，胶凝温度下降。

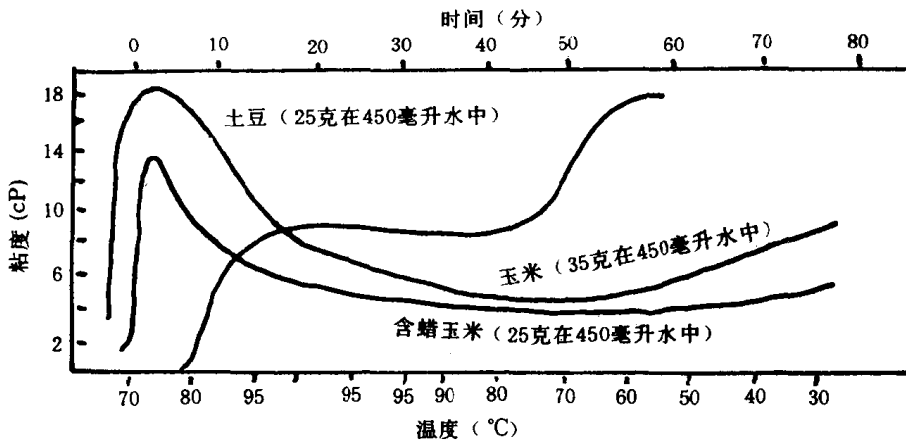


图 1 淀粉悬浮液熬煮和冷却时粘度的变化

粘度的测定：

测定流体或塑性流体的粘度有三种基本方法：1. 自一毛细管或小孔流过；2. 旋转法；3. 落球、落针、升泡等方法。在工业中所用的不外乎这三个基本方式的变形。我们使用设备较简单的流出法，它适合于粘度较大的流体。

当流体在毛细管中流动时，据 Poiseuille 定律粘度为：

$$\eta = \frac{\pi Pr^4 t}{8VL} = \frac{\pi h d g r^4 t}{8VL}$$

其中 h, d, t 分别为流体的高度、密度和流动时间， g 为重力加速度， r, V, L 分别为毛细管的半径、容积和长度。

考虑到液体离开毛细管时还带着一些动能，此式又改正为

$$\eta = \pi h d g r^4 t / 8VL - m d V / 8 \pi L t$$

其中 m 是一个常数，一般可当它为 1。在实际中则上式常简化为

$$\eta = C d t - B / d t$$

其中 C, B 则要用两种标准液体校正而求得。

对于流出法，流体流出的小孔实际上是一根极短的毛细管，但流动条件不符合 Poiseuille 定律所假定的条件，所以不能使用 Poiseuille 定律直接计算粘度，而用上述获得相对粘度的公式的实用形式： $\eta = C d t - B / d t$ 来表示其测得的粘度。实际中让粘度计设计得 B 很小， $d t$ 很大，于是就直接用定量液体流出所需的秒数 t 来表示相对粘度了。

三、试剂、仪器

玉米淀粉、乙酸酐，3%NaOH，稀HCl，搅拌反应装置，抽滤装置，粘度测定装置，恒温槽，秒表。

四、操作步骤

1. 乙酯淀粉的制备

在反应器中加入玉米淀粉 60 克，水 67 毫升，搅拌得均匀的淀粉浆，在 25℃ 反应，加入 3%NaOH 溶液，调节 pH 至 8 左右，然后慢慢滴加入乙酸酐，同时滴加 NaOH 溶液，保持 pH 8—8.4，当乙酸酐加完后，继续搅拌半小时，用稀盐酸将 pH 调到 4.5，停止反应，过滤，用少量水洗，干燥得产品。计算产率。

2. 粘度的测定

本实验用食品工厂中常用的恩氏粘度计（如图 2）测定粘度。

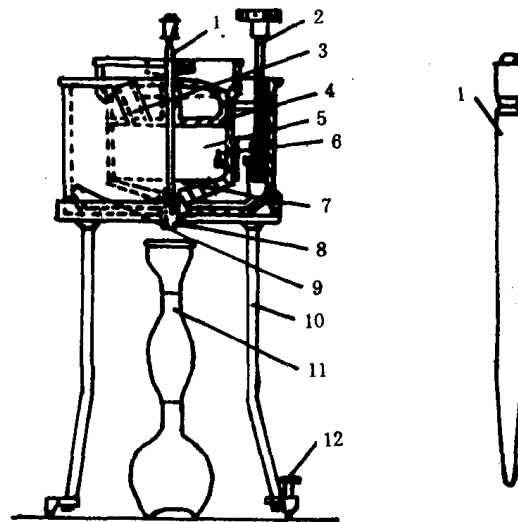


图 2 恩氏粘度计装置图

- | | | | |
|---------|-----------|-----------|-------------|
| 1. 木塞； | 2. 搅拌器 | 3. 温度计插孔； | 4. 上盖； |
| 5. 内容器； | 6. 小尖钉； | 7. 球面形底； | 8. 流出孔； |
| 9. 外容器； | 10. 三角支架； | 11. 接受器； | 12. 水平调节螺钉。 |

(1) 粘度计水值的测定

恩氏粘度计的水值是指在 20℃ 下，200 毫升水从粘度计流出的时间，此数值应在 50—52 秒之间。

测定前，用乙醚、乙醇和蒸馏水顺次将仪器洗净，出口孔用木塞塞紧。然后注入 20℃ 蒸馏水，使其稍高于仪器固有水平，以外部水浴保持水温为 20℃。经 10 分钟后，将木栓稍稍提起，放出少许水，以吸管吸出多余的水，使水面达到仪器的固有水平，在出口管下放置干净、特备的接收容量瓶。盖上仪器盖子，再次检查水温，如为 20℃ 则小心迅速

地提起木栓，同时按动秒表，至水量到达容量瓶标线时，记录其时间。此时间应在 50—52 秒间。测定至少 3 次，每次之间的差数不应大于 0.5 秒，取其平均值。水值应每三个月测一次，如超过 50—52 秒，应修理仪器。

(2) 乙酯淀粉粘度的测定

测定前，容器用纱布蘸无水乙醇仔细擦净后吹干，出口孔用木栓塞紧。分别称取原料淀粉和所得产品各 20 克均配为 400 毫升悬浮液，搅拌，使之尽量均匀后放入恒温水浴中。预热到所需温度后，加到内容器中，使试样液面比仪器固有水平稍高，勿使产生空气泡，在外容器中注入比测定温度高 2—3℃ 的水。当试液温度达预定温度时，用搅拌器搅拌，在此温度下保持 5 分钟，温度在整个测定时应保持不变。然后将木栓提起，使过量试液流入置于出口管下的烧杯中，到液面与仪器固有的水平的尖端重合时，将木栓插入，盖上仪器盖，在出口管下放置容量瓶，小心转动筒盖，检查温度保持在所需温度后，迅速将木栓提起，同时按动秒表，当样品流达到容量瓶标线时，停秒表，读记流出时间。分别测定 50℃，55℃，60℃，65℃，70℃，75℃，80℃ 时产品的流出时间，按下式分别求出各恩氏粘度。

$$E_t = \frac{\tau_t}{T_{20}}$$

式中 E_t 为 t ℃ 时样品的恩氏粘度， τ_t 为 t ℃ 时样品的流出时间，秒， T_{20} 为 20℃ 时粘度计的水值，秒。

同一样品的流出时间的两次测定值相差不大于 3%。

五、结果处理

1. 记录实验现象；
2. 计算产率；
3. 作粘度—温度曲线，估计其胶凝温度。

六、思考题

1. 淀粉改性有何实际意义？
2. 使用恩氏粘度计要注意什么？若用流出时间直接代表样品的相对粘度可以吗？
3. 产品与原淀粉样品之间有何差别？若要进一步降低其胶凝温度，反应条件应如何改变？

参考文献

- [1] 樊开明等，食品添加剂，四川科学技术出版社，1987。
- [2] 李家瑞，食品化学，轻工业出版社，1987。
- [3] 华侨大学化工系等，食品胶和工业胶手册，福建人民出版社，1987。
- [4] Capon, Mechanism in Carbohydrate Chemistry, Chem. Rev., 69, 407 (1969).

实验二 果胶的提取和应用

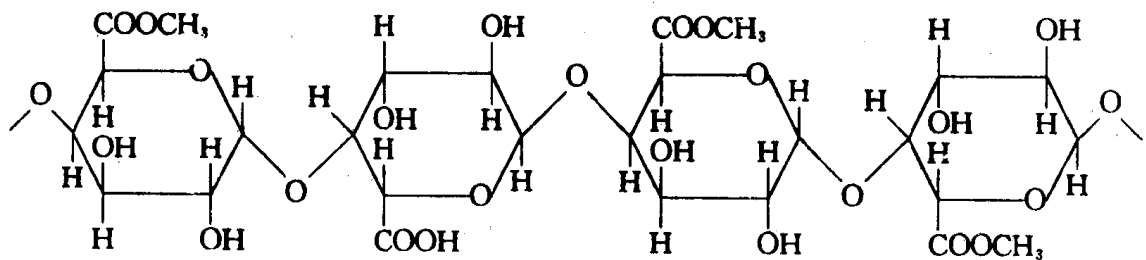
一、目的要求

1. 了解果胶的性质和提取原理；
2. 掌握果胶的提取工艺；
3. 了解果胶在食品工业中的用途。

二、基本原理

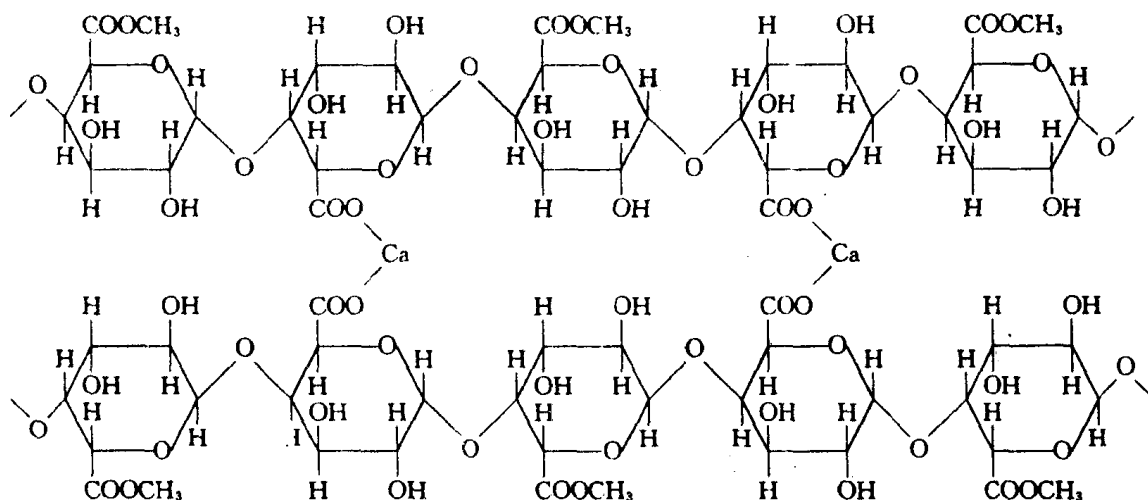
果胶广泛存在于水果和蔬菜中。例如苹果（以湿品计）中含量为0.7%—1.5%，蔬菜中则以南瓜中含量最多，含7%—17%。其主要用途是用作酸性食品的胶凝剂。目前果酱、果子冻、桔子果冻仍然是世界上果胶的主要产品。但随着果胶在工业上作为胶凝剂、增稠剂以及保护胶体等用途的发展，用以制果酱的果胶的百分数必然减少。

果胶是一种每个分子含有几百到几千个结构单元的线性多糖，平均分子量大约在50 000—180 000之间，其基本结构是以 α -1,4 苷链结合的聚半乳糖醛酸，在聚半乳糖醛酸中，部分羧基被甲醇酯化，剩余的部分与钾、钠或铵等离子结合。高甲氧基化果胶分子的部分链节如下：



[甲氧基化度 (DM) 为 75%]

在果蔬中果胶多数以原果胶存在。原果胶中，聚半乳糖醛酸可被甲基部分地酯化，并且以金属离子桥（特别是钙离子）与多聚半乳糖醛酸分子残基上的游离羧基相连接，其结构为：



原果胶不溶于水，用酸水解时这种金属离子桥（离子键）被破坏，即得到可溶性果胶。再进行纯化和干燥即为商品果胶。

甲氧基化的半乳糖醛酸残基数与半乳糖醛酸残基总数的比值称为甲氧基化度或酯化度。果胶的胶凝强度的大小是果胶的重要质量标准之一。影响胶凝强度的主要因素是果胶的分子量及酯化度。酯化度增大，胶凝强度增大，同时胶凝速度也加快。理论上完全酯化的聚半乳糖醛酸的甲氧基含量是 16.32%，这时酯化度为 100%，但实际上能得到的甲氧基含量最高值是 12%—14%。一般规定甲氧基含量大于 7% 的为高甲氧基果胶，小于和等于 7% 的为低甲氧基果胶。从天然原料中提取的果胶最高酯化度为 75%，食品工业中常用高甲氧基果胶来制果冻、果酱和糖果等，以及在汁液类食品中作增稠剂、乳化剂等。更高酯化度的果胶可通过用甲醇甲氧基化来获得。若在酸性和碱性条件下加热果胶，会使甲酯水解，苷链断裂，变成低酯化度或低分子量的果胶，从而降低果胶的胶凝强度和速度。因此，在提取果胶时要严格控制其水解温度、时间和 pH 值。

世界上柑桔年产量超过 5×10^8 吨，其果皮约占 20%，为提取果胶提供了丰富的原料，也是目前我国常用的一种原料，所以本实验采用桔皮为原料，制造果胶又有不同的工艺路线，如图 3 所示。

本实验采用酸法萃取，酒精沉淀这一种最简单的工艺路线来提取果胶。

三、主要仪器、试剂

250 毫升烧杯，电炉，尼龙布或纱布，100 毫升烧杯，烘箱，锥形瓶，碱式滴定管。0.3% HCl 溶液，1% 氨水，95% 乙醇，0.1 摩尔/升氢氧化钠，标准溶液，0.5 摩尔/升盐酸标准溶液。

四、实验步骤

1. 原材料预处理

预处理的主要目的是灭酶，以防果胶发生酶解。同时也是对果皮进行清洗，以除去泥土、杂质、色素和施用的农药、化肥等。这一类处理的好坏直接影响果胶的色泽和质量。

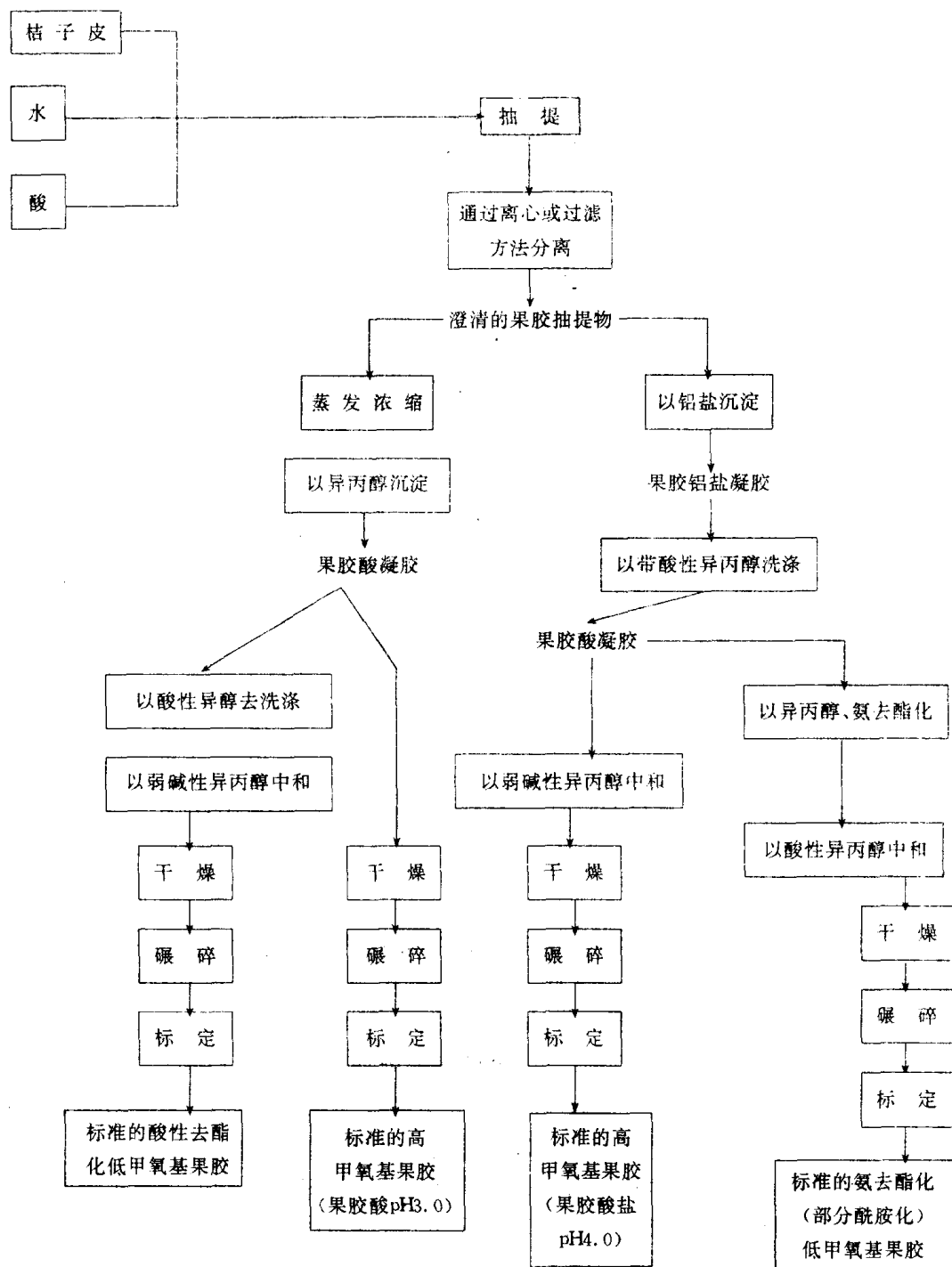


图3 制造果胶的不同工艺路线

称取新鲜柑橙皮 25 克 (或干品 8 克) 用清水漂洗干净后于 250 毫升烧杯中加约 120 毫升水, 加热到 90℃, 保持 10 分钟以达灭酶的目的。取出用水冲洗后切成 3—5 毫米大小的颗粒, 在 250 毫升烧杯中用 50—60℃ 的热水漂洗, 直至漂洗水为无色, 果皮无异味为止。为了提高漂洗效果, 每次漂洗后必须把果皮粒转移到尼龙布上挤压干后再进行下一次漂洗。

2. 酸法萃取

将洗净晒干的果皮放入烧杯中，加 0.25%—0.3% 的 HCl 约 60 毫升（以浸没果皮为度），pH 值控制在 2.0—2.5 之间，加热到 90℃ 左右，提胶 50 分钟，趁热用 100 目尼龙布或四层纱布过滤。

3. 脱色

在上述滤液中加 1.5%—2% 的活性炭于 80℃ 加热 20 分钟进行脱色，以除去色素和异味等，趁热抽滤。因胶状物很容易堵塞滤纸使过滤困难，这时可加入滤液量 2%—4% 的硅藻土作助滤剂，帮助过滤。如果萃取液清彻透明，则可不用脱色。

4. 酒精沉淀

将脱色后的溶液冷却后，用稀氨水调节 pH3—4，在不断搅拌下加 95% 的乙醇。按果胶：乙醇=1：1.3（体积比）的量加入，使混合液中酒精浓度达 50%—60%（可用酒精计测量），然后静置 10 分钟，让果胶沉淀完全。用 100 目尼龙布滤取果胶，榨干、搓碎。再于小烧杯内用 10 毫升 95% 的酒精使果胶沉淀物脱水。洗涤一次，于尼龙布上榨干待用。酒精废液回收。

5. 干燥

称取一半产品在 105℃ 下烘干，计算产率，观察产品的外观质量。

6. 果胶的检验

一般果胶结构为粒状，不结块能自由流动。颗粒在 0.25 毫米孔筛下不允许通过 1%。色泽为轻度奶油色或轻度黄褐色。无味。一般水分不超过 10%，灰分不超过 7%。溶解度是在 70℃ 25 份水中能完全溶解和运动。在 4% 水溶液中 pH2.7—3.2。果胶的胶凝度等级为 150±5。酯化度在 50%—75% 之间。低酯果胶酰胺取代不低于 40%，高酯果胶半乳糖醛酸低于 35%。三氧化二砷不超过 3×10^{-6} 、重金属不超过 5×10^{-6} 。细菌总数不超过 100 个/克样品，酵母和霉菌不超过 10 个/克样品，大肠杆菌为阴性。

果胶在实际使用时，其胶凝度是粉状果胶质量的重要指标。胶凝度表示果胶产品在一标准凝胶中所能胶凝糖的数量，也称为加糖率。胶凝度也指一份果胶能与多少份砂糖制成具有一定强度和质量的果冻的能力。例如，1 克果胶具有能与 150 克砂糖制成果冻的能力，则这种果胶称为 150 度的果胶。而果胶的胶凝度又取决于半乳糖醛酸链的长短和甲氧基的含量多少。所以本实验只测定其中高酯果胶的酯化度。

准确称取 0.5 克高酯果胶于烧杯中，加入一定量的由 5 毫升浓盐酸与 100 毫升 60% 异丙醇混合配成的混合试剂，搅拌 10 分钟，移入砂芯漏斗中，用 6 份 15 毫升的混合试剂冲洗，再以 60% 异丙醇冲洗样品至滤液不含氯化物为止。最后用 20 毫升 60% 异丙醇洗涤，移入 105℃ 烘箱中干燥 1 小时，冷却后称重。

称取十分之一经冷却干燥的样品，移入 250 毫升锥形瓶中，用 2 毫升酒精润湿，加入 100 毫升不含二氧化碳的水，用瓶塞塞紧，不断地转动，使样品全部溶解。加入 5 滴

1%的酚酞，用0.1摩尔/升氢氧化钠标准溶液进行滴定，记录所消耗的氢氧化钠的毫升数(V_1)，即为原始滴定度。继续加入20毫升0.5摩尔/升的氢氧化钠溶液，加塞后强烈振摇15分钟，加入20毫升0.5摩尔/升盐酸溶液，振摇至粉红色消失为止。然后加入3滴1%酚酞，用0.1摩尔/升氢氧化钠溶液滴定至微红色，记录所消耗的氢氧化钠毫升数(V_2)，即为皂化滴定度。

$$\text{高酯果胶的酯化度 (\%)} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \times 100$$

0.5克未经洗涤的原始高酯果胶样品的半乳糖酸($C_5H_9O_5COOH$)的含量(毫克) = $(V_1 + V_2) \times 19.41$ 。

7. 果胶的凝胶试验——柠檬酸果酱的制备

高酯化度的果胶在含糖60%—65%，pH2.0—3.5，含果胶0.3%—0.7%的水溶液中会形成凝胶。由于这种凝胶能释放一种非常好的香味，而且是热不可逆的，所以常用于制作面包果酱和蜜饯。低酯化度的果胶则具有热可逆性，形成的凝胶的流变学性能与高酯化度的不同，所以常用于制果子冻。本实验制备果酱。

(1) 配方

冻水果35%，白糖45%，8%葡萄糖糖浆20%，快凝固果胶0.3%，水(60—80℃)9%，50%柠檬酸溶液0.4%。

在没有果子冻、葡萄糖浆的情况下，也可用下面的简易配方：

白糖：20克，水：10毫升，果胶：适量，柠檬酸：0.1克，柠檬酸钠：比0.1克略少。

(2) 配制步骤

将柠檬酸和柠檬酸钠溶于10毫升水中，将适量果胶拌入1—2倍白糖中，然后倒入柠檬酸、柠檬酸钠溶液中，不断搅拌，加热至沸(注意切勿使果胶结块)。白糖完全溶化后，继续煮沸20分钟，冷却后即成果酱。

五、思考题

1. 什么是果胶的甲氧基化度？它与果胶的性质、用途有何关系？
2. 提取果胶前原材料为何要预处理？
3. 酸法萃取时，温度、时间、pH值的控制为什么十分重要？

参考文献

- [1] 华侨大学化工系等编，食品胶和工业胶手册，福建人民出版社，1987。
- [2] 梅家骏，食品科学，51，39(1986)。
- [3] 石柱凤等，食品工业科技，5，41(1989)。
- [4] 黄德丰等，化工小商品生产法，第三集，下，137，湖南科学技术出版社，1989。
- [5] 黄伟坤等，食品检验与分析，轻工业出版社，1989。
- [6] Contreas Lopez, A, Lianza C, et al., Res. Ind., 35, 207(1990)。

实验三 抗氧化剂 BHT 的制备

一、目的要求

1. 掌握食品抗氧化剂的作用原理；
2. 掌握 BHT 合成的原理和实验中所用到的实验技术。

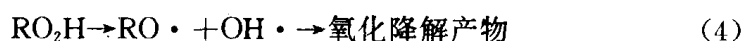
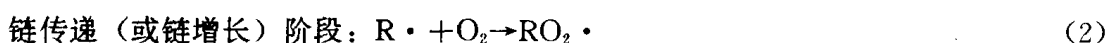
二、基本原理

食品加工、运输和贮存期间，为了防止物理、化学作用、酶及微生物等所引起的食品色、香、味异常，营养成分被破坏损失，甚至腐败变质，常常需要使用食品保护剂，包括防腐剂、抗氧化剂、保色剂、保香剂、涂膜剂等。

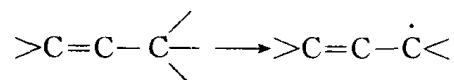
空气中的氧会引起某些食品变质。如油脂变膻，是组成油脂的不饱和脂肪酸被氧化所致。氧化还会使水果和蔬菜失去维生素 C，产生褐色，或破坏其他维生素。有些食品加工后，与空气接触面增大，更易被氧化。为了防止食品的氧化，可以加入少量允许使用的抗氧化剂。

抗氧化剂是一些能阻止自动氧化反应过程的化合物。自动氧化会在有机物中引入氧，从而引起食物、橡胶和许多其他物质发生氧化降解。

自动氧化的主要反应包括自由基反应、链反应，主要步骤如反应式 (1) — (4) 所示：



在这个过程中重要的中间体是过氧基 $\text{RO}_2 \cdot$ 和氢过氧化物 RO_2H 。反应 (4) 中的氢过氧化物分解为反应 (1) 提供了更多的自由基，并会产生多种最终产物。在某些有机溶剂如醚类中，氢过氧化物会积聚起来成为有害的污染。一些不饱和的食用油脂，在脂肪链中含有双键，对自动氧化很敏感，因为它们会形成相对稳定的烯丙基：



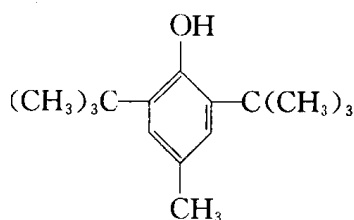
这些自动氧化会引起食物失鲜和变质，但在有些情况下，这些反应又是人们所需求的过程。例如亚麻仁油和桐油的固化常用于油漆和印刷油墨。

为了减弱自动氧化反应，人们研制了抗氧剂来捕获反应 (2) 中链传递阶段产生的过氧基。抗氧剂分子可以破坏这个链反应，否则链的传递会生成许多氢过氧化物。最有效的抗氧剂是带有对位取代基，同时在邻位带有一个或两个大体积的烃基的酚。它们可以和自由基反应生成稳定的最终产物。

2-叔丁基-4-甲氧基苯酚和 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚是两种无毒的酚，可以用作食品添加剂。当它们被作为抗氧剂使用时，分别叫做 BHA 和 BHT，它们的俗名分别叫丁基

羟基茴香醚和二丁基羟基甲苯。

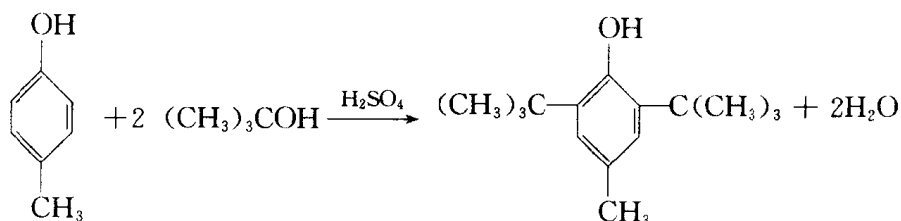
本实验合成 BHT，其结构和性质如下：



分子量 220.36，为白色结晶粉末，无臭无味，熔点 69.5—71.5℃，对热及光稳定。易溶于乙醇、乙醚、石油醚及油脂，不溶于水及丙二醇。产品要求含 $C_{15}H_{24}O$ 不低于 99.0%，含水量不超过 0.2%，灼烧残渣不超过 20×10^{-6} ，含砷不超过 3×10^{-6} ，重金属（以铅计）不超过 10×10^{-6} 。取 1 克溶于 10 毫升乙醇中应为无色透明的液体。

合成 BHT 时，需将烷基导入芳环，这是一种常见的重要而有用的反应。它可以采取几种方法，都是亲电子碳对环的进攻。反应的试剂和条件的选取则取决于烷基的类型和芳环的反应活性。付-克 (Friedel-Crafts) 反应是最早使用的方法之一，要使用氯代烃和无水氯化铝。另一种重要的方法是用正碳离子为亲电试剂，正碳离子可由醇或烯烃来产生。

本实验用具有高活性环的对甲酚与叔丁醇、硫酸发生烷基取代反应，制备 BHT。



在工业生产中，则使用异丁烯和三氟化硼来实现烷基化。

本实验中，要严格控制反应条件和反应物的摩尔比，否则副产物会干扰 BHT 的分离。例如把硫酸的浓度由 96% 降到 75%，很可能单取代的 2-叔丁基对甲酚会成为主产物。高的酸强度和过量的叔丁醇有利于二取代产物的生成，但过量的醇又会导致脱水反应，产生二异丁烯，使产物变得更加复杂。

三、主要试剂、仪器

叔丁醇 ($d = 0.79$)，对甲苯酚，冰醋酸，浓硫酸，乙醚，无水硫酸钠，甲醇，亚麻仁油，丙酮。

50 毫升锥形瓶，磁力搅拌器，减压蒸馏装置，分液漏斗，显微熔点测定仪，150 毫升烧杯。

四、实验步骤

1. BHT 的制备

安全注意：在本实验中，对甲苯酚和浓硫酸，特别是后者，会灼伤皮肤，万一泼在手上，应立即用肥皂水和清水彻底冲洗干净。

在一个干燥的 50 毫升锥形瓶中放入 2.16 克对甲苯酚，1 毫升冰醋酸和 5.6 毫升叔

丁醇（该醇熔点为 26℃，量取前应先加热到 30—35℃，并且量具也应微热，以免凝固）。当对甲酚溶解后，把锥形瓶放到冰水浴中冷却，并置于磁力搅拌器上。边搅拌边滴加 5 毫升浓硫酸。如果溶液产生粉红色，就停止加入浓硫酸，直到颜色消失后再加，颜色要保持浅黄。酸加完后，继续在冰水浴中搅拌 20 分钟。记录发生的变化。

取出锥形瓶，加入几片冰，然后加水充满锥形瓶。将混合物倒入分液漏斗中，用 30 毫升乙醚冲洗锥形瓶，并把这些乙醚溶液倒入分液漏斗中，用力振摇 1—2 分钟。待溶液分层后，除去下层的水层，分别用 10 毫升水和 10 毫升浓度为 0.5 摩尔/升的 KOH 溶液洗涤留下的乙醚。用无水 Na_2SO_4 干燥乙醚溶液，用棉花塞滤除 Na_2SO_4 后，蒸发除去乙醚至体积大约剩 10 毫升，转移到圆底烧瓶中，用少量乙醚冲洗锥形瓶，倒入烧瓶中，尽可能完全蒸去乙醚后，减压蒸馏除去二异丁烯（b. p. 101—105℃）。蒸出的二异丁烯会在冷凝管上冷凝为液体，可用纸擦去。

冷却剩余的液体到室温，刮擦容器壁，使结晶析出，并用冰-盐水浴冷却，使结晶完全。收集晶体于布氏漏斗中的滤纸上，尽可能地将其中的油状母液压出后，称量粗产品重量。

每克粗产品约加 2 毫升甲醇进行重结晶，收集产生的晶体，称重并测定其熔点。若熔点低，则再用甲醇进行重结晶，测定最后产品的回收率和熔点。

2. 含量测定

BHT 的测定可用气相色谱法、分光光度法等。分光光度法中，可利用 BHT 与 α, α' -联吡啶-三氯化铁生成的桔红色络合物在 520 纳米处有吸收峰来测定，也可利用 BHT 在 277—283 纳米处有吸收峰，直接用紫外分光光度法进行测定。本实验用紫外分光光度法。

(1) 标准曲线的绘制

将每毫升含 1 毫克 BHT 的标准溶液用无水乙醇稀释成每毫升含 10 微克的 BHT 标准工作溶液。分别吸取标准工作液 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 毫升于 10 毫升的棕色容量瓶中用乙醇稀至刻度，摇匀，于紫外分光光度计 280 纳米处测定光密度，绘制标准曲线。

(2) 样品测定

准确称取实验制得的产品 0.01 克，加入少量乙醇溶解后，在 100 毫升棕色容量瓶中，用无水乙醇定容到 100 毫升。吸取此溶液 1 毫升再稀释到 100 毫升，摇匀，于紫外分光光度计 280 纳米处测定光密度，并从标准曲线上查得相应 BHT 的浓度，并计算产品中 BHT 的百分含量。

说明：

(1) BHT 遇光分解，在测定中要在避光的条件下进行。

(2) 食用油脂中的 BHT 用水蒸气蒸馏法将它分离出来，溶解于乙醇中，也可用此法测定其中 BHT 的含量。其他食品测定时，测定方法也相同，只是从食品中提取出来的方法不同。

3. 抗氧化剂特性实验

评价抗氧化剂效率的一个快速而直接的方法是利用亚麻仁油的干燥性。由于亚麻仁