

## 实验一八五 配合物的光谱化学序列的测定

### 一、实验目的

1、通过测定若干个铬配合物的吸收光谱，计算晶体场分裂能；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、通过实验进一步掌握光谱化学序列及其应用。

### 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简并的 d 轨道发生分裂。配体的对称性不同，d 轨道的分裂形式和分裂轨道间的能级差也不同。如图 185-1 所示：

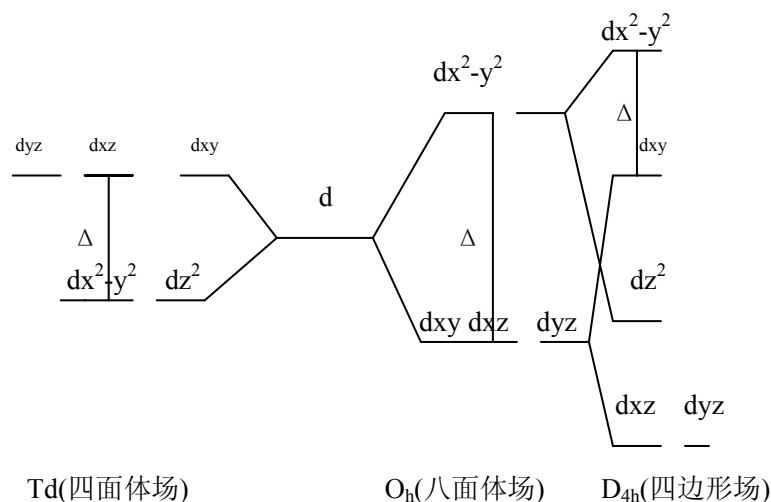


图 185-1 d 轨道在不同配体场中的分裂

电子在分裂后的 d 轨道间的跃迁称为 d-d 跃迁。这种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。

图 185-1 中所示  $\Delta$  为两个不同能级 d 轨道之间的能量差，称为分裂能。 $\Delta$  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， $\Delta$  值随配体场强度的增强而增大。按照  $\Delta$  值相对大小排列的配位体顺序称为“光谱化学序列”，它反映了配体所产生的配位场强度的相对大小。分裂能  $\Delta$  可以通过测定配合物的吸收光谱来求得。

过渡金属配合物的吸收光谱通常包括 d-d 跃迁，电荷迁移和配体内电子迁移等三种类型的吸收带，其中最重要的是 d-d 跃迁吸收带。研究配合物的吸收光谱必须同时考虑电子间的

排斥作用和配位场的作用。根据研究离子的电子光谱的弱场方法，首先考虑d电子间相互作用引起的能级改变，获得d<sup>n</sup>组态的光谱项。然后考虑各光谱项在配位场中的分裂情况。

以各光谱项在配位场中分裂后的能级能量对分裂能Δ作图，就可得到d<sup>n</sup>组态的奥格尔(Orgel)能级图。各电子组态的奥格尔能级图可通过量子力学计算得到。图 185-2 是Cr<sup>3+</sup>(d<sup>3</sup>)离子在八面体场(O<sub>h</sub>)中的简化奥格尔能级图。

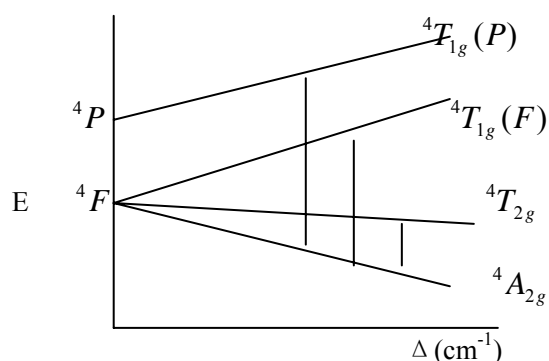


图 185-2 Cr<sup>3+</sup> 离子在八面体场中的简化奥格尔能级图

图中纵坐标表示光谱项能量，<sup>4</sup>F 是Cr<sup>3+</sup>的基态光谱项，<sup>4</sup>P 是与基态光谱项具有相同多重态的激发态光谱项。由图 185-2 中可知Cr<sup>3+</sup>配离子的d-d跃迁光谱有三条：

$$\nu_1(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}); \nu_2(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)); \nu_3(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P))$$

故Cr<sup>3+</sup>配离子在可见光区的电子吸收光谱图中有三个吸收峰。但是某些配合物溶液中只出现两个（或一个）明显的吸收峰，这是由于荷移光谱的干扰。

根据配位场理论推算，d<sup>3</sup>电子组态在O<sub>h</sub>场中的第一跃迁能 即为分裂能 Δ<sub>o</sub>，此值可以从吸收光谱图中最大波长的吸收峰位置求得，即

$$\Delta_o = \frac{1}{\lambda_{\max}} \times 10^7 (cm^{-1})$$

求算O<sub>h</sub>场中某些混配体的Δ<sub>o</sub>值时，可使用“平均环境经验规则”，即(MA<sub>n</sub>B<sub>6-n</sub>)混配配合物的Δ<sub>o</sub>值与单配配合物[MA<sub>6</sub>]和[MB<sub>6</sub>]的Δ<sub>o</sub>有以下关系：

$$6\Delta_o [MA_n B_{6-n}] = n\Delta_o [MA_6] + (6-n)\Delta_o [MB_6]$$



## 四、实验步骤

### 1、配合物的合成

#### (1) $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 的合成

称取 6.5 g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 15mL 甲醇中，再加入 0.5 g 锌粒，把此混合物转入 100mL 两颈烧瓶中并装上回流冷凝管，在水浴中回流，同时缓慢地加入 10mL 无水乙二胺，加完后继续回流 1h。冷却过滤并用甲醇溶液洗涤黄色沉淀，最后用 10mL 乙醚洗涤，风干，产品称重后储藏于棕色瓶中。

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

在 80mL 水中溶解 3 g 草酸钾和 7 g 草酸，另用 20mL 水溶解 2.5 g 重铬酸钾，将此重铬酸钾溶液慢慢加入草酸溶液，并不断搅拌，待反应结束后将溶液加热蒸发，当溶液量减少近一半时，转移到蒸发皿中继续加热至接近干涸。冷却后过滤并用丙酮洗涤，得深绿色晶体，在  $110^\circ\text{C}$  下干燥、称重。

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

在 100mL 水中溶解 6 g 硫氰酸钾和 5 g 硫酸铬钾，加热溶液至近沸约 1 h，然后注入 20mL 乙醇，稍冷却即有硫酸钾晶体析出，过滤，滤液进一步蒸发浓缩至有少量暗红色晶体开始析出后，冷却过滤并在乙醇中重结晶提纯，得紫红色晶体，产品在空气中干燥，称重保存。

#### (4) $[\text{Cr-EDTA}]^-$ 的合成

称取 0.5 g EDTA溶于 50mL 水中，加热使其完全溶解，调节溶液的 pH 为 3~5，然后加入 0.5 g 三氯化铬，稍加热即可得到紫色的  $[\text{Cr-EDTA}]^-$  配合物溶液。

### 2、配合物电子光谱的测定

称取一定量的各种铬(III)配合物，分别溶于蒸馏水或苯中，并在 50mL 容量瓶中稀释至一定浓度(见表 1)。然后，在 400~650nm 波长范围内用 1cm 比色皿，以溶剂作参比，每隔 10nm 测定一次吸光度值，在接近吸收峰处多测定几个点。

3、画出各种铬配合物的吸收光谱曲线，计算不同配体的  $\Delta$  值，最后排出铬配合物配体的光谱化学序列。

表 185-1 铬(III)配合物光谱测定的适宜浓度

编号	配合物名称	适宜浓度 (mol·L <sup>-1</sup> )	备注
1	[Cr(en) <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub>	0.014	自制产品
2	K <sub>3</sub> [Cr(NCS) <sub>6</sub> ]·4H <sub>2</sub> O	0.018	自制产品
3	K <sub>3</sub> [Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	0.023	自制产品
4	K[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.035	用硫酸铬钾晶体现配现用
5	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O	0.030	用市售CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O晶体现配现用
6	[Cr-EDTA] <sup>-</sup>	0.007	
7	Cr(acac) <sub>3</sub>	2×10 <sup>-3</sup>	用苯配制

### 思考题

- 1、如何解释配体场强度对分裂能 $\Delta$ 的影响?
- 2、在测定配合物电子光谱时所配溶液的浓度是否需要准确配制?为什么?
- 3、已知[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>在光谱中最大吸收的位置,你能推测[Cr(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>的吸收带的位置吗?

### 参考文献

- [1] 河南大学等校编, 配位化学, 郑州: 河南大学出版社, 1989.
- [2] 钟山、朱绮琴主编, 高等无机化学实验, 上海: 华东师范大学出版社, 1994.

(本实验由生命化学研究室提供)

## 实验一八六 二茂铁及其衍生物的合成、分离和鉴定

### 一、实验目的

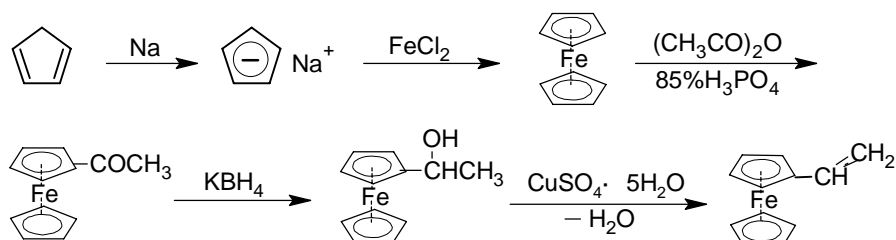
了解和掌握金属有机化合物的合成鉴定及应用。

## 二、实验原理

茂金属是一类具有夹心面包结构的络合物，它们是一类很有用的化合物，如茂金属的环戊二烯环完全类似于芳香环，能发生各种取代反应。自从 1951 年 Kealy 和 Pausen 合成二茂铁以来，该类化合物的化学有了很大的发展。

铁族的电子结构特别适合生成这类络合物，因此二茂铁、二茂钆、二茂铈都能得到，其中以二茂铁为最稳定。此外，钛、钒、铬、锰、钴、镍、锆和铪等也可嵌在两个环戊二烯中间而生成茂金属化合物。

乙烯基二茂铁的合成路线如下：



## 三. 仪器和试剂

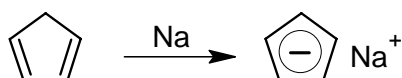
仪器 付里叶红外光谱仪，核磁共振波谱仪

试剂 金属钠，环戊二烯，四氢呋喃，二甲苯，无水三氯化铁，铁粉<sup>(1)</sup>，四氢呋喃<sup>(2)</sup>，石油醚，环己烷，二茂铁，乙酸酐，磷酸，碳酸钠饱和水溶液，乙酰二茂铁，硼氢化钾，乙醇，丙酮，

## 四、实验内容

### (一) 环戊二烯基钠的合成

反应式



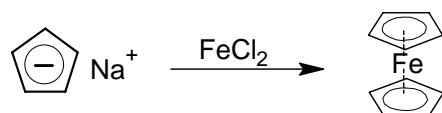
往装有搅拌器、回流冷凝管（上接氯化钙干燥管和二甲苯鼓泡器）和恒压

滴液漏斗（上接氮气入口）的 50 mL 三颈瓶中加入 20mL 用钠干燥过的二甲苯和 1.15 g (0.05 mol) 金属钠，用氮气饱和反应系统。加热回流使钠块熔胀后开动搅拌，迅速将钠打成很细的钠砂。停止加热，待不回流时停止搅拌，静置。用针筒抽去上层二甲苯，然后用四氢呋喃洗涤一次，再加入 20 mL 四氢呋喃。

将上述反应瓶用冰浴冷却后，开动搅拌，在氮气流下，取 4.2 mL (0.05 mol) 环戊二烯<sup>(3)</sup>置于滴液漏斗中，于 10 min 内滴入反应瓶中，在冷却下继续搅拌 2-3 h。反应结束后还余很少量的钠未反应，可不需分离，直接用于下一步反应。

## (二) 二茂铁的合成

反应式



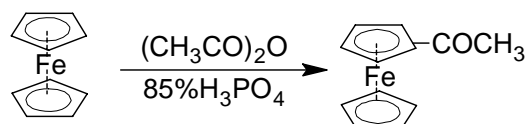
在氮气保护下，往装有搅拌器、回流冷凝管的 25 mL 三颈瓶中加入 10 mL 精制的四氢呋喃。开动搅拌，依次加入 2.71 g (16.6 mmol) 无水二氯化铁和 0.47g (8.4 mmol) 铁粉，回流搅拌 4.5 h，得到含有灰色粉末的棕色悬浮液。

在氮气流下，将二氯化铁的溶液加入装有环戊二烯基钠的三颈瓶中。在稍低于回流温度下加热 1.25 h。蒸除溶剂后，将粗产物用沸腾的石油醚 (40-60°C) 萃取 3-4 次。合并萃取液，蒸馏除石油醚后，将固体用环己烷重结晶<sup>(4)</sup>或减压升华。风干、称重、计算产率。（得二茂铁约 3.1-3.4g，熔点 172-174°C）

测定产物的 IR 谱，表征其结构。

## (三) 乙酰基二茂铁的合成

反应式



往 25 mL 锥形瓶中加入 1.86 g 二茂铁和 12 mL 乙酸酐，温热溶解后滴入 1.2 mL 85%磷酸。加完后在瓶口装上CaCl<sub>2</sub>干燥管，置于沸水浴上加热 8-10 min，并不断地摇动。另于 100 mL 烧杯中放置 24 g 冰，将上述反应混合物倾入烧杯中，小心地

用碳酸钠饱和水溶液中和到无气泡产生为止。烧杯在冰浴中冷却 30min，过滤，用水洗至中性，抽干，红外灯下烘干，得橙黄色固体。该产品中除乙酰基二茂铁外还含有未反应的其他杂质，需进一步分离提纯。

测定产物的 IR 谱，表征其结构。

#### (四) 快速层析法 (Flash Chromatography) 提纯乙酰基二茂铁

a) 装柱：在层析柱中依次装上棉花、干净的海砂（约 0.5-1cm）、粗硅胶H（100-200 目，0.5-1cm）、薄板层析用的硅胶H（约 20cm），敲紧或在出口处抽真空吸紧，上面再依次加粗硅胶H（0.5-1cm）、干净海砂（约 0.5-1cm），然后加入石油醚溶剂。玻璃磨口连接处用橡皮圈扣紧，在出口处用橡皮管连接三通活塞。三通活塞另一头连钢瓶，另一头放空。压力一般控制在  $0.4-0.7\text{kg/cm}^2$ （此压力下橡皮管接头不会脱落）。加压赶走硅胶内的气泡，溶剂压至硅胶层顶面，此时硅胶层高为 18cm。

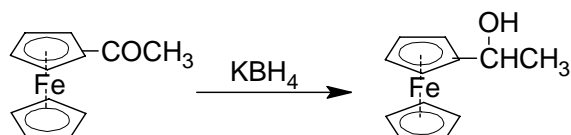
b) 加样：用尽量少的乙醚溶解乙酰基二茂铁粗产品，然后用吸管沿玻壁加至柱中，加压压入硅胶层。

c) 洗脱：在尽可能无湍流的情况下，开始用石油醚洗脱，出来的是未反应的二茂铁，待二茂铁洗脱完毕，再用乙醚/石油醚 ( $v/v = 1:3$ ) 混合溶剂淋洗并收集洗脱液。控制压力来调节洗脱的速度，一般压力不超过  $0.7\text{kg/cm}^2$ 。

d) 用减压蒸馏法分别蒸干收集到的两份溶液，称量。计算乙酰基二茂铁的产率和二茂铁的回收率。（蒸馏得到的纯溶剂可再利用）。

#### (五) 羟乙基二茂铁的合成

反应式



于 100 mL 锥形瓶中加入 0.68 g 乙酰基二茂铁和 20 mL 95%乙醇，电磁搅拌片刻。搅拌下很快加入 2.2 g 硼氢化钾的 15 mL 水溶液，维持内温 35-40℃，搅拌 3 h。稍冷后过滤，滤液在冷却搅拌下加入 50 mL 丙酮。抽滤除去溶剂，得黄



色固体。用快速层析纯化，得 0.5 g 羟乙基二茂铁，熔点 75–76°C。

## 五、思考题

1. 使用四氢呋喃时为什么要精制？
2. 用硼氢化钾还原乙酰二茂铁时，若温度过高会导致什么结果？
3. 实验中使用五水合硫酸铜的目的是什么？
4. 试分析乙烯基二茂铁的<sup>1</sup>H NMR谱图中各吸收峰的归属。

## 六、附注

1. 铁粉的质量对二茂铁的产率影响很大，应使用 300 目的还原铁粉，如果使用 40 目的铁粉则二茂铁产率降至 33%。
2. 四氢呋喃的精制：在固体氢氧化钾存在下回流，然后用氢化铝锂处理后，分馏得纯品。
3. 环戊二烯是通过其二聚体的解聚制得。
4. 也可用己烷、苯、甲醇或戊烷重结晶。

## 参考文献

- [1] 项斯芬编著. 无机化学新兴领域. 北京: 北京大学出版社, 1988
- [2] 钟山, 朱绮琴主编. 高等无机化学实验. 上海: 华东师范大学出版社. 1994
- [3] Sadtler Research Laboratories. Standard Infrared Grating spectra.

(本实验由有机化学研究室提供)

## 实验一八七 镍-大环配合物合成和表征

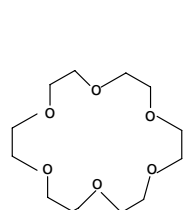
## 一、实验目的

- 1、通过 $[\text{Ni}(\text{14})_4, 11\text{-二烯-N}_4]\text{I}_2$ 的制备，了解大环配合物的合成和特性及血红素类蛋白质活性中心的结构模拟方法
- 2、自行设计实验方案测定 $[\text{Ni}(\text{14})_4, 11\text{-二烯-N}_4]\text{I}_2$ 的某些性质，了解大环配合物的表征方法。

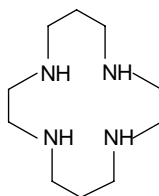
## 二、实验原理

大环化学（包括大环配体和大环配合物）是目前最活泼的研究领域之一。大环配合物存在于生物体内，如大环配体卟啉和咕啉的配合物广泛存在于金属蛋白质和金属酶中；人体血液中具有载氧能力的血红素，在绿色植物中起光合作用的叶绿素等也是大环配合物。

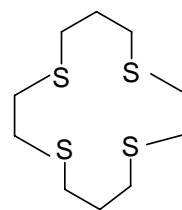
由于生物体内大环金属配合物的分子结构复杂、分子量特别大，为研究这些大环配合物在生物体内的作用机制，需要合成模型化合物。从七十年代初，已合成和研究了大量能与阳离子、阴离子键合的大环配体，这类合成大环金属配合物类似于生物体内所发现的大环金属配合物。合成的大环模型主要有：含氧给予原子大环化合物（聚醚或冠醚），含氮给予原子大环化合物（聚胺），含硫给予原子大环化合物（聚硫代醚）以及含混合原子大环化合物（氮-氧、硫-氧、硫-氮、氮-硫-氧等）见下图：



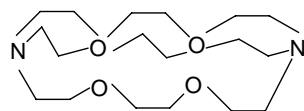
氧给予原子



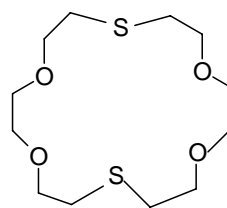
氮给予原子



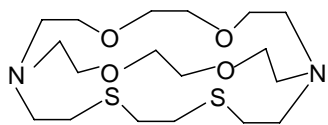
硫给予原子



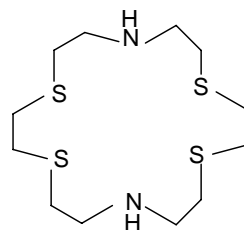
氮-氧给予原子



硫-氧给予原子



硫-氧给予原子

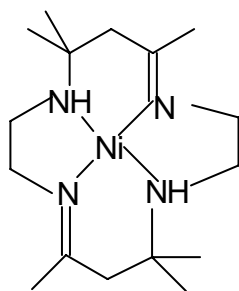


氮-硫-氧给予原子

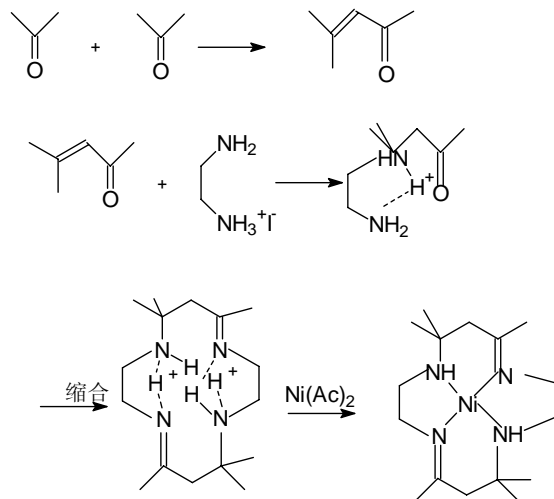
实验表明它们具有与多种阳离子或阴离子显著的成键能力。特别有趣的是冠醚对碱金属和碱土金属显示出强烈的亲合性和与其中某些离子键合的选择性，可以作为生物体系中活性离子输送现象研究的载体分子的模型化合物；而聚胺则可以作为模拟更复杂生物大环体系的模型。

大环金属离子配合物基本上可用两种方法来制备：第一种方法为先合成大环配体，再与金属离子反应形成最终产物，如金属冠醚化合物、金属离子载体化合物以及金属卟啉化合物等。第二种方法为采用模板化学反应来制备所需要的化合物，如金属酞菁、金属链结及互锁环化合物等。采用第一种方法合成的大环配合物为纯物质，不需要进行过多的分离操作。因此本实验采用第一种方法来制备大环配合物。

本实验合成镍的大环配合物—5, 7, 7, 12, 14, 14, -六甲基-1, 4, 8, 11-四氮环 14-4, 11-二烯合镍碘化物，简称为[Ni(14)4,11-二烯-N]I<sub>2</sub>，其结构为：

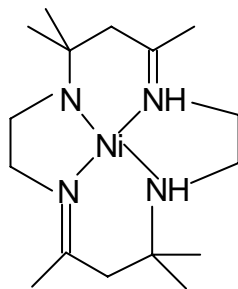


该配合物的合成十分复杂，基本上涉及三步：首先，在酸性条件下丙酮自缩合成异亚丙基丙酮；其次，乙二胺与  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和酮起Michael加成产生取代  $\beta$ -氨基酮，然后通过酸(H<sup>+</sup>)中止与乙二胺上第二个氨基反应；第三步是胺基与另一分子酮基起希夫碱缩合形成大环配体，然后此大环配体与镍离子反应形成大环金属配合物。其反应过程如下：



镍配合物的形成是因为弱酸共轭碱的醋酸根离子能使大环配体去质子化，形成金属配合物。由于醋酸根离子配位能力弱于碘离子，因此形成的最后产物是 $[\text{Ni}(\text{14})\text{4,11-二烯-N}]\text{I}_2$ 。

$[\text{Ni}(\text{14})\text{4,11-二烯-N}]^{2+}$  (Cis (14) -二烯) 是以上大环配合物的异构体，形成(Cis(14)-二烯)大环配合物是“金属离子模板”反应的例子，仅在金属离子存在时才形成该大环化合物。



### 三、仪器和试剂

仪器 搅拌器，干燥器，三颈烧瓶（100mL），冷凝管（15cm），烧杯(250mL),量筒（50mL），

试剂 乙二胺，丙酮，氢碘酸，甲醇，乙醇，水合醋酸镍（均为分析纯）

### 四、实验步骤

#### 1、大环配体 $[\text{Ni}(\text{14})\text{4,11-二烯-N}] \cdot 2\text{HI}$ 的合成

在 250mL 烧杯中，注入 10mL 无水乙醇，再加入 13.2mL（约为 0.2mol）的无水乙二胺，把烧杯放在水浴中冷却，慢慢滴加 36mL(为 0.2mol)的 47%氢碘酸（加入氢碘酸时有大量的热放出，必须缓慢操作），然后再加入 30mL 丙酮（需过量 0.4mol）。烧杯在冰浴中进一步冷

却至有白色晶体析出。由于晶体析出较慢，在冰浴中需放置 2-3 h 或更长时间才能使晶体析出较完全，抽气过滤得白色针状晶体，此晶体在真空干燥器中干燥 0.5h 后，称重，并计算产率。

## 2、大环配合物[Ni(14)4,11-二烯-N]I<sub>2</sub>的合成

在装有回流冷凝管、搅拌器的 100mL 三颈瓶中，注入 40mL 甲醇及与配体等摩尔数的醋酸镍，慢慢加热并搅拌使醋酸镍溶解，再加入上面合成的大环配体。在搅拌下，加热回流 1h，然后趁热过滤，将滤液在水浴上浓缩到晶体析出为止。再将浓缩液放在冰浴中冷却 1 h 或更长时间，过滤溶液得亮黄色的晶体，即 Ni-大环配合物。在乙醇中重结晶提纯产品，将亮黄色晶体放在干燥器中干燥，称重，计算产率。

## 3、大环配合物[Ni(14)4,11-二烯-N]I<sub>2</sub>的理化特性的测定

- (1) 采用元素分析，确定大环配合物中镍和碘的百分含量。
- (2) 通过电导率的测定，确定大环配合物离子数目和大致结构。
- (3) 测定大环配体和大环配合物的红外光谱，并与文献中的谱图对照来确证该大环配合物分子结构。并通过比较上述两张 IR 谱图，提取并获得大环配体与镍的配位信息。
- (4) 测定大环配合物的电子光谱，确定该配合物最合适的构型。
- (5) 测定大环配合物的核磁共振谱，标出其各个质子的谱峰。
- (6) 测定大环配合物磁化率，确定该配合物是否具有磁性。

以上的测定方法，根据具体情况可以选做部分内容，也可选择其他方法来测定大环配合物的有关特性。

## 思考题

- 1、从大环配体和配合物的红外光谱图，如何说明大环配体与镍离子形成了配合物？
- 2、为何从配合物的电子光谱能判断它的构型？

## 参考文献

- [1] 钟山, 周井炎主编. 生物无机化学实验. 华中理工大学出版社, 1993 年
- [2] Merrell P H, Urbach F L and Arnold M, Synthesis and Characterization of a Macrocyclic Nickel Complex, J.Chem.Educ., 1977,54 :580-582

(本实验由无机化学研究室提供)

## 实验一八八 酞菁铁的合成、分离和鉴定

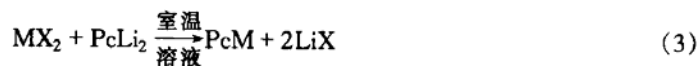
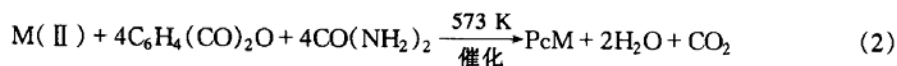
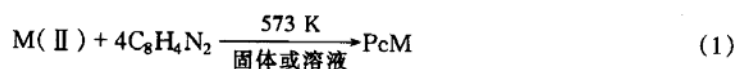
### 一、实验目的

1. 通过合成酞菁铁，掌握化合物制备中的无氧操作技术和酞菁类化合物的真空升华纯化技术。
2. 了解酞菁类化合物的一些基本性质及应用前景。

### 二、实验原理

酞菁类化合物廉价易得、低毒、稳定性好，在紫外-可见光谱区域有广泛的光谱响应，因而在光化学、电变色、光催化、光导电、有机电致发光器件等方面有广阔的应用前景。

制备金属酞菁化合物的方法较多，最常见的有三种：



其中 Pc 为酞菁，M 为金属离子，X 为卤素。

本实验采用  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、苯酐和尿素为原料，以钼酸铵、氯化铵为催化剂，按反应 (3) 合成酞菁铁。

### 三、仪器与试剂

仪器 二颈烧瓶，电热套，元素分析仪，紫外—可见分光光度计，付里叶红外分光光度计，真空纯化装置

试剂  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，尿素，邻苯二甲酸酐，钼酸铵，氯化铵，氢氧化钠，盐酸，丙酮 (A·R 或 C·P)。

### 四、实验内容

#### 1. 酞菁铁的合成

##### (1) 酞菁铁粗产品的合成

称取 5 g 尿素和 12.3 g 邻苯二甲酸酐装入 150 mL 二颈瓶中，搅拌并加热至 410 K，继续加热至 483 K，将 2.64 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，并立即加入事先混合好的 0.4 g 钼酸铵和 2.9 g 氯化铵，继续升温至 483 K，保温反应 2~2.5 h。冷却，用 5% (w/v) 的 NaOH 溶液将其溶解并转移出来，过滤，并分别用 5% 的 NaOH 溶液、5% (w/v) HCl 溶液和水洗涤数次，初产品用丙酮浸泡过夜。

粗产品用丙酮回流 2~3 h，除去其中的其他有机物。

##### (2) 酞菁铁的纯化

将粗产品转入真空纯化装置的石英管中，在  $\text{N}_2$  气氛下，于 200 Pa，753 K 左右，恒温加热 2 h，此时粗酞菁铁在真空条件因升华而纯化。

#### 2. 酞菁铁的特征

(1) 取少量的纯化的酞菁铁，用元素分析仪测定其中 C、H、N 的比例并与理论值进行比

较。

(2) 取 1 mg 的纯化的酞菁铁，加入 100 mg 的 KCl 固体，研磨均匀，并在红外灯下烘烤一定时间，除去水份，压片后在付里叶红外分光光度计上于  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$  范围内测定其红外光谱，并与其标准红外光谱比较。

(3) 以苯和二甲亚砜（重量比为 98 : 2）为溶剂，测定样品的紫外—可见吸收光谱曲线，并找出其最大吸收波长。

## 五、思考题

1. 用丙酮处理粗产品时，主要除去哪些杂质？
2. 比较酞菁和酞菁配合物（如酞菁铁）的红外光谱，分析低频区红外峰差别，并说明原因。
3. 查资料了解酞菁化合物在有机电致发光器件中的应用情况。

## 参考文献

- [1] 莫述诚等编著. 有机颜料. 北京:化学工业出版社, 1968.
- [2] Kasnga K, Tsutsui M. Coord. Chem.Rev.,1980, (32):67.
- [3] 浙江大学等主编. 综合化学实验. 北京:高等教育出版社, 2001.
- [4] Zhu L, Tang H, Harima Y, Kunugi Y, Yamashita K. Thin Solid Films,2001,396:214.

## 实验一八九 环丙烷甲酸的合成

### 一、实验目的

1. 通过环丙烷甲酸的合成了解和掌握环烷化合物的合成方法。
2. 熟悉路易斯催化反应机理

### 二、实验原理

环丙烷甲酸作为药物合成中间体，可用于合成喹诺酮类抗菌剂环丙沙星和某些杀虫剂。目前环丙烷甲酸的合成主要有下述四条路线：

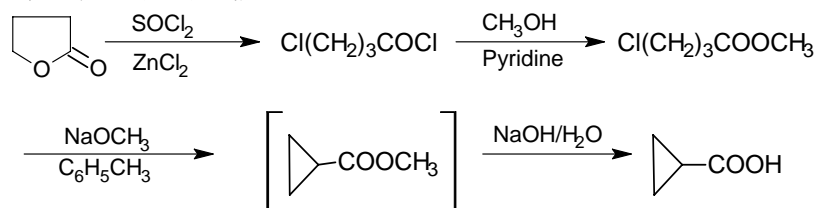
1. 1-氯-3-溴丙烷与氰化钠反应，得  $\gamma$ -氯丁腈；经氨基钠环合，得环丙基甲腈，水解得环丙烷甲酸。此法使用剧毒及易爆危险品，且收率较低。

2.  $\gamma$ -丁内酯在 2.2 Mpa 压力下，以无水氯化锌为催化剂，与浓盐酸反应，得  $\gamma$ -氯丁酸；酯化后在醇钠存在下环合得环丙烷甲酸酯；水解得环丙烷甲酸。此法需使用耐腐蚀的加压设备。

3.  $\gamma$ -丁内酯在乙醇溶液中与氯化亚砷反应，得  $\gamma$ -氯丁酸乙酯；在醇钠存在下环合，得环丙烷甲酸乙酯；水解得环丙烷甲酸。此法总收率约 40%。

4. 1,2-二溴乙烷与丙二酸二乙酯在浓碱存在下进行相转移催化反应，得 1,1-环丙烷二甲酸；脱羧得环丙烷甲酸。此法使用二溴乙烷，成本较高。

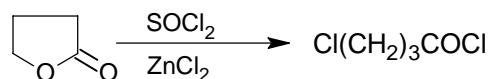
本实验采用第三条路线合成环丙烷甲酸，并进行了一些改进，提高了环丙烷甲酸的总收率。其合成路线如下：



### 三、实验内容

#### (一) 合成 4-氯丁酰氯

反应式：



实验步骤：

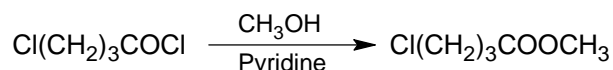
在装有搅拌器、回流冷凝管（上接氯化钙干燥管）的 50mL 三颈瓶中，加入 0.8g 无水氯化锌和 9.8mL 二氯亚砷。开动搅拌，加入 8.6g  $\gamma$ -丁内酯，反应混合物的温度迅速升至 45℃。加热至 55℃继续搅拌 12h。在此温度下，用水泵减压抽除二氯亚砷和盐酸气，再减压蒸馏，收集 69-74℃/14mmHg 的馏分，得 4-氯丁酰氯约 10g。

测定产物的 IR 谱，并与其标准 IR 谱图比较。



## (二) 合成 4-氯丁酸甲酯

反应式:



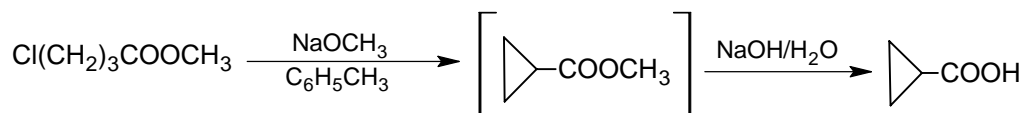
实验步骤:

在冰浴下, 往装有搅拌器、回流冷凝管(上接氯化钙干燥管)、滴液漏斗的 50mL 三颈瓶中, 加入 4.0mL 吡啶和 2.6mL 甲醇。开动搅拌, 慢慢滴入 7.0 g 4-氯丁酰氯。在室温下继续搅拌 18h。往反应混合物中加入 25mL 5.5mol·L<sup>-1</sup> 硫酸, 分出有机相。水相用乙醚(15mL×2)萃取二次。萃取液与有机相合并后用水洗, 再用无水硫酸钠干燥。蒸除乙醚后减压蒸馏, 收集 50~52°C/3mmHg 的馏分。得 4-氯丁酸甲酯约 5.0-6.0g。

测定产物的 IR 谱, 表征其结构。

## (三) 合成环丙烷甲酸

反应式:



实验步骤:

在装有搅拌器、回流冷凝管的 25mL 三颈瓶中, 加入 3mL 甲苯和 0.8 g 金属钠。开动搅拌, 分次加入 1.4mL 甲醇, 待不再有氢气逸出后, 加入 3.5 g 4-氯丁酸甲酯与 5mL 甲苯配成的溶液。回流搅拌 6h, 加入 1g 氢氧化钠和 6.5mL 水配成的溶液, 剧烈搅拌回流 5h。分出有机相, 水相用盐酸调至 pH = 2-3, 用乙酸乙酯(8.0mL×3)萃取三次, 合并有机相, 用无水硫酸钠干燥后减压蒸馏, 收集 72-78°C/12mmHg 的馏分, 得环丙烷甲酸约 1.5-2.0 g。

测定产物的 IR、<sup>1</sup>H NMR 谱, 表征其结构, 并用气相色谱检验产物的纯度。

### 思考题

1. 在什么情况下回流冷凝管上需接一根氯化钙干燥管?
2. 试分析制备环丙烷甲酸的后处理过程中, 有机相和水相的主要成分。
3. 比较 4-氯丁酰氯、4-氯丁酸甲酯、环丙烷甲酸的红外光谱图, 解释主要的吸收峰, 并分析羰基吸收峰的位移与化合物结构的关系。

### 参考文献

- [1] O.P.Goel and R.E.Seamans, *Synthesis*, 1973, 9:538-539
- [2] 陈子明, 鲍春和, 袁风燕, *中国医药工业杂志*, 1993, 24(11):21-22  
(由有机化学研究室提供)

# 实验一九零 聚吡咯导电薄膜的电化学制备、表征 及其电化学特性测试

## 一、实验目的

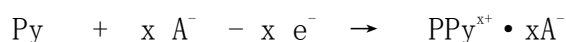
1. 了解电化学聚合的基本原理和实施方式
2. 理解聚吡咯导电膜的导电原理和电化学特性
3. 掌握电化学测试实验的基本操作

## 二、实验原理

尽管导电高分子材料的发现只有 20 余年的历史, 但已取得许多令人瞩目的成果。在导电性高分子材料中, 聚乙炔是最早被发现的。通过适当的掺杂处理, 它可具有接近铜的导电率。Heeger、MacDiarmid 和白川英树因此获得了 2000 年诺贝尔化学奖。但聚乙炔的环境稳定性一直得不到妥当解决。相对而言, 聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺的环境稳定性较好。因此, 他们的发展十分迅速, 已成为导电高分子的三大品种。

与聚噻吩类和聚苯胺类相比, 聚吡咯类不受质子条件影响, 而在水溶液和有机溶液都能呈现良好的电化学氧化还原特性。同时, 聚吡咯导电膜还具有较高的机械强度, 良好的耐热性和稳定性。因此, 聚吡咯在微电子技术中、生物/化学传感器等领域中有良好的应用前景。

利用化学和电化学方法在一定条件下可以使吡咯单体氧化而得到中性或导电的聚吡咯 (PPy)。电化学方法制膜时, 生成的聚吡咯在正极上部分氧化, 同时支持电解质的负离子嵌入链间进行“掺杂”(如下面的反应式), 因而生成的 PPy 膜具有一定的导电率。PPy 膜具有高的电化学活性和良好的稳定性。



电化学聚合吡咯导电膜可在 Pt 电极等贵金属材料, 也可在不锈钢电极上直接形成; 既可在有机溶剂中, 也可在水溶液中直接形成。电化学聚合得到的聚吡咯是不溶的韧性薄膜, 在 600°C 左右开始分解, 密度约 1.57g/cm<sup>3</sup>。

本实验, 在水溶液中利用不锈钢电极采取恒电流阳极氧化法合成聚吡咯, 支持电解质为对甲苯磺酸钠。用红外光谱和 X 衍射谱法对制备的聚吡咯薄膜进行

表征，并用循环伏安法研究其电化学特性。

### 三、仪器与试剂

仪器： 直流稳压电源，滑线变阻器，直流电流表，单槽式电解池，恒温水浴槽，AUTEST 电化学测试系统(不锈钢电极，铂电极，饱和甘汞电极)， 红外反射光谱仪，X 线衍射仪。

试剂： 吡咯单体，苯磺酸、对甲苯磺酸钠。

### 四、实验内容

#### 1. 聚吡咯导电薄膜的电化学制备

a. 工作电极的准备：依次用 400、700、800 目打磨不锈钢电极 2 支，将电极放入 1mol/L 盐酸溶液中浸泡 30 秒，取出用蒸馏水清洗后，再用无水乙醇、丙酮将电极擦洗干净备用。

b. 成膜溶液的准备：用二次蒸馏水配制吡咯(0.2 mol/L)和对甲苯磺酸钠(0.15 mol/L) 溶液，并用苯磺酸调节溶液 pH 值至 3~4。

c. 合成装置的准备：打开恒温水浴电源，设定恒温 28 °C。按照附录的图 1 安装好电极，接好实验电路。

d. 取配制好的溶液 50 mL 注入电解池，将直流稳压电源的输出电压调节为零，滑线变阻器的阻值调到最大，打开电源。调节输出电压和滑线变阻器，使电流稳定在 6 mA/cm<sup>2</sup>。通电 90 分钟后，停止通电。取出工作电极（阳极），用二次蒸馏水洗净，用冷风吹干，在室温下干燥备用。

e. 安装铂电极，在同样的电流条件下，通电 90 分钟后，取出工作电极，用二次蒸馏水洗净，浸入二次蒸馏水中备用。

#### 2. 聚吡咯导电薄膜的红外光谱及 X 线衍射分析

a. 取出干燥 20 小时以上的聚合有 PPy 的不锈钢电极，剥离 PPy 膜，测厚、称重。

b. 用 FTIR 分析仪测试电化学聚合得到的 PPy 在 500—2000cm<sup>-1</sup> 区域中的红外光谱。

- c. 用 XRD 分析仪测试电化学聚合得到的 PPy 在  $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$  范围内的 XRD 谱
3. 聚吡咯导电薄膜的电化学特性的研究
- a. 照附录图 2, 将浸泡在二次蒸馏水中的聚合有 PPy 膜的铂电极、参比电极和辅助电极装入电解池, 连接好电路。
- b. 将 100 mL 配制好的对甲苯磺酸钠 ( $0.15 \text{ mol/L}$ ) 溶液注入电解池。
- c. 打开 AUTEST 电化学测试系统 (恒电位仪和计算机) 电源, 启动 “CorrTest” 测试软件, 打开 “测试方法” 目录, 选择 “循环伏安法”。
- d. 在显示的循环伏安法的用户界面的相关窗口输入数据文件名和实验控制参数。具体参数设置如下:  
初始电位:  $-0.75 \text{ V}$ ; 峰值电位#1:  $0.75 \text{ V}$ ; 峰值电位#2:  $-0.75 \text{ V}$ ; 终止电位:  $0.75 \text{ V}$ ; 极化电位: 相对参比电极; 扫描速度:  $50 \text{ mV/秒}$ ; 循环周期: 10; 采样方式: 固定速度 ( $10/\text{秒}$ )。
- e. 记下 “开路电位” 值, 开始测试。
- f. 测试结束后, 向电解池中注入配制好的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  溶液, 使其浓度为  $0.015 \text{ mol/L}$ 。重复 (4)、(5) 的步骤, 分别测试扫描速度为  $20 \text{ mV/秒}$ 、 $50 \text{ mV/秒}$ 、 $100 \text{ mV/秒}$  (采样固定速度分别设为  $4/\text{秒}$ 、 $10/\text{秒}$ 、 $20/\text{秒}$ ) 的循环伏安曲线。

### 思考题

1. 计算电化学聚合的库仑产率 ( $\text{g/C}$ )。
2. 分析 PPy 膜的 FTIR 和 XRD 谱图并与附录中的参考值进行比较。
3. 确定聚吡咯膜在对甲苯磺酸钠溶液中的氧化还原电位和聚吡咯膜电极上  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  的氧化还原电位。
4. 确定阴极还原和阳极氧化的峰值电位及其电流与电位扫描速度的关系, 讨论聚吡咯膜电极上  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  反应的可逆性。

### 附录

1. 化学聚合的 PPy 膜的 IR 和 XRD 分析

不同溶液中聚合的 PPy 膜, “掺杂” 不同, 其膜的结晶状态也有差异, 测得的 FTIR 和 XRD 的谱图不完全相同。以下列出 FTIR 和 XRD 的主要特征峰值供参考。

FTIR:  $1560\text{ cm}^{-1}$  (2, 5 取代吡咯C-C、C=C伸缩振动);  $1458\text{ cm}^{-1}$  (C-N伸缩振动);  $1050\text{ cm}^{-1}$  (C-H振动吸收);  $920\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  (C-H收缩振动)。

XRD (Cu K $\alpha$ ):  $2\theta = 20^\circ\text{--}30^\circ$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 24.5^\circ$

## 2. 电化学聚合和循环伏安法测试实验线路略图

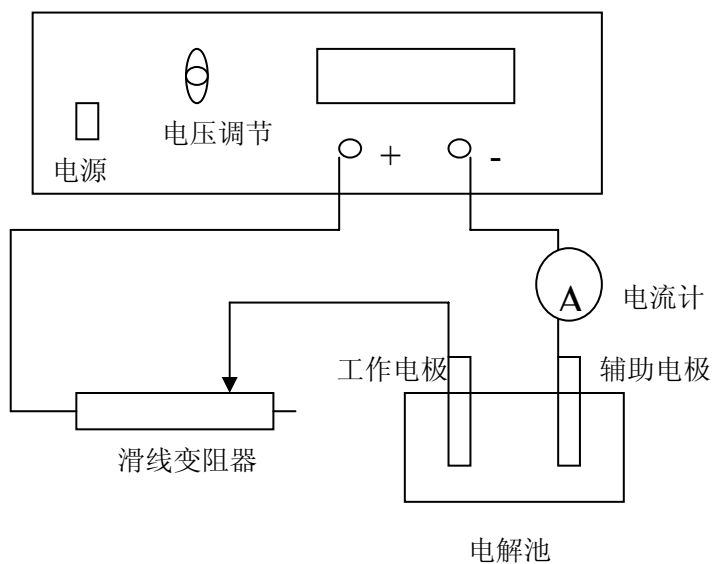


图 1 电化学聚合实验电路示意图

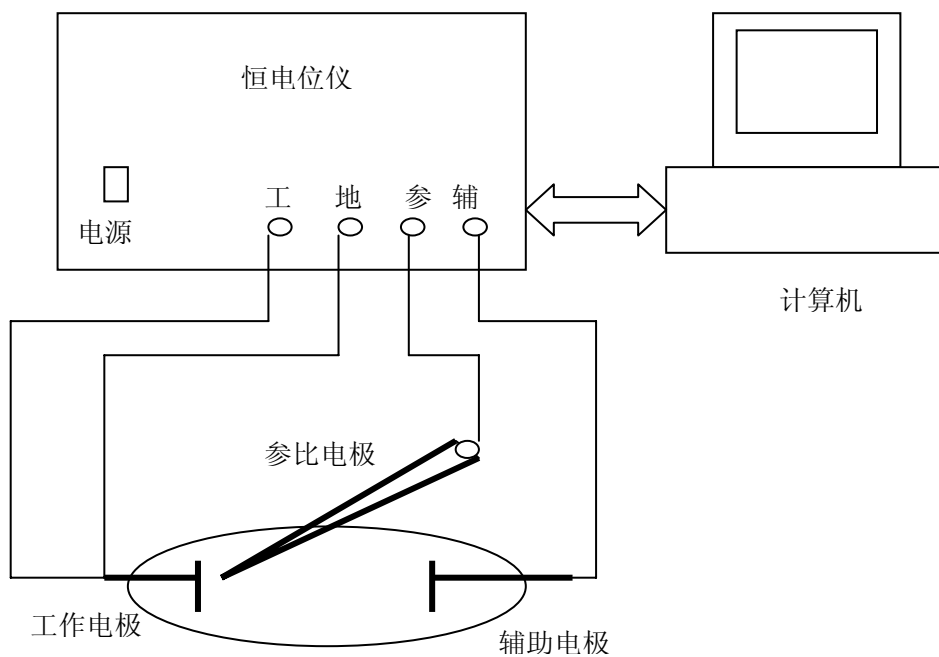


图 2 电化学测试实验电路示意图

### 参考文献

- [1] 殷敬华, 莫志深主编. 现代高分子物理学. 北京: 科学出版社, 2001
- [2] K. Cheah, M. Forsyth, V. - T. Truong. Synthetic Metals, 1998, 94: 215
- [3] S. SinhaRay, M. Biswas. Materials Research Bulletin, 1999, 34 (8):1187
- [4] P. Somani, A. B. Mandale, S. Radhakrishnan. Acta Materialia, 2000, 48:2859
- [5] 肖诗铁等. 有机电化学以及其在工业上的应用. 北京: 工业出版社, 1992

(由材料与环境化学研究室提供)

## 实验一九一 离子交换树脂的制备及性能测定

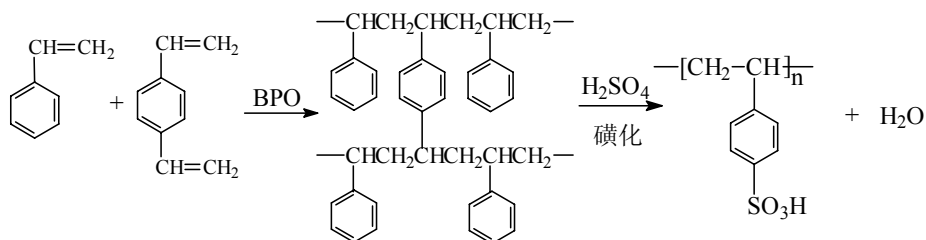
### 一、实验目的

1. 掌握磺化反应制备离子交换树脂的方法。
2. 学习离子交换树脂交换容量和膨胀系数的测定方法。

### 二、实验原理

离子交换树脂是一类高分子化工产品, 广泛用于化工、食品工业以及分析测试、环境保护等领域。本实验用苯乙烯、二乙烯苯为反应单体, 在强烈搅拌下以小油珠形式分散在水介质中聚合成球形颗粒。在成珠悬浮聚合中, 影响颗粒大小的因素是分散介质(水), 分散剂和搅拌速度。珠形颗粒一般控制在直径 0.3mm~1.2mm 范围内。得到悬浮共聚产物后, 再与硫酸作用得到强酸型离子交换树脂。

主要反应如下:



本实验中所制备的强酸性阴离子交换树脂，其中 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基为离子交换基团，其中的氢离子能交换溶液中的阳离子，故在溶液中呈酸性。该树脂的孔隙度和内表面积大，吸收有机大分子功能强，广泛用于纯水制备和金属离子的分离等。

### 三、仪器与试剂

仪器：三颈瓶（500mL），三颈瓶（250mL），球形冷凝管，电动搅拌器，水浴锅，离子交换柱。

试剂：苯乙烯（进口），二乙烯苯（DCB），过氧化苯甲酰（BPO），聚乙烯醇（PVA），二氯乙烷，次甲基蓝，硫酸，硫酸银（均为化学纯）

### 四、实验步骤

#### 1. 苯乙烯(St)—二乙烯苯(DCB)悬浮共聚

在 500mL 三颈瓶中，依次加入 5mL（5%PVA）水溶液、数滴次甲基蓝水溶液，开动搅拌并加热。升温至  $40^\circ\text{C}$  后停止搅拌。将混和好的溶有 0.4g BPO，40g St 和 1.3g DCB 混合物倒入其中再搅拌。开始时转速要慢，待单体分散后，吸取部分油珠放于表面皿上观察大小，调节搅拌转速控制油珠大小至符合要求（0.3mm~1.2mm）。合格后以  $1\sim 2^\circ\text{C}/\text{分钟}$  速度升温至  $70^\circ\text{C}$ ，保温 1 小时，再升温  $85\pm 2^\circ\text{C}$  继续反应 1 小时，此时注意控制好搅拌速度。继续升温至  $95^\circ\text{C}$ ，反应 2 小时，并煮 2~3 小时，趁热过滤。用自来水洗 2 次，再用蒸馏水洗 2 次。于  $65^\circ\text{C}$  烘箱干燥并称重。用 30 目~60 目标准筛过筛后称重，计算小珠合格率。

#### 2. 磺化

在 250mL 三颈瓶放入 150mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，并加 0.2 g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ，在水浴上加热至  $90^\circ\text{C}$ ，分批加入合格小珠，每次 10 g，加热 2h 并不断搅拌，然后将混合物加到 750mL  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  中。过滤，用蒸馏水洗至中性，再用 15mL 无水乙醇洗

2 次。将磺化树脂分散于培养皿中。105℃干燥至恒重。(不断翻动固体以便加速干燥并防止焦化)。

### 3. 性能测定

a. 交换容量测定 称取 0.2 g磺化树脂 2 份, 放入 100 mL锥形瓶中, 各加入 20 mL饱和食盐水, 加一滴酚酞指示剂, 用  $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 标准溶液滴定至粉红色, 30s不褪色为终点。

b. 膨胀系数的测定 膨胀系数是树脂在水中从 H 型(无多余酸)转变为 Na 型(无多余碱)时体积的变化。在交换柱中, 先测 H 型树脂在柱中高度(LH)。再测转型后的高度(LNa)。或用量筒量取一定体积 H 型树脂样品, 在交换柱中转为 Na 型并洗至中性, 再用量筒测其体积。

## 五、实验结果

1. 记录树脂合格率及转化率;
2. 按下式计算树脂的交换容量  $E$  ( $\text{m mol/g}$ );

$$E = \frac{M \cdot V}{m}$$

M: NaOH浓度( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); V: NaOH溶液体积(mL);  $m$ : 树脂重量(g,精确至1mg)。

3. 按下式计算树脂的膨胀系数  $P$

$$P = \frac{V_H - V_{Na}}{V_H} \times 100\%$$

$V_H$ : H型树脂体积(mL);  $V_{Na}$ : Na型树脂体积(mL)

### 思考题

1. 如何提高共聚小球合格率? 实验应注意什么问题?
2. 磺化后为什么要加稀酸逐步稀释? 不是加水稀释?

### 参考文献

[1] 杨先麟等主编. 精细化工产品配方与实用技术. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1995

(由高分子化学研究室提供)



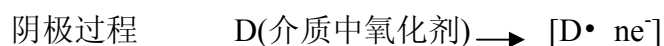
## 实验一九二 酸性溶液中钢铁的腐蚀及其缓蚀剂保护效果评价

### 一、实验目的

1. 掌握金属腐蚀基本理论及一般研究方法。
2. 了解防腐蚀的一般方法，掌握缓蚀剂的保护原理与性能测试。
3. 了解极化曲线的测定方法及其应用。

### 二、实验原理

金属材料在周围介质作用下发生的破坏称为金属的腐蚀。大多数情况下，金属腐蚀是一个电化学过程，包括阳极过程和阴极过程：



阳极过程和阴极过程在腐蚀金属表面同时进行，是一对共轭反应。对钢铁腐蚀而言，在酸性介质中的氧化剂D通常是 $\text{H}^{+}$ ，而在中性、碱性介质中，往往是溶存的 $\text{O}_2$ 。

防止金属腐蚀的方法有介质处理、电化学保护、表面覆盖层、缓蚀剂保护等多种方法。缓蚀剂保护是利用向腐蚀介质中加入极少量的化学物质(缓蚀剂)而使金属腐蚀大为减缓的方法。缓蚀剂既可以是无机物，也可以是有机物，既有适用于酸性介质的缓蚀剂，也有适用于中性水介质的缓蚀剂。

如果按缓蚀剂在金属表面形成的保护膜的特征划分，缓蚀剂可分为氧化膜型、沉淀膜型和吸附膜型。一般认为，氧化膜型缓蚀剂具有较强的氧化能力，可使金属表面形成保护膜，这类缓蚀剂用量不足时可能加速金属腐蚀，因此是一种危险型缓蚀剂。沉淀膜型缓蚀剂能与介质中的有关离子反应，并在金属表面上形成抑制腐蚀的沉淀膜。吸附膜型缓蚀剂一般为有机化合物，它们吸附在金属表面使氧化剂不易达到金属表面而防止金属的腐蚀。

如果按缓蚀剂对腐蚀过程的影响划分，缓蚀剂可分为阳极型、阴极型和混合型。阳极型缓蚀剂使腐蚀电位正移，阻止了腐蚀阳极过程；阴极型缓蚀剂使腐蚀电位负移，阻止了腐蚀阴极过程；混合型缓蚀剂对腐蚀电位的影响不大，但同时减缓了腐蚀的阳极过程和阴极过程。

在腐蚀介质中同时添加两种或两种以上的缓蚀剂。其缓蚀效果比单独使用

时，不仅用量少，而且缓蚀效果更好，这种现象称为缓蚀剂的协同效应。

缓蚀剂性能的评价可采用失重法和电化学方法，基本原理都是比较有、无缓蚀剂存在时金属的腐蚀速率。通过电化学测试，还可对缓蚀剂的作用机理进行分析。

### 三、仪器和试剂

仪器 AUTEST 腐蚀电化学系统，三电极电解池（饱和甘汞电极、铂电极、A3 钢电极），恒温水浴。

试剂（材料） NaCl，浓 $H_2SO_4$ ，KI，六次甲基四胺（乌洛托品），钼酸钠；A3 钢试片，不锈钢试片，金相砂纸、铜导线若干。

### 四、实验内容

#### 1. 中性盐水介质中， $Na_2MoO_4$ 对A3 钢的缓蚀效果

a. 失重法测定A3 钢试片在 3%NaCl、3%NaCl +0.05mol/L  $Na_2MoO_4$ 中的腐蚀速率，并计算缓蚀率。

b. 测定电极电位与时间的关系。

c. 动电位扫描测阴极、阳极极化曲线，并求腐蚀速率，计算缓蚀率。

#### 2. 稀 $H_2SO_4$ 介质中，乌洛托品对A3 钢的缓蚀效果

a. 失重法测定A3 钢试片在 1mol/L  $H_2SO_4$ 、1mol/L  $H_2SO_4$ +0.1%乌洛托品、1mol/L  $H_2SO_4$ +0.1%乌洛托品+0.005%mol/L KI溶液中的腐蚀速率，并计算缓蚀率。

b. 测定电极电位与时间的关系。

c. 动电位扫描测阴极、阳极极化曲线，并求腐蚀速率，计算缓蚀率。

#### 3. 缓蚀剂对电偶对中 A3 钢的缓蚀效果

a. 测定A3 钢试片与不锈钢试片组成的电偶对在 3% NaCl、3%NaCl +0.05mol/L  $Na_2MoO_4$ 溶液中的电偶电流与时间关系，计算缓蚀率。

b. 测定A3 钢试片与不锈钢试片组成的电偶对在 1mol/L $H_2SO_4$ 、1mol/L $H_2SO_4$ +0.1%乌洛托品、1mol/L $H_2SO_4$ +0.1%乌洛托品+0.005%mol/L KI溶液中电偶电流与时间关系，并计算缓蚀率。

c. 测定A3 钢试片与不锈钢试片组成的电偶对在以上溶液中的电偶电流，计

算缓蚀率。

### 思考题

1. 比较失重法和动电位扫描法测得的缓蚀率。
2. 分析说明 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 对中性盐水介质中A3 钢的缓蚀作用机理。
3. 分析说明乌洛托品对酸性介质中 A3 钢的缓蚀作用机理。
4. 利用实验数据说明乌洛托品与 $\text{I}^-$ 的协同作用。
5. 阐述电偶腐蚀原理及电偶对缓蚀剂保护的意义。

### 参考文献

- [1] 郭稚弧等, 缓蚀剂及其应用, 武汉: 华中工学院出版社, 1987
- [2] 魏宝明等, 金属腐蚀理论及应用, 北京: 北京化学工业出版社, 1984

(由材料与环境化学研究室提供)

## 实验一九三 纳米材料的合成与表征

### 一、实验目的

1. 了解几种合成纳米材料的方法
2. 初步掌握几种表征纳米材料的现代测试技术

### 二、实验原理

纳米材料是指由细晶粒组成, 尺寸在纳米数量级(0.1~100nm)的纳米微粒或纳米固体, 由于这类材料的尺寸处于原子团簇和宏观物体的交接区域, 故而只有小尺寸效应, 表面效应, 宏观量子隧道效应和介电限域效应, 并产生特有的电学, 磁学, 光学和化学等特性, 在国防、电子、化工、冶金、航空、轻工、医药、生物、核技术等诸领域中均有重要的应用价值。日本的“创造科学技术推进事业”、美国的“星球大战”计划、西欧的“尤里卡”计划, 以及我国的“纳米科学攀登计划”、“863 计划”和“973 计划”, 都将它列入重点研究课题。

合成纳米材料的方法有气相法, 液相法和固相法。气相法又可以分为化学气相沉积法, 气相凝聚法, 溅射法等。液相法有沉淀法, 水热法和胶体—凝胶法。固体法一般多采用机械研磨法。

纳米材料的表征手段很多: 利用电子显微技术可方便的在纳米尺度上观察材料的大小, 形貌和结构特征; 利用激光粒度分析法或者电超声粒度分析法可以测定纳米颗粒的粒径大小及分布情况; 利用红外光谱或拉曼光谱可以揭示纳米材料的功能特性。

### 三、仪器与试剂

仪器 X 射线衍射仪, 透射电镜, 激光粒度仪, 超声波清洗器, 高速离心机, 电磁搅拌器, 马弗炉。

试剂  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 十二烷基苯磺酸钠,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 乙醇。

### 四、实验内容

#### (一) 纳米材料的合成

##### 1. 固相反应法合成纳米 CdS

先水解  $\text{CdCl}_2$  制备新生的  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , 用蒸馏水充分洗涤除去  $\text{Cl}^-$ , 高速离心分离  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  沉淀。按 1: 1 的摩尔质量比称取  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  与  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (用滤纸吸干水分) 置于研钵中, 充分研磨 10 分钟, 反应体系的颜色由白色变成橙红色。将混合物用蒸馏水和的 95% 乙醇交替洗涤 3 次, 自然干燥, 备用。

##### 2. 液相均相沉淀合成纳米 $\text{Mn}_2\text{O}_3$

将  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶于水, 配制成  $0.125\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液 200mL, 加入 8mL  $2.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 再加入 12mL  $0.025\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的十二烷基苯磺酸钠 (表面活性剂), 此时溶液将出现轻微的浑浊现象。在电磁搅拌下混合均匀后, 再缓慢加入 12mL  $2.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液, 继续搅拌直到沉淀完全。离心分离沉淀, 放入瓷坩埚中, 在  $100^\circ\text{C}$  下烘干, 将粉末研磨后放入马弗炉中在  $250^\circ\text{C}$  下热处理 2 小时, 冷却, 备用。

#### (二) 纳米材料的物相分析和粒径测定

##### 1. XRD 表征

将制得  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{CdS}$  纳米粉末用质片法制成均匀的薄片, 再将 X 射线衍射仪上将  $2\theta$  值从 60 度扫描到 20 度, 测定其 XRD 图谱, 并进行物相分析。测量样品的全部衍射峰的半高宽, 根据 Scherrer 方程算出它的平均粒径。Scherrer 方程为:

$$D = \frac{0.89\lambda}{B_{1/2} \cos\theta}$$

其中  $D$  为纳米晶粒大小,  $\lambda$  为 X 射线的波长,  $B_{1/2}$  为衍射峰的半高宽, 单位为弧度,  $\theta$  为布拉格衍射角。

##### 2. 纳米晶形貌分析

取少量样品, 在透射电镜上拍摄照片, 分析  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{CdS}$  纳米晶形, 并与 XRD 法所得的结果进行比较。

##### 3. 纳米材料的粒径分布

取少量的样品分散在乙醇+甘油 (体积比为 90: 10) 中, 在电超声粒度分析仪上测定其粒径及粒径分布, 并与 XRD 的结果比较。

### 思考题

1. 用液相均相沉淀法合成纳米  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  中, 为什么要加入十二烷基苯磺酸钠?
2. 比较 X 射线衍射法、透射电镜法和电超声法测定纳米材料粒径时的优缺点及测定下限?
3. 相化学反应为什么能生成纳米材料? 它的理论依据是什么? 根据固相反应理论, 提出两个常见的化学反应改用固相反应的可行性。

### 参考文献

- [1] Ye X R, Jia D Z, Yu J Q, Xin X Q and Xue Z. *Advanced Material*, 1999, (11):941.

- [2] 黄惠忠等编著. 纳米材料分析. 北京: 化学工业出版社, 2003.  
 [3] 浙江大学等主编. 综合化学试验. 北京: 高等教育出版社, 2001.

## 实验一九四 纳米二氧化钛光催化剂的合成及其催化性能

### 一、实验目的

1. 了解纳米光催化技术的基础知识和发展趋势。
2. 掌握纳米材料的合成方法并对其了解应用前景

### 二、实验原理

光催化技术是目前科学研究的热点之一, 其应用范围十分广泛, 可用于污水处理, 空气净化, 太阳能利用, 抗菌, 玻璃材料等的防雾和自清洁功能等。

用作光催化剂的TiO<sub>2</sub>主要有两种晶相——锐钛矿相和金红石相。利用TiO<sub>2</sub>作为光催化剂进行废水的净化光催化反应, 属于异相光催化, 反应多数发生在催化剂表面上。因此, TiO<sub>2</sub>表面的性质和结构对反应有重要影响。TiO<sub>2</sub>能吸附多种无机分子(如CO、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、NH<sub>3</sub>等)和有机分子(如甲醛、苯酚、氯代烃等), 且表面缺陷越多的TiO<sub>2</sub>越容易吸附气体分子。

纳米颗粒与微米颗粒相比, 具有量子尺寸效应, 表面-界面效应等独特的性质, 因此将TiO<sub>2</sub>制成纳米尺度的颗粒或颗粒薄膜, 对紫外光的吸收也蓝移, 禁带宽度增加, 其量子产率和光催化反应的效应均会得到明显的提高。

工业上最早利用硫酸法制备纳米TiO<sub>2</sub>, 但废气和废酸等公害处理开支巨大, 美国杜邦(Do Pont)公司开发了氯化法。实验室中常用化学法制备纳米TiO<sub>2</sub>粉体, 根据反应物系的形态分为固相法、气相法和液相法, 具体见下表。其中, 溶剂(水)热法制备纳米氧化物微粉有许多优点, 如产物直接为晶态, 无需经焙烧晶化过程, 避免颗粒团聚, 同时粒度比较均匀, 形态比较规则。

表1 制备TiO<sub>2</sub>微米粉末及纳米粉末的主要方法

制备方法	前驱体	特征	相组成
沉淀法	钛酸乙酯	尺寸小, 均匀分散	无定形
	钛酸异丙酯	沉淀——解胶	锐钛矿+无定形
	TiCl <sub>4</sub>	尺寸小, 高比表面积	锐钛矿+无定形
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	低温下制备氧化钛膜	锐钛矿
水解法	钛酸乙酯	单分散	——
	TiOSO <sub>4</sub>	600~1000℃煅烧, 结晶薄膜	600℃ 锐钛矿
溶胶—凝胶法	TiCl <sub>4</sub> , 钛酸异丙酯	醇解	混晶相
	钛酸异丙酯	用羟丙基纤维素稳定	不同文献报道结果不同
氧化—还原法	Ti+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	200℃煅烧	无定形

溶剂（水） 热法	钛酸丁酯 TiCl <sub>4</sub> 钛酸异丙酯 钛酸乙酯	解胶后经水热处理， 得到 25~50nm 氧化 钛纳米晶	锐钛矿于金红石相共存
-------------	--	------------------------------------	------------

另外，用钛的醇盐作为前驱体制备纳米TiO<sub>2</sub>，能避免用钛盐作为前驱体盐中的阴离子，残留在制备的催化剂中，往往能得到性能更优的催化剂。故本实验以钛酸四丁酯为原料，用溶剂热法制备锐钛矿型TiO<sub>2</sub> 纳米晶，并以对甲基橙分解速率来评价其催化活性。

### 三、仪器与试剂

仪器 光化学反应器（南京长宁无线电厂）；高速离心机（15000 转/min），紫外-可见分光光度计；X-射线衍射仪；透射电子显微镜。

试剂 钛酸四丁酯，油酸，正己烷，无水乙醇，甲基橙

### 四、实验内容

#### 1. 纳米TiO<sub>2</sub>的制备

取一定量的钛酸四丁酯加到盛有油酸与正己烷的聚四氟乙烯容器中，然后将此聚乙烯容器装进不锈钢容器内，密封。在温度为 200℃ 时进行热处理 12h，自然冷却至室温，将反应混合物离心，抽滤，所得的白色沉淀依次用蒸馏水，无水乙醇洗涤三次，再以丙酮为提取剂对白色沉淀进行索氏提纯，80℃ 下真空干燥 4h，即得纳米TiO<sub>2</sub>。

#### 2. 纳米TiO<sub>2</sub> 的表征

以透射电子显微镜观测产物的粒度，以X射线衍射仪测定产物结构。（所得TiO<sub>2</sub> 具有锐钛型结构，约为 60nm）

#### 3. 光催化实验

将初始浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup>的甲基橙 250mL溶液置于光化学反应仪中，加入一定量的纳米TiO<sub>2</sub> 光催化剂，分散均匀，打开紫外灯光源，并同时记下反应时间。每隔一定的时间取样高速离心分离后测定甲基橙溶液的吸光度变化，并与不加光催化剂的情况进行比较，并评价纳米TiO<sub>2</sub> 的催化性能。

### 参考文献

- [1] 高濂，郑珊，张青红 著. 纳米氧化钛光催化剂及应用. 北京：化学工业出版社，2002
- [2] 张元广，陈友存. 材料科学与工程学报,2003,21(1):60
- [3] Ye X R, Jia D Z, Yu J Q, Xin X Q and Xue Z. Advanced Materials,1999,(11):941

## 实验一九五 环境样品中多环芳烃提取和测定

### 一、 实验目的

1. 掌握索氏提取法、超声波萃取法和微波萃取法的基本原理
2. 了解环境样品中多环芳烃的提取、分离和测定过程

## 二、 实验原理

环境中存在的大量多环芳烃主要是由于碳氢化合物的不完全燃烧引起的，如汽车尾气已成为城市中多环芳烃污染的重要来源。多环芳烃是最早被发现的环境致癌物，由于它数量多，分布广且与人们的生活息息相关，故致癌性多环芳烃的监测已成为环境分析中的一个重要研究课题之一。城市道路两侧的绿化植物——松树，因其松针表面有一层由特殊的长链聚酯和长链类脂构成的特殊蜡质层，能够强烈地吸附包括多环芳烃在内的多种有机化合物，故可用它作为监测大气中多环芳烃的样品采集器，以监测大气中多环芳烃的污染程度。

可用索氏提取法、超声波萃取法、微波提取法和超临界流体萃取法等几种方法来从松针中提取多环芳烃。索氏提取法通过索氏提取器使溶剂反复加热回流，对松针多次萃取。虽设备简单，但费时费力，能耗大，溶剂用量多，在监测环境污染物的同时又造成了新的污染。

超声波萃取法是利用超声波震动使固体或半固体试样中的某些有机物或有机污染物与基体有效地分离，从而达到萃取目的。微波早在上世纪 70 年代就用于分析化学试样预处理。微波萃取时，由于微波能的作用，体系的温度升高、压力上升，且微波能为内部均匀加热，热效率高，因而萃取效率大大提高。在整个萃取过程中，可实现实时地控制时间、温度和压力，这样可保证有机物不挥发、不分解，与其它萃取方法相比，其萃取速度快，有利于节能降耗和减少污染。

## 三、 仪器与试剂

仪器 薄层色谱硅胶板；索氏提取器；超声波清洗器；微波消解系统；旋转蒸发仪；气相色谱仪；高效液相色谱仪；C<sub>18</sub>色谱柱

试剂 二氯甲烷和无水甲醇（分析纯）

## 四、 实验内容

### （一）样品的采集

从距交通要道不同距离的 3~5 个采样点，采集年龄较大的鲜活松针。用剪刀把松针减碎，自然风干 24 小时，备用。

### （二）萃取

#### 1. 索氏提取法

准确称取 10g 干燥的松针，放入 60mL 索氏提取器滤纸筒内。在纸筒内加入 30mL 二氯甲烷，在烧瓶中加入 50mL 二氯甲烷。60℃ 水浴加热回流 4 小时。最后，蒸馏提取液。浓缩至 10mL 左右后，移入小烧杯中，用 N<sub>2</sub> 吹干。

用菲作为内标物，测定本提取法的回收率。具体做法如下：准确称取标准菲 250mg，用二氯甲烷定溶于 250mL 容量瓶中。再取 1mL 稀释至 100mL，配成 10 μg·mL<sup>-1</sup> 标准菲溶液。

将已提取有机物后剩下的松针从索氏提取器中取出，自然挥发至干。准确移取标准菲溶液 5mL，用约 50mL 二氯甲烷稀释后，均匀淋洒在提取后的松针上，反复翻动后，自然挥发 24 小时。再将已挥发干的松针放入索氏提取器滤纸筒中，如前法萃取。萃取物用于测定本提取法的回收率用。

#### 2. 超声波萃取法

准确称量 10g 干燥松针，放入 250mL 容量瓶中，加入二氯甲烷 70mL，将容量瓶放入超声波清洗器水槽中（已装适量水），超声萃取 40min。将提取液倒出，

过滤并蒸馏提取液，回收溶液。

将松针从容量瓶中倒出，按索氏提取法淋洒标准菲溶液，自然挥发至干 24 小时，如前法提取，测菲回收率。

### 3. 微波萃取法

准确称取松针 10g，放入微波消解罐中，加入 40mL 二氯甲烷和 20mL 水，密封消解罐，放入微波消解炉中，400W 时萃取 10~20min。冷却后减压开罐，倒出提取液并移入分液漏斗，静置，将下层有机相分出，备用。

将松针从消解罐中倒出，按索氏提取法淋洒标准菲溶液，风干 24 小时，如前法萃取，测定回收率。

### (三) 萃取后处理

由于松针提取物中成分非常复杂，在进行 HPLC 或 GC 分析测定时，必须先除去提取液中的不溶成分和高极性成分。

#### 1. 过滤除去不溶成分

将上述各种不同的提取液用中速定性滤纸过滤，除去溶液中的不溶成分。旋转蒸发溶剂至干，准备柱分离用。

#### 2. 自制硅胶板

称取 1g 羧酸甲基纤维素钠溶于 100mL 水中。称取 10g 硅胶 G 与 26mL 羧甲基纤维素钠水溶液混合，在烧杯中调匀，均匀铺在干燥洁净的玻璃板上。准备 20 块左右。室温晾干 24 小时后，在 105℃ 烘箱内活化 1 小时，取出备用。

#### 3. 柱分离强极性成分

取一支 5mL 注射器，在注射器底部放入少许玻璃棉，用滤纸覆盖底部，以硅胶 G 为吸附剂，湿法装柱，以二氯甲烷—无水甲醇（体积比为 10: 1）为洗脱剂。

将上述经过滤的试样用 1mL 二氯甲烷—无水甲醇混合液溶解，分多次上柱，并用洗脱剂洗脱，每流出 0.5mL 取样 1 次，与标准菲溶液对比走板。第三和第四流出组分为有效组分。

将第三和第四流出组分合并，自然挥发至干。用 0.5mL 二氯甲烷溶解，进行色谱分离。

### (四) 色谱分析

#### 1. HPLC 工作条件

反相 ODS 柱，2.0mm × 150mm；甲醇—水（体积比 40: 60）作为流动相，流速 0.2mL · min<sup>-1</sup>；检测波长：254nm；进样体积：10 μl。

#### 2. 分析过程

松针萃取液中有有机污染物的种类繁多，建议检测美国 EPA 要求优先检测且标样易于获得的污染物，如茚、蒽、菲、苯并（a）菲等。采用与标准样品的保留时间比较法进行定性分析；用外标法进行定量分析。

## 五、实验结果与讨论

### 1. 种萃取方法的比较

根据实验结果，比较目前最常用的上述三种萃取方法的回收率、萃取时间、萃取速度、成本等，说明三种萃取方法的优劣情况。

### 2. 比较不同取样点的样品中多环芳烃的含量水平及污染分布情况、

## 思考题



1. 为什么常用松针样品来指示大气环境污染情况?
2. 微波萃取的基本原理与索氏提取法有何不同?

#### 参考文献

- [1] 唐森本等编著. 环境有机污染化学. 北京: 冶金工业出版社, 1996
- [2] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental Organic Chemistry. New York: John Wiley and Sons, 1993
- [3] 浙江大学等主编. 综合化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2001
- [4] Herrman R, Baumgartner I. Environ. Pollut., 1987, (46):63

## 实验一九六 植物叶绿体色素的提取、分离和测定

### 一、 实验目的

1. 初步掌握天然产物的分离、提取、鉴定及含量测定等实验技术, 提高综合实验能力
2. 掌握光谱技术和色谱技术表征和测定植物叶片的叶绿素、胡萝卜素色素的方法

### 二、 实验原理

绿叶植物的叶绿体色素有叶绿素和类胡萝卜素两类, 主要包括叶绿素 a、叶绿素 b、 $\beta$ -胡萝卜素和叶黄素等四种。其中, 叶绿素 a 和叶绿素 b 为吡咯衍生物与金属镁的络合物,  $\beta$ -胡萝卜素和叶黄素为四萜类化合物。根据它们的化学特性, 用有机溶剂可将它们从植物叶片中提取出来, 并通过萃取、沉淀和色谱等分离手段将它们分离与纯化。

叶绿素 a 和叶绿素 b 的分子结构相似, 它们的吸收光谱、荧光激发光谱和发射光谱重叠严重, 用常规的光谱分析方法难以实现其同时测定。若利用一阶导数光谱技术和同步荧光技术, 可消除其光谱重叠干扰, 实现它们的同时测定。

高效液相色谱是一种能高效分离和准确测定有机混合物含量的技术, 利用这种技术可在高效分离的基础上对植物叶片中各个色素进行测定。

### 三、 仪器与试剂

仪器 DU-THS 型具有导数光谱功能的自动扫描式分光光度计; 高效液相色谱仪。

试剂 甲醇和乙腈为色谱纯, 其它有机溶剂均为化学纯或分析纯; 叶绿素 a、叶绿素 b

和β胡萝卜素为纯品（订购）。

## 四、 实验内容

### （一）植物叶片中叶绿素 a 和叶绿素 b 的同时测定

方法一：多波长分光光度法

#### （1）吸收光谱曲线的绘制

用丙酮—水（体积比为 9:1）为溶剂，配制适宜浓度的叶绿素 a 和叶绿素 b 溶液，在 600~700 nm 波长范围内分别绘制其吸收光谱曲线，并根据它们的吸收光谱曲线的形状与特点，确定用双波长法测定该两组份的工作波长，并计算出它们在这两个工作波长下的摩尔吸收系数。

用前述溶剂配制 5 种不同浓度的标准溶液，分别在工作波长下测定其吸光度，并绘制工作曲线。

#### （2）样品中叶绿素 a 和叶绿素 b 的含量测定

取 0.5 g 新鲜干净，去脉的蔬菜叶片，准确称重后，剪碎，置于研钵中，加入 0.10 g  $MgCO_3(s)$  和 3 mL 丙酮—水（9: 1）溶液，研磨至浆状；离心分离，上层清液收集在 50 mL 容量瓶中；残渣重新研磨提取至植物组织无色为止，离心分离，收集清液，合并于上述 50 mL 容量瓶中，以丙酮—水（9:1）溶液定容。每种样品应平行提取二份。最后在工作波长下测定样品溶液的吸光度，并在工作曲线求出叶绿素 a 与叶绿素 b 的浓度，换算出蔬菜叶片中它们的百分含量。

方法二：导数分光光度法

#### （1）一阶导数光谱曲线的绘制

用方法一中配制的叶绿素 a 和叶绿素 b 溶液（丙酮—水溶液为参比），在 600~700 nm 波长范围内绘制一阶导数光谱曲线。由于叶绿素 a 在 635 nm，叶绿素 b 在 646 nm 波长处的一阶导数分别为零，因而可以选定 635 nm 和 646 nm 为工作波长，此时两者的一阶导数值互不干扰。

#### （2）工作曲线的绘制

配制 5 种不同浓度的叶绿素 a 和叶绿素 b 的标准溶液系列，在上述选定的工作波长下测定其一阶导数值，并绘制工作曲线。

#### （3）测定方法一中已处理备好的蔬菜样品溶液的叶绿素 a 和叶绿素 b 含量，并换算出蔬

菜叶片中它们的含量。

方法三: 高效液相色谱法

(1) 色谱条件

$C_{18}$  ( $\Phi 4.0\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ ,  $5\ \mu\text{m}$ ) 色谱柱, 另加一只  $\Phi 20\ \mu\text{m}\ C_{18}$  保护柱。二氯甲烷-乙腈-甲醇-水 (体积比为 20:10:65:5) 溶液为流动相, 流速为  $1.5\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。检测波长为 440 nm 和 660 nm。进样体积为 20  $\mu\text{L}$ 。

(2) 工作曲线的绘制

首先注入混合色素标准试样, 记录色谱图。分析色谱图, 确定两组份的出峰顺序。再分别注入 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 和 1.00  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  混合色素标准溶液进行色谱分析, 绘制这两种色素的浓度-色谱峰面积工作曲线。

(3) 将方法一中已处理好的样品溶液经 0.2  $\mu\text{m}$  针头式过滤器直接进样分析。根据保留值定性, 再根据工作曲线计算各组份的含量。

## (二) 植物体中叶绿体色素的提取、分离和纯度测定

### 1. 色素的提取

称取干净的新鲜绿叶蔬菜 10 g, 剪碎后放入研钵中, 加入 0.5 g  $\text{MgCO}_3(\text{s})$  和 20 mL 丙酮-水溶液, 迅速研磨 5 min。倒入不锈钢网滤器过滤, 残渣再研磨提取一次。分开滤液, 转入预先放有 20 mL 石油醚的分液漏斗中, 加入 5 mL 饱和 NaCl 溶液和 45 mL 蒸馏水, 摇匀, 使色素转入石油醚层。再用  $2 \times 50\ \text{mL}$  蒸馏水洗涤石油醚层两次, 再用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  除去提取液中的水份后, 并进行适当浓缩, 得约 10 mL 提取液。

### 2. 色素的分离

方法一: 纸色谱法

采用 1# 新华色谱滤纸, 展开剂可采用  $\text{CCl}_4$  或石油醚-乙醚-甲醇 (体积比为 30:1.0:0.5)。用毛细管在色谱滤纸中心处重复点样 3~4 次, 斑点约为 1 cm。吹干后, 另在样斑中心点加 1~2 滴展开剂, 让样品斑形成一个均匀样品环。沿着样品环中心穿一个直径约为 3 mm 的洞, 做一条 2 cm 长的滤纸芯穿过中心。取一对直径 10 cm 的培养皿, 其中一个倒入约 1/3 的展开剂, 放上上述已点好样的色谱滤纸, 盖上另一培养皿, 展开。纸色谱分离后, 分别将各个色带剪下, 用丙酮-水 (9:1) 溶液溶出, 收集于试剂瓶中备用。

方法二: 硅胶薄层色谱法

5 cm×20 cm 硅胶板, 105 °C活化 0.5 h; 石油醚-丙酮-乙醚(体积比为 3:1:1) 为展开剂。其余步骤与纸色谱法类似。

### 方法三: 氧化铝柱色谱法

在直径为 10 mm 的加压色谱柱底部放入少量的玻璃丝, 分别加入 0.5 cm 高的海沙, 10 cm 高的中性氧化铝(250 目) 和 0.5 cm 高的海沙。加入 25 mL 石油醚, 用双连球打气加压浸湿氧化铝填料。整个洗脱过程应保持液面高于氧化铝填料。将 2.0 mL 上述植物色素提取液加到色谱柱顶部。洗完后, 再加少量石油醚洗涤, 使色素全部进入色谱柱内。加入 25 mL 石油醚-丙酮(体积比为 9:1) 溶液, 适当加压洗脱第一个有色组份——橙黄色的  $\beta$ -胡萝卜素溶液。再用 50 mL 石油醚-丙酮(体积比为 7:3) 溶液洗脱第二个黄色带(叶黄素) 和第三个色带(叶绿素 a)。最后用体积比为 1:1 的石油醚-丙酮溶液洗脱叶绿素 b。分别收集各色素淋洗液于棕色瓶中。

### 3. 色素纯度的测定

可用分子吸收光谱或荧光光谱法来表征与鉴定上述三种色谱分离法得到的四种色素。其中叶绿素 a 和叶绿素 b 的纯度可用前述的吸收光谱法或高效液相色谱法来测定, 并计算三种分离法得到的样品中的叶绿素 a 和叶绿素 b 的实际含量和两者的比值。根据测定结果讨论三种色谱分离方法的优缺点。

## 五、 注意事项

1. 因叶绿体色素对光、温度、氧、酸碱及其它氧化剂都非常敏感, 故色素的提取和分析时, 一般要在避光、低温及无其它化学干扰下快速完成。提取液不宜长期存放。
2. 因色素提取液可能会有不溶物, 故色谱分析时应采用预柱和针头过滤器进样, 以便保护色谱(分析)柱。

## 思考题

1. 天然产物的提取方式有哪些? 各有什么优缺点?
2. 试解释叶绿素、胡萝卜素和叶黄素等 3 种色素在氧化铝柱上的洗脱顺序。

## 参考文献

- [1] 浙江大学等主编. 综合化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2001
- [2] Drexlor D , Ballschmitter K. Fresenius J. Anal. Chem.,1994, 348(8~9):590
- [3] 黄贤智, 许金钩, 蔡挺. 高等学校化学学报, 1987, 8(5):418
- [4] Alexander T A, Gao G H and Tram C D. Appl. Spectrosc., 1997, 51(11): 1603

## 实验一九七 尿样中儿茶酚胺代谢产物的分离与测定

### 一. 实验目的

1. 了解分析基体复杂的试样时所需的前处理方法。
2. 掌握高效液相色谱测定生物样品的实验技巧。

### 二. 实验原理

血液、人尿等生物样品的分析一般具有以下两个特点：其一，样品的基体复杂；其二，若干化学结构非常相似的生物体成分或其代谢产物共存。因此在对生物样品中某些成分进行定量分析时，常常需要对样品进行前处理，并且需要选择灵敏度高的分析方法。

儿茶酚胺类物质是人类重要的神经传递物质，其在人体内的代谢过程如图 197-1 所示。

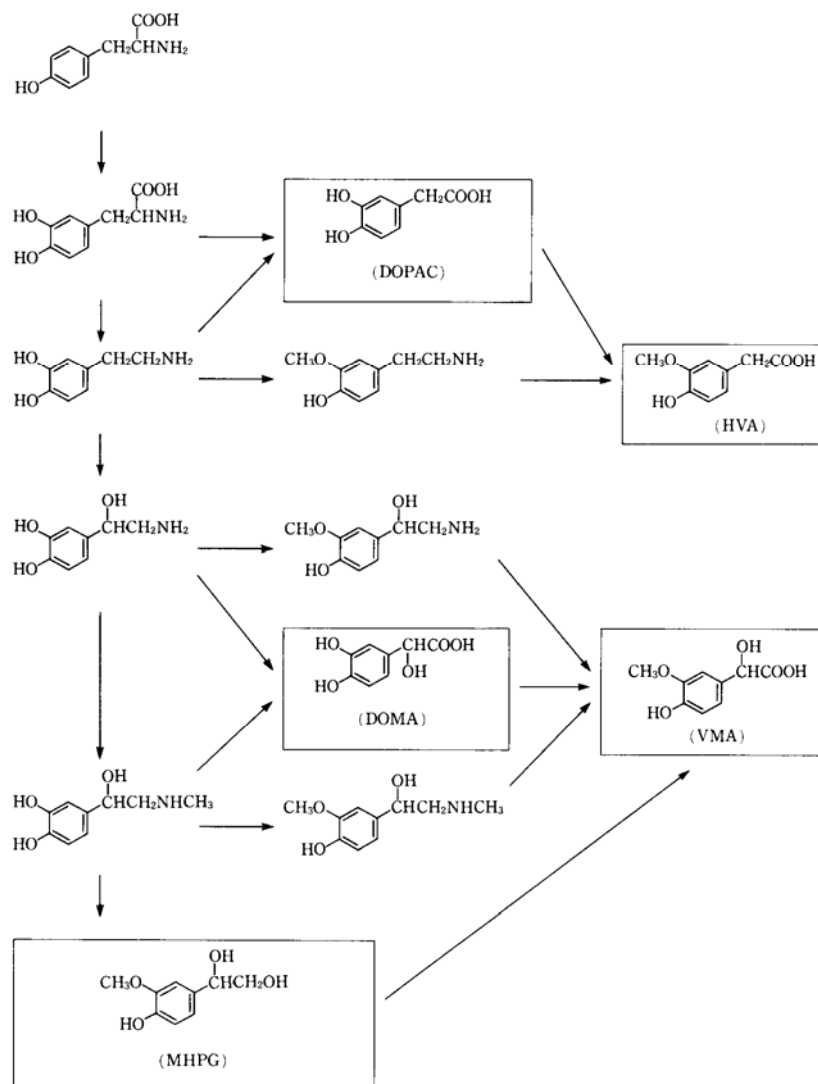
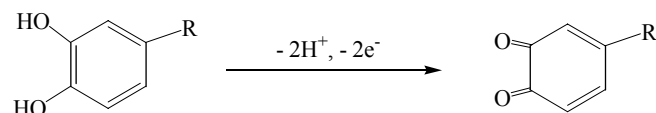


图 197-1 儿茶酚胺类化合物的代谢过程示意图

本实验利用高效液相色谱法，采用 C18 色谱柱、电化学检测器分离和测定儿茶酚胺类的五种酸性或中性分子产物（HVA，VMA，DOPAC，DOMA 和 MHPG）。之所以利用电化学检测器来进行检测，是因为儿茶酚胺类化合物可发生如下的电化学反应：



### 三. 仪器与试剂

仪器 带电化学检测器的高效液相色谱仪、超声波洗涤器、离心机、微量量液器（50~250 μL）。  
 试剂 盐酸、甲醇（色谱纯）、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、NaCl、乙酸乙酯、pH3.0 的 0.02 mol L<sup>-1</sup>柠檬酸-0.02 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>缓冲溶液、儿茶酚胺类化合物（HVA、VMA，DOPAC，DOMA和MHPG）的标准样品（纯度尽可能高）。

### 四. 实验内容

## 1. 贮备液的准备

儿茶酚胺类化合物贮备液：分别准确称取 HVA、VMA，DOPAC，DOMA 和 MHPG 的标准样品 0.0100g，溶解于 10 mL HPLC 流动相（见下文）中，备用。

## 2. 色谱分离与检测

### 2.1 流动相的准备

将 pH3.0 的  $0.02 \text{ mol L}^{-1}$  柠檬酸- $0.02 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲溶液与甲醇按 9:1（体积比）混匀，用  $45 \mu\text{m}$  滤膜过滤后置于试剂瓶内，超声振荡 10 min 除气，备用。

### 2.2 色谱柱的准备

采用化学键的 C18 硅胶柱（内径 4.0 mm、柱长 25 cm、固定相粒度  $5 \mu\text{m}$ ）。对于新购置的色谱柱，依次用流动相-甲醇混合液、甲醇、甲醇-水混合液冲洗一遍后，再用流动相注满，备用。

### 2.3 色谱条件的优化

#### a. 电化学检测器检测电位的测定

将儿茶酚胺类化合物贮备液分别用流动相稀释配成  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$  标准液。在流动相流速为  $0.8 \text{ mL min}^{-1}$  和进样量为  $20 \mu\text{L}$  的情况下，在不同检测电位下测得各标准物质的色谱峰面积。根据所得各物质色谱峰面积与检测电位的关系曲线，确定最佳检测电位值（参考值为  $0.8 \text{ V vs. SCE}$ ）。

#### b. 保留时间、理论塔板数和分离度的测定

将儿茶酚胺类化合物贮备液分别用流动相稀释配成各组分浓度均为  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$  混合物标准液。在流动相流速为  $0.8 \text{ mL min}^{-1}$ 、进样量为  $20 \mu\text{L}$  和最佳检测电位下，测定其色谱图。从色谱图上求得五种组分的保留时间、各自的理论塔板数和相邻峰之间的分离度。

## 3. 工作曲线的绘制

利用儿茶酚胺类化合物贮备液，以流动相为溶剂，配制一系列各组分不同浓度的混合物溶液（每个组分都有一系列不同的浓度）。在由上面实验确定的最佳色谱条件下，测定不同混合液的色谱图，将对应的色谱峰面积对其浓度作图，分别得到五种组分的工作曲线。

## 4. 样品（人尿）的测定

### 4.1 尿样的前处理

为避免尿样中的某些酶或微生物对待测组分或其它共存化学物质产生不良影响，一般推荐采用新鲜尿样进行分析。准确移取新采集的尿样 5 mL，加入 20% HCl 100  $\mu\text{L}$  调 pH 为 1 左右，并向其中加入 0.3 g NaCl，摇匀，使 NaCl 完全溶解。此时所得溶液在下文中简称为尿液。准确移取尿液 1.0 mL 于具塞离心管内，加入 2 mL 乙酸乙酯，在超声波振荡器内振荡约 1 min 后，于离心器内离心分离 5 min，分取上层清液于 50 mL 磨口园底烧瓶内。于剩余的下层残渣内再用同样的方法，用 2 mL 乙酸乙酯提取，上层清液并入烧瓶内。最后再重复一次。利用旋转蒸发器将磨口园底烧瓶内的提取液蒸干，用 1 mL 流动相溶解残存物，得到处理好的尿样，备用。

### 4.2 定量测定

取上述处理好的尿样  $20 \mu\text{L}$  进样，测定其色谱图。根据保留时间，确定尿样中所含的儿茶酚胺类化合物种类，并根据峰面积和工作曲线确定各自的含量。也可利用标准加入法进行测定。

## 五. 思考题

1. 查阅文献，了解用于儿茶酚胺类代谢产物的分离和定量的主要方法和各自的优缺点。
2. 从分析的观点来看，高效液相色谱法中保留时间、理论塔板数和分离度等参数有何意义？
3. 生物样品为什么要进行前处理？查阅文献，归纳出生物样品前处理的主要方法，并指出它们与常规样品前处理方法的主要不同之处。
4. 参考电化学研究方法方面的资料，设计出快速确定电化学检测器检测电位的方法，并将所

得结果与本实验中确定的值进行比较。

#### 七. 主要参考文献

1. 梅泽喜夫, 本水昌二, 渡会仁, 寺前纪夫, 分析化学实验, 东京: 东京化学同人, 1999.

## 实验一九八 高分子涂料的制备及测试

### 一、实验目的

本实验为研究式实验。通过完成丙烯酸-苯乙烯高分子合成实验, 以及对产物的性能测试, 使学生掌握高分子化学的一般研究方法, 培养独立进行科研工作的能力。

### 二、实验内容

1. 查阅文献: 在老师指导下, 由学生查阅相关的文献资料, 综合分析有关内容, 结合所学的高分子化学理论知识, 提出实验方案, 拟定实验配方及实验步骤, 样品性能测试内容及实验中应注意的问题。
2. 合成: 根据拟定的合成路线, 在实验室准备实验试剂、仪器设备、经教师同意后实验。
3. 产物性能测试: 合成产物根据拟定的测试内容(包括粘度、残留单体含量、含固量等), 进行测试实验。
4. 应用性能: 合成产物的应用性能(包括附着剂、涂刷剂、成膜剂)以及不同添加剂(颜料、防老剂等)对成膜性能的影响, 讨论配方组成与性能之间的关系。

### 思考题

1. 据涂料的要求说明配方设计原理以及配方中各组分的作用。
2. 烯酸-苯乙烯共聚的聚合机理? 合成实验中应注意的问题。

(由高分子化学研究室提供)