

荧光和羟基修饰聚天冬氨酸的制备与阻垢性能 ——推荐一个综合化学实验

高利军*, 文日珍, 王赞, 郭妍蓓, 惠永海, 高天明, 张永飞

岭南师范学院化学化工学院, 清洁能源材料化学广东普通高校重点实验室, 广东 湛江 524048

摘要: 设计了荧光和羟基修饰聚天冬氨酸的制备、表征和阻垢性能的综合实验。首先合成了水溶性荧光物质和聚琥珀酰亚胺(PSI), 然后用该荧光物质和乙醇胺修饰PSI并碱性水解, 获得目标阻垢剂。用¹H NMR、凝胶渗透色谱和荧光分光光度计表征该阻垢剂, 并通过静态阻垢试验测试该阻垢剂的阻垢性能。本实验融合了高分子化学、有机化学和分析化学内容, 体现了“合成-表征-分析”的科学研究过程, 强调了“物质-结构-性能”的科研思维模式, 可以培养学生的实验素养和科研能力。

关键词: 聚天冬氨酸; 荧光; 羟基; 阻垢; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Preparation and Antiscalant Properties of Fluorescent and Hydroxyl-Modified Polyaspartic Acid: A Recommended Comprehensive Chemistry Experiment

Lijun Gao*, Rizhen Wen, Yun Wang, Yanbei Guo, Yonghai Hui, Tianming Gao, Yongfei Zhang

Key Laboratory of Clean Energy Materials Chemistry of Guangdong Higher Education Institutes, School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, Guangdong Province, China.

Abstract: A comprehensive experiment was devised focusing on the preparation, characterization, and antiscalant performance of fluorescent and hydroxy-modified polyaspartic acid. Initially, a water-soluble fluorescent material and polysuccinimide (PSI) were synthesized. The PSI was then modified using the fluorescent material and ethanolamine, followed by alkaline hydrolysis to obtain the target antiscalant. The antiscalant was characterized using ¹H NMR, gel permeation chromatography, and fluorescence spectrophotometry, and its antiscalant efficacy was evaluated through static scaling tests. This experiment integrates concepts from polymer chemistry, organic chemistry, and analytical chemistry, embodying the scientific research process of “synthesis-characterization-analysis”. It emphasizes the research thinking model of “substance-structure-property”, aiming to cultivate students’ experimental proficiency and research capabilities.

Key Words: Polyaspartic acid; Fluorescence; Hydroxyl; Scale inhibition; Comprehensive chemistry experiment

1 实验背景

实验教学是高等学校化学类专业人才培养的必修课程。《化学类专业本科教学质量国家标准》^[1]中的化学实践类课程要求: 构建基础实验-综合性实验-研究性实验的多层次实验教学体系, 其中综

收稿: 2023-07-19; 录用: 2023-09-18; 网络发表: 2023-10-20

*通讯作者, Email: gaolj@lingnan.edu.cn

资金资助: 广东省自然科学基金项目(8452404801000033); 岭南师范学院教改项目([2021] 166)

合性和研究性实验学时不少于总实验学时的20%，实验教学除基本内容还可以增加特色内容，实验设计应绿色环保，注重培养学生的创新意识和实践能力。目前，各高校都在积极探索和实践综合化学实验的内容及教学模式，其中，与科研项目相结合设计综合化学实验是提升综合化学实验质量和效果的有效方法之一^[2-4]。

工业生产中在循环冷却水中加入阻垢剂是防止换热设备结垢产生各种不良后果的有效措施^[5,6]，聚天冬氨酸(Polyaspartic Acid, PASP)具有生物降解性，属于绿色环保水处理阻垢剂，对碳酸钙和硫酸钙具有良好阻垢性能^[7]，但对于常见的磷酸钙阻垢效果差，需要对PASP结构进行修饰以增强磷酸钙阻垢性能^[8,9]。通常，聚合物分子链中引入羟基和磺酸基能增强对磷酸钙的阻垢性能^[10]。另外，水处理剂经过荧光标记后可以用于荧光示踪自动加药系统，实时监控药剂浓度，避免人工加药导致过多浪费或过少结垢的不足^[11]，是该领域的热点研究趋势之一^[12]，通过荧光检测药剂浓度还具有灵敏度高、测试成本低的优势。涉及到PASP的荧光修饰，文献报道较少，因为合成聚天冬氨酸是逐步聚合机理，不像聚丙烯酸或聚马来酸类阻垢剂，用含双键的荧光单体参与共聚就可以方便地进行荧光修饰^[13]。高利军等^[10]用三氟化硼催化羟基化聚琥珀酰亚胺(PSI)与9-环氧丙基吡啶反应并碱性水解剩余PSI结构单元获得荧光聚天冬氨酸。该方法第一步需要严格无水反应条件，且原料昂贵，不适合作为本科教学实验。

本文将以上科研项目引入实验教学，并优化了制备方案，采用大宗化工原料和试剂马来酸酐、碳酸铵、间苯二酚、乙醛酸，利用微波方法合成了荧光和羟基修饰的PASP并应用于冷却水阻垢剂。该实验包含高分子化学、有机化学、分析化学内容，将微波方法引入本科生化学实验中，实验设计具有一定特色和应用性，且PASP属于环境友好阻垢剂，绿色环保，切合《化学类专业本科教学质量国家标准》对实践类课程的要求。本实验将科学研究的思维方法融入其中，有利于激发学生的科研热情和创新意识，提高实验操作水平和科研能力，适合化学类专业高年级本科生开设。

2 实验目的

- (1) 掌握水溶性荧光物质的合成原理和方法，巩固有机合成基本操作；
- (2) 掌握荧光基团和羟基对PASP结构修饰的原理和方法；
- (3) 掌握碳酸钙、磷酸钙静态阻垢试验方法，以及巩固EDTA滴定钙离子浓度的原理和方法、掌握磷钼酸铵测定 PO_4^{3-} 浓度的原理和方法；
- (4) 了解核磁共振波谱仪、荧光磷光发光分光光度计、凝胶渗透色谱仪、可见分光光度计等仪器的基本原理及操作，学会分析相关实验数据。

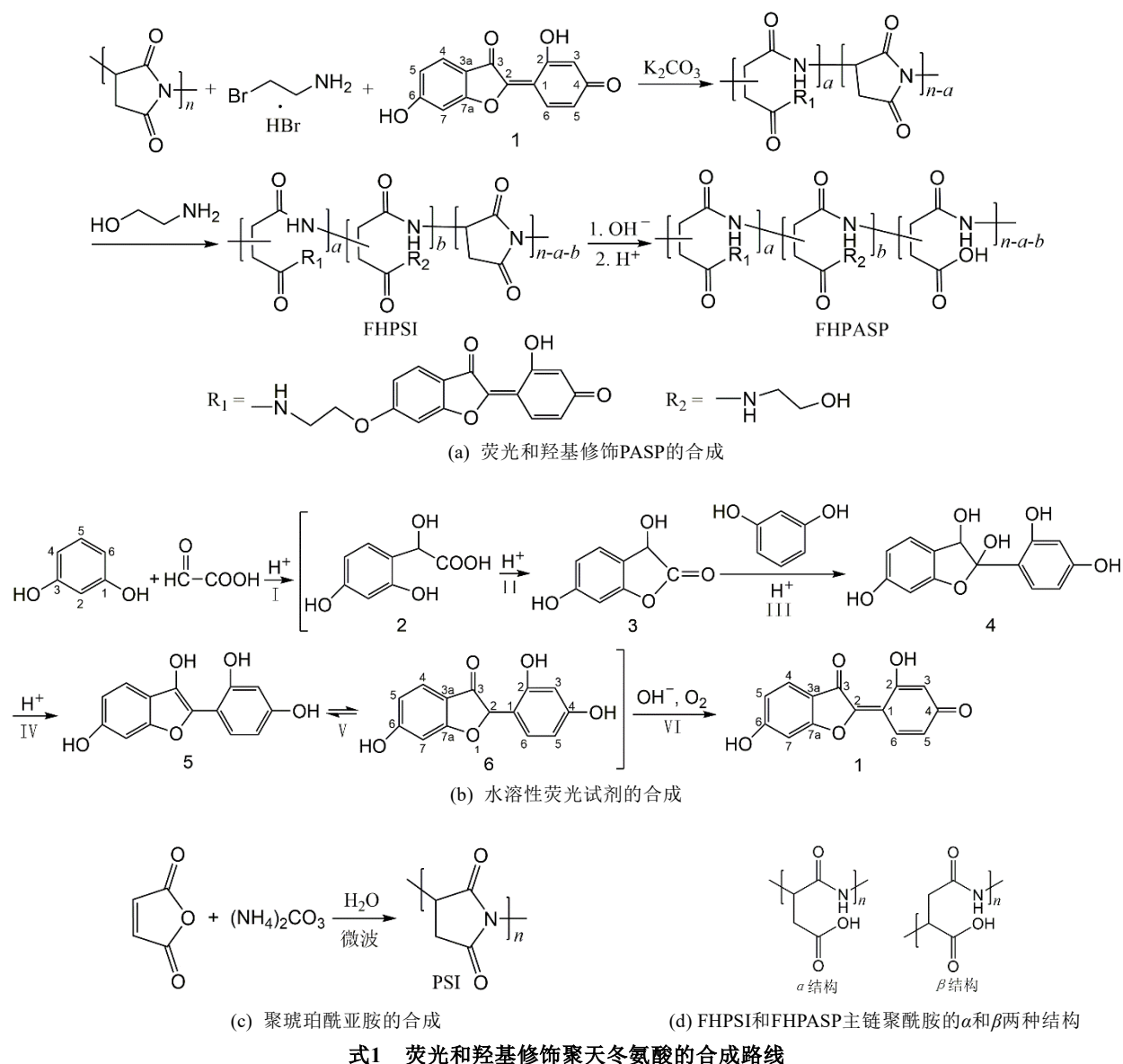
3 实验原理

荧光和羟基修饰聚天冬氨酸的合成路线如式1所示。

3.1 水溶性荧光试剂的合成

水溶性荧光化合物的合成路线如式1(b)所示。由间苯二酚和乙醛酸为原料，在酸催化下加热，首先二者之间发生芳香环的亲电取代(I反应)，生成2-(2,4-羟基苯基)-2-羟基乙酸(化合物2)，然后羧基和羟基分子内酸催化酯化(II反应)生成3,6-二羟基苯并呋喃-2-酮(3)，接着羰基质子化的化合物2与另一分子间苯二酚羟基对位碳原子进行亲电取代(III反应)并脱水消除(IV反应)生成2-(2,4-二羟基苯基)苯并呋喃-3,6-二醇(5)，化合物4中的烯醇结构异构化为酮式结构生成2-(2,4-二羟基苯基)-6-羟基苯并呋喃-3-酮(6) (V反应)，然后在碱性条件下酚羟基被氧化成醌式结构(VI反应)，得到目标产物水溶性荧光试剂(WFR)，(E)-6-羟基-2-(2-羟基-4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)苯并呋喃-3-酮(1)。

第I步酸催化邻苯二酚和乙醛酸进行亲核加成反应时，由于羟基氧上的孤对电子与苯环 π 键形成给电子的共轭效应，因此，羟基的邻对位带负电荷更多一些，4-或6-碳原子进攻质子化的乙醛酸的醛基碳原子，2-碳原子虽然也是邻位，但处于两个羟基之间，位阻偏大，不易进攻醛基碳原子。



式1 荧光和羟基修饰聚天冬氨酸的合成路线

第VI步碱性条件被氧化成醌式结构时,化合物6的2、4、6-酚羟基哪个更容易被氧化?这里,6-羟基被氧化形成醌式结构后,使原来苯环和中间五元环上的羰基的共轭效应不复存在,2-羟基被氧化形成的醌式结构不能和五元环羰基形成共轭,而4-羟基被氧化后,可以形成共轭,能量更低,热力学更有利。因此,产物为4-羟基被氧化的化合物1。

3.2 聚琥珀酰亚胺中间体的合成

以马来酸酐和碳酸铵为原料,两者溶于水,微波加热,合成聚琥珀酰亚胺(Polysuccinimide, PSI)中间体。如式1(c)所示,首先生成马来酸单铵盐,加热后脱水生成单马来酰胺,然后进行迈克尔加成反应生成聚酰胺,最后侧羧基的羟基和酰胺氮原子上的氢脱水成环,生成PSI。聚酰胺根据 -NH_2 加成双键碳原子位置不同,分别生成 α 和 β 两种结构(式1(d))。

3.3 荧光和羟基修饰聚天冬氨酸

合成路线如式1(a)所示。首先,2-溴乙胺的 -NH_2 与PASP中间体PSI发生亲核加成开环反应,同时加入1,1的3a-取代酰基具有吸电子共轭效应,使对位6-酚羟基的酸性比2-酚羟基的酸性大,在碳酸钾

作用下6-酚羟基转变为氧负离子与2-溴乙胺的溴端发生亲核取代反应, 然后2-溴乙胺的氨基与PSI的酰亚胺发生亲核加成反应并开环。因此, 借助2-溴乙胺可以把荧光物质1和PSI进行连接, 使PSI荧光化, 根据PSI开环时碳氮键断键位置不同, 分别得到类似于式1(d)的 α 和 β 两种结构。然后加入乙醇胺, 其氨基和部分未开环的PSI发生加成开环反应, 至此获得荧光和羟基修饰的PSI (FHPSI), 然后碱性水解FHPSI剩余未开环的PSI, 酸化后获得荧光和羟基修饰的聚天冬氨酸(FHPASP)。

3.4 碳酸钙阻垢性能测试

按照国家标准水处理剂阻垢性能的测定——碳酸钙沉积法(GB/T 16632-2019)测试合成阻垢剂的碳酸钙阻垢性能。以含有732 mg·L⁻¹碳酸氢根、240 mg·L⁻¹钙离子和一定量的阻垢剂制备成试液, 用3.8 g·L⁻¹十水四硼酸钠溶液调节pH约为9。在80 °C恒温10 h后, 促使碳酸氢钙加速分解为碳酸钙。达到平衡后测定试液中的钙离子浓度, 钙离子浓度愈大, 表明该阻垢剂的阻垢性能愈好。根据公式(1)计算阻垢率(η)。

$$\eta_{\text{碳酸钙}}(\%) = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2 - \rho_0} \times 100 \quad (1)$$

式中, ρ_1 为加入水处理剂的试液试验后的钙离子(Ca²⁺)质量浓度的数值, 单位为mg·mL⁻¹; ρ_0 为未加水处理剂的空白试液试验后的钙离子(Ca²⁺)质量浓度的数值, 单位为mg·mL⁻¹; ρ_2 为配制水中钙离子(Ca²⁺)质量浓度的数值, 单位为mg·mL⁻¹。

3.5 磷酸钙阻垢性能测试

按照国家标准水处理剂阻垢性能的测定——磷酸钙沉积法(GB-T 22626-2008)测试合成阻垢剂的磷酸钙阻垢性能。原理同碳酸钙阻垢性能测试, 不同的是, 阻垢试液碳酸氢根替换为5.0 mg·L⁻¹磷酸二氢根离子、钙离子浓度为100 mg·L⁻¹, 阻垢率公式中钙离子浓度替换为磷酸根离子浓度。

3.6 阻垢试验各溶液浓度测定

碳酸氢钠储备液浓度(约18.3 g·L⁻¹ HCO₃⁻)用盐酸标准溶液滴定, 溴甲酚绿-甲基红为指示剂, 溶液由绿色变为暗红色为终点。

氯化钙储备液浓度(约6 g·L⁻¹ Ca²⁺)用乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)标准溶液滴定, 钙-羧酸(0.2 g 钙-羧酸与100 g氯化钾混合研磨)为指示剂, 溶液由酒红色变为亮蓝色为终点。

盐酸标准溶液浓度(约0.1 mol·L⁻¹)用碳酸钠基准物标定, 溴甲酚绿-甲基红为指示剂, 溶液由绿色变为暗红色为终点。

EDTA-2Na标准溶液浓度(0.01 mol·L⁻¹)用碳酸钙基准物标定。

阻垢试验后, 试液中钙离子浓度用EDTA-2Na标准溶液滴定。

阻垢试验后, 试液中磷酸根离子浓度用钼酸铵分光光度法测定(GB/T 6913-2023)。其原理为: 酸性介质中, 在铋盐(酒石酸铋钾)存在下, 正磷酸盐与钼酸铵反应, 生成磷钼杂多酸, 立即被抗坏血酸还原, 生成蓝色络合物, 在710 nm波长下具有最大吸收峰, 其吸光度值与正磷酸盐的浓度成正比例关系, 可以用可见分光光度计测定PO₄³⁻浓度。

4 实验试剂与仪器

试剂: 间苯二酚、乙醛酸、盐酸、氢氧化钾、氢氧化钠、马来酸酐、碳酸铵、乙醇胺、2-溴乙胺氢溴酸盐、碳酸钾、*N,N*-二甲基甲酰胺、无水乙醇、二水合乙二胺四乙酸二钠、二水合氯化钙、碳酸氢钠、十水合四硼酸钠、钙羧酸指示剂、氯化钾、四水合钼酸铵、抗坏血酸、酒石酸铋钾、甲酸、硫酸、磷酸二氢钾。以上试剂均为分析纯, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

仪器: 家用微波炉, 分析天平, 恒温磁力搅拌器, 真空干燥箱, 循环水式真空泵, 恒温水浴锅, 荧光分光光度计(LS-55, 美国PerkinElmer), 核磁共振波谱仪(DRX-400, 德国Bruker), 凝胶渗透色谱仪(Waters1515, 美国Waters), 可见分光光度计(722N, 上海精科)。

5 实验内容

5.1 实验步骤

1) 水溶性荧光试剂的合成。

0.33 g (4.5 mmol)乙醛酸、1.6 mL水加入5 mL圆底烧瓶中，溶解后，加入1.24 g (11.3 mmol)间苯二酚。固态全部溶解后，加入2滴37%盐酸溶液，摇匀，转移至设置为110 °C的油浴中，磁力搅拌。在80 °C时反应溶液开始变浑浊，1.5 h后析出大量固体颗粒，停止反应。进行减压抽滤，每次用5 mL冷蒸馏水洗涤3次，将滤饼转移至表面皿上，在35 °C真空干燥，得到白色固体，产量0.75 g，产率65%。

称取上述产物0.52 g (2 mmol)于10 mL圆底烧瓶中，加入5 mL无水乙醇，溶解后变成乳白色粘稠液体。加入0.22 g (4 mmol) KOH，溶液马上变成紫色，转移至油浴锅中(温度设为50 °C)，磁力搅拌。30 min后溶液变为红棕色，2 h后停止反应。减压蒸掉乙醇得到固体。40 °C真空干燥箱2 h，得到红棕色固体，即WSFR，产量0.36 g，产率71%。产物加入水中，显示绿色溶液，黑暗中有绿色荧光现象。

2) 中间体聚琥珀酰亚胺的合成。

0.98 g (0.1 mol)马来酸酐和7.2 g (0.75 mol)碳酸铵置于500 mL烧杯中，混匀，加入10.0 mL蒸馏水，摇匀，固体完全溶解后，将烧杯迅速放入微波炉中，调节微波炉至高温档(800 W)，加热5 min，得到红棕色泡沫状产物，将其研成粉末，每次用20 mL蒸馏水倾析洗涤3次，减压过滤，在80 °C真空干燥至恒重，得粉红色粉末，产量8.6 g，产率约88%。

3) 荧光和羟基修饰聚天冬氨酸的合成。

0.5 g (约5.2 mmol，按结构单元计)PSI、0.04 g (0.16 mmol，约为PSI的3 mol%，摩尔百分比，下同)WSFR、0.032 g (0.16 mmol) 2-溴乙胺氢溴酸盐、1.5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺置于5 mL圆底烧瓶中。固体溶解后，加入0.088 g (0.64 mmol)无水碳酸钾，60 °C油浴中磁力搅拌反应4 h。然后加入0.13 g (2.1 mmol，PSI的40 mol%)乙醇胺，继续加热反应30 min。反应物缓慢滴入不断搅拌的6 mL无水乙醇中析出聚合物，抽滤，滤饼用无水乙醇洗涤三次，40 °C真空干燥至恒重，得到棕色固体0.6 g，为荧光和羟基修饰的PSI。

以上产物0.4 g置于5 mL圆底烧瓶中，加入0.12 g NaOH (3 mmol)溶于1 mL水的溶液，在60 °C水浴中搅拌反应30 min。用浓盐酸调反应液的pH为3-4，然后滴入不断搅拌的6 mL无水乙醇中析出固体，用无水乙醇洗涤多次，连同烧杯置于80 °C真空干燥箱中干燥至恒重，得到黄色固体0.41 g，为荧光和羟基修饰的PASP。

4) 聚天冬氨酸的合成。

作为对照，制备PASP。用PSI碱性水解再酸化获得。具体为：0.41 g (10.3 mmol) NaOH溶于4 mL水中，加入1 g PSI，60 °C水浴中磁力搅拌30 min。用浓盐酸调反应液的pH为3-4，然后滴入不断搅拌的25 mL无水乙醇中析出固体，用无水乙醇洗涤多次，连同烧杯置于80 °C真空干燥箱中干燥至恒重，得到淡黄色固体1.1 g。

5) 分析测试。

采用核磁共振波谱仪(DRX-400，德国Bruker)测试产物¹H NMR谱表征产物结构，以氧化氘为溶剂；采用凝胶渗透色谱仪(Waters1515，美国Waters)测定产物分子量；采用荧光分光光度计(LS-55，美国PerkinElmer)测试产物荧光性能。

6) 碳酸钙阻垢性能测试。

配制储备液：氢氧化钾溶液：200 g·L⁻¹。碳酸氢钠标准溶液：称取25.2 g碳酸氢钠于100 mL烧杯中，蒸馏水溶解并转移到100 mL容量瓶中，定容。用移液管移取5.00 mL于250 mL锥形瓶中，加入50 mL水、4滴溴甲酚绿-甲基红指示剂，用盐酸标准溶液滴定，溶液由绿色变为暗红色为终点，计算出储备液中HCO₃⁻的浓度为18.4 mg·mL⁻¹。氯化钙标准溶液：称取16.7 g无水氯化钙于100 mL烧杯中，蒸馏水溶解并转移到100 mL容量瓶中，定容。用移液管移取2.00 mL于250 mL锥形瓶中，加入80 mL水、5 mL氢氧化钾溶液、0.1 g钙-羧酸指示剂，用0.01 mol·L⁻¹ EDTA-2Na标准溶液滴定，溶液由酒红

色变为亮蓝色为终点, 计算出储备液中 Ca^{2+} 的浓度为 $6.1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。硼砂缓冲溶液: 称取 3.80 g 十水四硼酸钠溶于水并定容于 100 mL 容量瓶中, pH 约为 9 。阻垢剂溶液: $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 定容于 500 mL 容量瓶。

阻垢试验: 500 mL 容量瓶中, 依次加入 250 mL 水、 19.7 mL 氯化钙标准溶液、一定量的阻垢剂溶液, 摇匀, 再加入 20 mL 硼砂缓冲液, 用水冲淋容量瓶颈部, 摇匀。再缓慢加入 19.9 mL 碳酸氢钠标准溶液, 边加边摇, 防止局部离子浓度过大, 导致生成碳酸钙, 溶液变浑浊。最后定容。转移到 1000 mL 洁净的锥形瓶中, 锥形瓶上置带塞子的冷凝管, 不通冷却水。锥形瓶置于 $80 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中, 恒温 10 h , 期间水浴液面应高于试验水液面。恒温 10 h 后趁热用中速定量滤纸过滤, 滤液冷却后, 移取 25 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 加入 80 mL 水、 5 mL 氢氧化钾溶液、 0.1 g 钙-羧酸指示剂, 用 EDTA-2Na 标准溶液滴定溶液由酒红色变为亮蓝色为终点。同时滴定空白试液(不加阻垢剂)以及配制试液水(不加热)中 Ca^{2+} 的浓度。按公式(1)计算碳酸钙的阻垢率。

7) 磷酸钙阻垢性能测试。

配制储备液: 氯化钙标准溶液、硼砂缓冲液和阻垢剂溶液同碳酸钙阻垢试验。另需配制, 磷酸二氢钾标准储备溶液: 含 PO_4^{3-} $0.125 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 称取事先在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过的磷酸二氢钾 0.1791 g , 用水溶解并定容于 1000 mL 容量瓶中。磷酸二氢钾标准溶液: 含 PO_4^{3-} $0.0125 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 移液管移取磷酸二氢钾标准储备溶液 10 mL 到 100 mL 容量瓶中, 稀释至刻度。硫酸溶液: 浓硫酸和水体积比为 $1:1$ 。抗坏血酸溶液: $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $10 \text{ g} \pm 0.5 \text{ g}$ 抗坏血酸溶解于 $100 \text{ mL} \pm 5 \text{ mL}$ 水中, 储存在棕色瓶中, 冰箱冷藏可保存 2 周。钼酸铵溶液: $26 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 称取 13 g 钼酸铵, 精确至 0.5 g , 0.35 g $1/2$ 水合酒石酸锑钾, 精确至 0.01 g , 溶于 200 mL 水中, 加入 230 mL 硫酸溶液, 混匀, 冷却后用水稀释至 500 mL , 混匀, 储存于棕色瓶中。

分光光度法测定 PO_4^{3-} 浓度所用工作曲线的绘制: 分别取 0 (空白)、 1.00 、 2.00 、 3.00 、 4.00 、 5.00 、 6.00 、 7.00 、 8.00 mL 磷酸二氢钾标准溶液于 9 个 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至约 40 mL , 依次加入 2.0 mL 钼酸铵溶液、 1.0 mL 抗坏血酸溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 10 min , 用分光光度计在 710 nm 处, 在 1 cm 吸收池中以空白调零测吸光度, 以吸光度值为纵坐标, PO_4^{3-} 浓度为横坐标, 绘制工作曲线。

阻垢试验: 500 mL 容量瓶中, 依次加入 250 mL 水、 8.2 mL 氯化钙标准溶液、一定量的阻垢剂溶液, 摇匀, 再加入 20 mL 硼砂缓冲液, 用水冲淋容量瓶颈部, 摇匀。再缓慢加入 20 mL 磷酸二氢钾标准溶液, 边加边摇, 防止局部离子浓度过大, 导致生成磷酸钙, 溶液变浑浊。最后定容。转移到 1000 mL 洁净的锥形瓶中, 置于 $80 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中, 恒温 10 h , 期间水浴液面应高于试验水液面。恒温 10 h 后趁热用中速定量滤纸过滤, 滤液冷却后, 用移液管移取 20 mL 滤液加入 50 mL 容量瓶中, 按照以上描述的分光光度法测定 PO_4^{3-} 浓度的方法测定每组试验水中的 PO_4^{3-} 的浓度。按公式(1) (其中 Ca^{2+} 浓度替换为 PO_4^{3-} 浓度)计算磷酸钙的阻垢率。

5.2 实验结果与讨论

1) 结构表征。

图1为阻垢剂FHPASP的 ^1H NMR谱图。化学位移(δ , D_2O): 8.33 (1H , CONH), 7.81 , 6.79 , 6.59 , 6.40 (6H , H-Ar), 4.56 (1H , $\text{CH}_2\text{CH-CONH}$), 4.37 (1H , $\text{CH}_2\text{CH-COR}$, R 为如式1(a)所示的 $-\text{OH}$, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$, Ar 来自WSFR), 3.55 (2H , $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 3.22 (2H , $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.56 – 2.66 (2H , CHCH_2CONH), $\delta 4.70$ 的峰来自氧化氙的残留氢。通过产物结构的 ^1H NMR谱图解析, 证明为目标物质。凝胶渗透色谱测定FHPASP的数均分子量为 $3250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分子量分布指数为 2.3 。

2) 荧光性能。

图2为WSFR的荧光激发发射光谱图, 用 321 nm 激发, 在 524 nm 处有最大发射峰。图3为PASP和不同浓度FHPASP水溶液的荧光光谱图, 荧光强度和浓度的数据列于表1。WSFR修饰PASP后, 荧光

最大发射峰红移至526 nm。FHPASP水溶液的荧光强度随浓度增大逐渐增强，并呈良好的线性关系(图4): $Y = 151.5 + 7.7 X$, 相关系数R的平方为0.9999。作为对照，PASP无荧光性能。

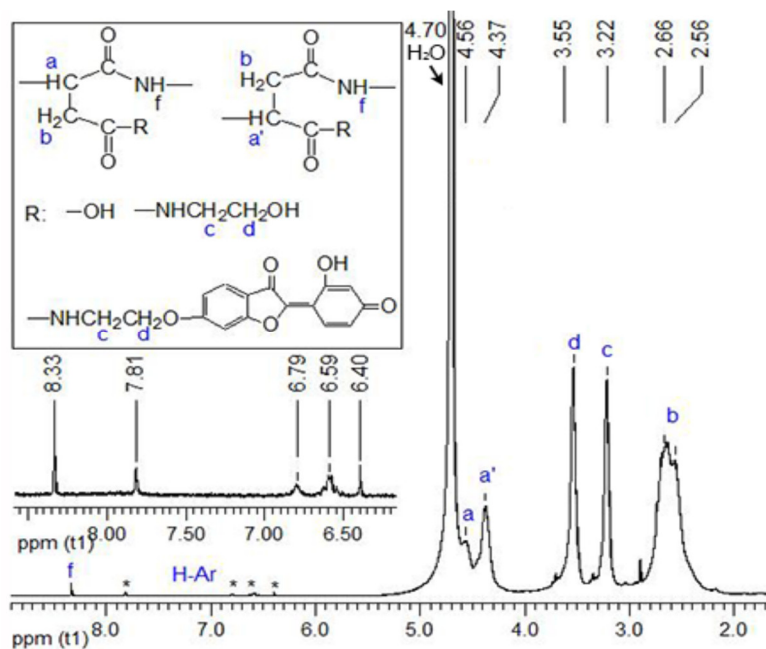


图1 FHPASP的¹H NMR谱图

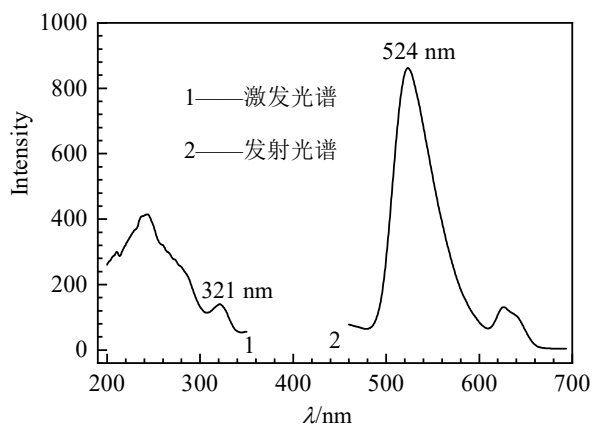


图2 WSFR的荧光光谱图

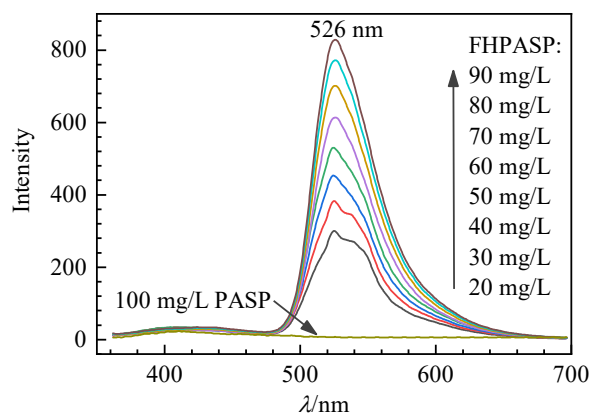


图3 PASP和不同浓度FHPASP水溶液荧光光谱

表1 PASP和不同浓度FHPASP水溶液的荧光强度值

FHPASP浓度/(mg·L ⁻¹)	526 nm峰的荧光强度	FHPASP浓度/(mg·L ⁻¹)	526 nm峰的荧光强度
20	301	70	701
30	384	80	771
40	455	90	829
50	531	100 ^a	5
60	612		

^a为PASP

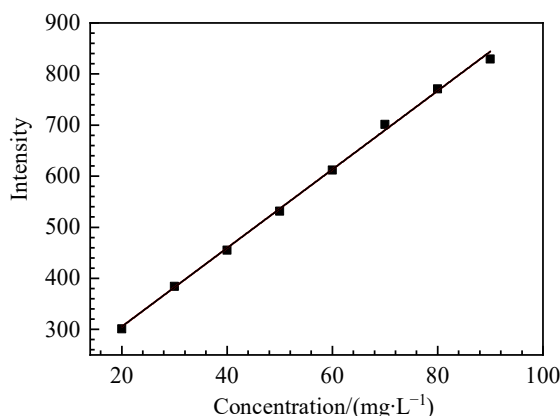


图4 FHPASP水溶液浓度和荧光强度线性关系

3) 碳酸钙阻垢性能。

设置阻垢试液中FHPASP的浓度分别为0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 mg·L⁻¹，测定对碳酸钙的阻垢性能，并与相同浓度的PASP对照，结果如图5所示。FHPASP和PASP对碳酸钙的阻垢性能都有普遍存在的阈值效应，FHPASP在1 mg·L⁻¹时，阻垢率迅速增大，之后增大趋势变缓，PASP的阈值浓度在0.5 mg·L⁻¹。在4 mg·L⁻¹时，FHPASP和PASP阻垢率基本趋于平缓，分别为73%和89%；10 mg·L⁻¹时，分别为79%和93%。与PASP相比，FHPASP经过修饰后，碳酸钙阻垢率有所下降，这是因为，修饰后一部分羧基被羟基替换，而羧基对碳酸钙阻垢效果优于羟基^[6]。羧基对Ca²⁺的螯合能力起分散和晶格畸变作用，是阻碳酸钙垢的主要官能团^[14]。

4) 磷酸钙阻垢性能。

设置阻垢试液中FHPASP的浓度分别为1、2、4、6、8、10、12、14、16、18、20 mg·L⁻¹，测定对磷酸钙的阻垢性能，并与相同浓度的PASP对照，结果如图5所示。FHPASP和PASP对磷酸钙的阻垢率随浓度增大而增大，FHPASP也存在阈值效应，阻垢率在10 mg·L⁻¹时迅速增大，20 mg·L⁻¹时达到最大97%。PASP对磷酸钙的阻垢性不存在阈值效应，当浓度为16 mg·L⁻¹时阻垢率达到30%，之后随浓度增大阻垢率基本不变。与PASP相比，FHPASP引入羟基后，对磷酸钙的阻性能显著增强，同理是因为，修饰后一部分羧基被羟基替换，而羟基对磷酸钙阻垢效果优于羧基^[10]。羟基可以和钙离子络合，阻止钙离子和磷酸根离子结合^[15]，从而起到阻磷酸钙垢的效果。

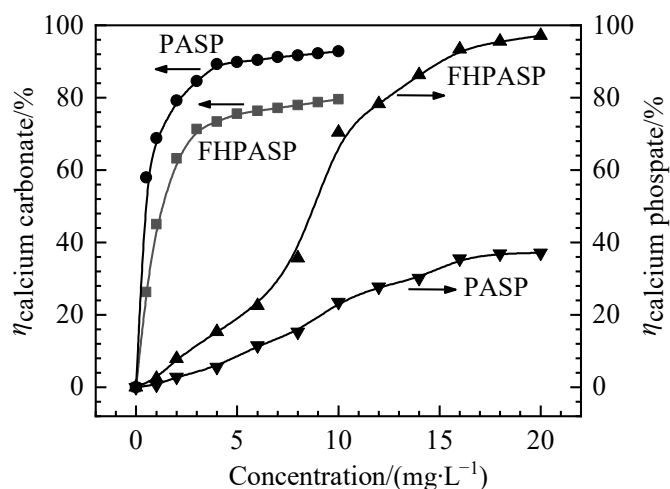


图5 FHPASP和PASP对碳酸钙和磷酸钙的阻垢性能

6 教学组织形式和实施成效

6.1 教学组织形式

岭南师范学院化学化工学院高分子材料与工程专业开设了创新综合实验课程，共64学时，设置10个综合实验，本文介绍的实验为其中之一。授课对象为第7学期大四学生，人数30–50人，分组进行，4–5人/组，学生根据兴趣，每组选择参加4个实验。

本综合实验内容如图6所示，包括前期预习、方案制定、阻垢剂合成、结构表征和阻垢性能测试、数据处理和撰写实验报告。前期预习的内容包括水溶性荧光试剂和聚合物PSI的合成方法，聚合物PASP的荧光和羟基修饰方案，FHPASP荧光性能和阻垢性能的测试方法。其中涉及到高分子化学实验、有机化学实验和分析化学实验的基础知识和PASP改性研究的科研文献。整个实验的实施都以学生为主体，教师起引导作用，培养学生勤于思考的习惯，提高综合利用各类仪器设备和实验方法分析和解决问题的能力。

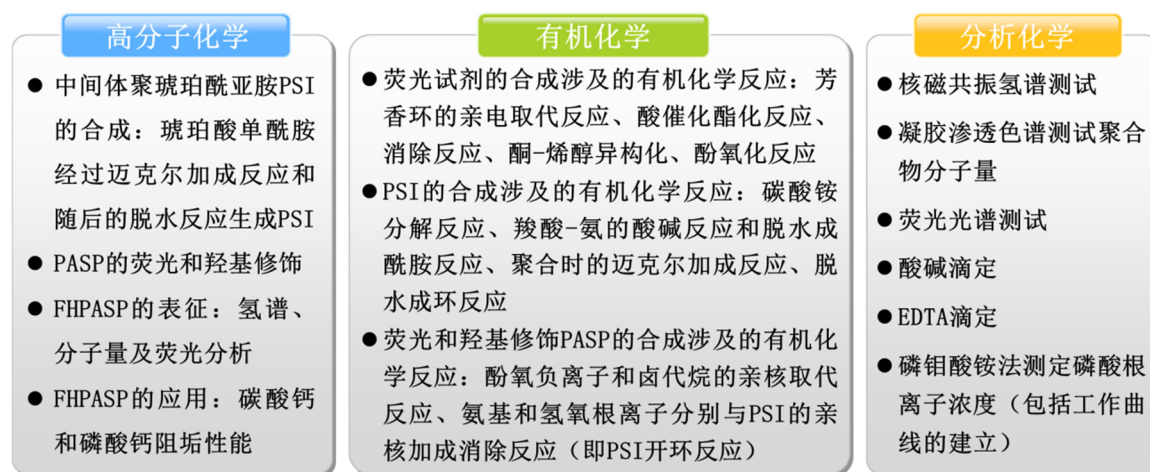


图6 高分子化学、有机化学、分析化学综合性实验模块

给定题目和相关问题后，让学生带着问题检索文献。

问题1：用间苯二酚和乙醛酸制备水溶性荧光试剂的原理是什么？

问题2：PASP的中间体PSI的合成原理是什么？

问题3：对PASP进行荧光和羟基修饰起什么作用？该问题指明了结构和性能的联系。

问题4：凝胶渗透色谱测试聚合物分子量的原理是什么？

问题5：如何分别配制一定浓度的氯化钙、碳酸氢钠、磷酸二氢钾储备液？

问题6：酸碱滴定、EDTA滴定钙离子的原理是什么？

问题7：磷钼酸铵法测定磷酸根离子浓度的原理是什么？

经过汇总文献资料，每位组员都给出实验方案。

然后在教师指导下，展开讨论，精修实验方案，并提出实验注意事项：

(1) 阻垢性能测试时，盛装阻垢试液的锥形瓶务必清洗干净，防止个别锥形瓶中杂质促进晶体生长，使平行试验产生较大偏差；

(2) 量取储备液的移液管要用铬酸洗液清洗干净，不能挂水珠，防止各平行阻垢试液溶液量取不一致；

(3) 混合可成垢的储备液时，如向氯化钙溶液中加入碳酸氢钠溶液时，务必足够稀释和摇动，并缓慢加入，防止局部浓度过大，提前析出垢质；

(4) 实验安全方面，间苯二酚、浓硫酸按规范安全使用和操作；微波炉工作时保持安全距离。

6.2 实施成效

该综合实验的实施,在提升学生基本知识、基本理论和基本技能方面效果显著。实验设计环节和能力培养见表2。预习阶段,通过学习并深入理解有机反应机理、高分子反应机理以及分析测试原理,既加强学生的基本知识,提高基本理论水平,又指导学生在实验操作时应该注意哪些细节问题。分析测试阶段,用仪器数据支持所合成化合物的结构正确,这样既加强了学生基本技能训练,又避免了在普通实验中缺少表征的“瞎子摸象”的现象,真正让学生体会到科学实验必须建立在坚实的实验数据基础上,培养学生树立实事求是的科学研究精神。数据整理和撰写报告阶段,学生会运用Origin进行数据作图、用MestReNova进行核磁共振波谱分析、用ChemDraw编辑化学结构式,提升了学生实验数据分析处理能力和图表绘制能力。整个实验的完成,不同于普通实验基础实验“照方抓药”式的教学模式,学生在检索文献、讨论方案、具体实施、撰写报告各阶段发挥了积极的主观能动性,大大加强了学生独立分析解决问题的能力。

表2 实验设计环节与能力培养

实验流程	内容	培养能力
实验预习	根据题目和问题,查阅文献	独立检索文献的能力
实验方案	讨论文献,提出实验初步方案并讨论 确定最终方案	文献归纳总结能力
实验操作	制备水溶性荧光物质和荧光和羟基修饰聚天冬氨酸 表征结构及荧光性能测试 阻垢性能测试	有机合成、高分子合成相关机理及微波法合成的特点 仪器原理和操作流程 阻垢测试原理和操作细节对实验结果的影响
数据处理和撰写 实验报告	对结构表征、荧光性能和阻垢性能结果进行作图并分析;撰写实验报告(以 科论文格式)	学会运用Origin、MestReNova、ChemDraw软件作图或编辑化学 结构式,提升学生实验数据分析处理能力、图表绘制能力以及 科论文组织撰写能力

岭南师范学院以“挑战杯”竞赛为大学生创新创业工作的龙头,注重学生创新精神和实践能力的培养。本综合实验相关内容“强磷酸钙阻垢性的荧光聚天冬氨酸”曾参加第十三届“挑战杯”广东大学生课外学术科技作品竞赛,获得二等奖。作为高分子材料与工程专业的创新综合实验,深受学生喜欢,高分子材料与工程专业每届几乎一半的学生选择该综合实验。实验过程中呈现直观的现象对比,如PASP在紫外灯下几乎无荧光,经过修饰的PASP具有亮黄色荧光;滴定实验中溶液颜色的变化;阻垢试液后空白试液(不加阻垢剂)出现很多白色垢质(碳酸钙或磷酸钙),加阻垢剂的试液垢质较少或几乎没有;经过羟基修饰的PASP的阻垢试液中磷酸钙垢比没有修饰的PASP少很多。学生通过实验现象的对比,用实践证明PASP经过官能团修饰后,其性能发生显著提升。学生在实验过程中不仅加深了对理论知识的理解,而且对自己的实验结果颇有成就感,激发了对科学研究的兴趣,其中不少学生坚定了本科毕业后继续攻读研究生的决心。

7 结语

本文推荐了一个以高分子化学内容为主、融合了有机化学和分析化学的综合性本科实验。在实验过程中需要进行一系列高分子化学、有机化学以及分析化学的相关实验操作以及数据处理作图分析,有利于提升学生“三基”能力。通过比较PASP结构修饰前后性能的优化,有利于激发学生的科研热情,培养创新能力,达到综合化学实验课程目标,符合应用型创新人才培养要求。本实验涉及

环境友好聚合物阻垢剂的合成、结构修饰和表征以及性能评价,符合绿色化学发展理念,不仅易操作、成本低,而且具有应用性,适合推广。

参 考 文 献

- [1] 教育部高等学校教学指导委员会. 普通高等学校本科专业类教学质量国家标准. 北京: 高等教育出版社, 2018: 135.
- [2] 厉江华, 唐俊涛, 梅梅, 陈万松, 陈立妙, 周发, 黄健涵, 刘又年. *大学化学*, **2022**, *37* (12), 2112001.
- [3] 张珮娟, 赵博, 何凤仪, 罗寒飞, 申起飞, 党东锋. *大学化学*, **2022**, *37* (12), 2112045.
- [4] 程鹏玮, 罗镇, 车钰灿, 刘欲文, 柯福生, 程功臻. *大学化学*, **2022**, *37* (11), 2207146.
- [5] Hu, Y. L.; Chen, C. M.; Liu, S. T. *Water Sci. Technol.* **2022**, *85* (5), 1500.
- [6] Oshchepkov, M. S.; Rudakova, G. Y.; Tkachenko, S. V.; Larchenko, V. E.; Popov, K. I.; Tusheva, M. A. *Therm. Eng.* **2021**, *68* (5), 370.
- [7] Spinhaki, A.; Kamaratou, M.; Skordalou, G.; Petratos, G.; Demadis, K. D. *Geothermics* **2021**, *89*, 101954.
- [8] Xu, Y.; Zhang, B.; Zhao, L. L.; Cui, Y. C. *Desalination* **2013**, *311*, 156.
- [9] Yuan, X. J.; Dong, S. Y.; Zheng, Q. A.; Yang, W. K.; Huang, T. L. *Chem. Eng. J.* **2020**, *389*, 124296.
- [10] Feng, J. Y.; Gao, L. J.; Wen, R. Z.; Deng, Y. Y.; Wu, X. J. *Desalination* **2014**, *345*, 72.
- [11] Tkachenko, S.; Ryabova, A.; Oshchepkov, M. *ChemNanoMat* **2022**, *8* (2), e202100370.
- [12] Jafar Mazumder, M. A. *Coatings* **2020**, *10* (10), 928.
- [13] Liu, G.; Huang, J.; Zhou, Y.; Yao, Q. Z.; Yang, Y.; Ling, L.; Wang, H. C.; Wu, W. D.; Sun, W.; Hu, Z. J. *Des. Monomers Polym.* **2013**, *16* (1), 89.
- [14] Zhao, J. L.; Zhang, M. L.; Zhang, Z. K.; Ma, C.; Cao, Z. Y.; Ni, S. F.; Xu, Y. *Desalination* **2022**, *543*, 116101.
- [15] Deng, Y.; Zhang, T.; Clark, J.; Aminabhavi, T.; Kruse, A.; Tsang, D. C. W.; Sharma, B. K.; Zhang, F.; Ren, H. *Green Chem.* **2020**, *22* (17), 5628.