

报告时间: 2026年04月25日

姓名: 谢俊龙

年级: 博一

本周进行合成实验、Sc/Ni 选择性实验。

签名: 谢俊龙 日期: 2026.04.20 证人签名: 日期:

林双排管

配标曲及稀释液

0.1M Sc或Ni需 500ppb 标曲以建立标曲拟合线。

Std: 500ppb

取 19.9999g Sc, Ni, Mn 1ppm 混标 (2026.04.13 配制, 见本册 98页), 加入 0.0400g 10ppm Y 标液 (2026.03.29 配制, 见本册第85页), 加 2% 硝酸 (2026.03.23 配制) 至总重 40.0001g, 摇匀。

签名: 谢俊龙 日期: 2026.04.20 证人签名: 日期:

COF 18-5 扩大合成 命名 18-5-4

COF 18-5 的条件扩大至 50 倍 (COF 18-5 参考本册 82 页 (合成: 88 页 (观察)))

O=C(O)c1c(O)c(O)c(O)c1

(E)

ClP(=O)(Cl)N1=NP(=O)(Cl)N1

(B)

CAS: 610-02-6 CAS: 940-71-6

MW: 170.12 MW: 347.66

生产商: Adamas-beta 生产商: Adamas-beta

中文名: 2,3,4-三羟基苯甲酸 中文名: 三氯化磷精

投料: 12 mmol E, 即 2.041g E
6 mmol B, 即 2.080g B
100 mL Diox, 4.150g K₂CO₃ (无水)

仪器: 250 mL 两口烧瓶, 球形冷凝管, T型三通带门塞, 气球

密闭容器, 180°C 油浴, 反应三天

反应时间: 2026.04.20, 14:15 ~ 2026.04.23, 14:15

注: 反应时剧烈沸腾, 冷凝管中及烧瓶上壁有白色固体, 随时间延长变为棕色。

反应后, 使用水离心时, 损失大部分沉淀, (加水时, 先变橙黄色后变灰绿色) 抽滤得少量固体。

签名: 谢俊志

日期: 2026.09.21

证人签名:

日期:

配 ICP 稀释液

样9: 2026.04.08, 0.1 M Sc 吸附实验 (本册 95页) 0min 滤液

x10000: 取 0.3999g x100 稀释液 (见本册 99页, 10页),
加 0.0401g 10ppm Y 标液, 加 2% 硝酸至 40.000g, 摇匀。

样10: 2026.04.08, 0.1 M Sc 吸附实验 (本册 95页) 180 min 滤液

x10000: 取 0.4001g x100 稀释液 (见本册 99页, 10页),
加 0.4000g 10ppm Y 标液, 加 2% HNO₃ 至 40.0000g, 摇匀。

样11至样18为 2026.04.15 (本册 102页) 吸附实验滤液

样11: 100ml 0.1 M Sc, DB18C6-HCP, 0min

x100: 0.4000g 原液, 加 2% HNO₃ 至 40.0001g

x10000: 取 0.4001g x100, 加 0.0399g 10ppm Y 标液, 加
加 2% HNO₃ 至 40.0000g, 摇匀。

样12: 100ml 0.1 M Sc, 100mg DB18C6-HCP, 180 min

x100: 0.4001g 原液, 加 2% HNO₃ 至 39.9999g, 摇匀。

x10000: 取 0.4000g x100, 加 0.0401g 10ppm Y 标液,
加 2% HNO₃ 至 39.9999g, 摇匀。

样13: 100ml 0.1 M Sc, 100mg CPF-1, 0min

x100: 取 0.4000g 原液, 加 2% HNO₃ 至 40.0000g, 摇匀。

x10000: 取 0.4000g x100, 加 0.0401g 10ppm Y 标液,
加 2% HNO₃ 至 40.0001g, 摇匀。

样14: 100ml 0.1 M Sc, 100mg CPF-1, 0min 180min

x100: 取 0.4000g 原液, 加 2% HNO₃ 至 39.9999g, 摇匀。

x10000: 取 0.3999g x100, 加 0.0401g 10ppm Y 标液, 加
加 2% HNO₃ 至 40.0001g, 摇匀。

签名: 谢俊宏

日期: 2026.09.21.

证人签名:

日期:

配ZCP稀释液

样15至样18为 2026.04.15 吸附实验滤液

样15: ~~100~~ 100 mL 0.1 M Ni, 100 mg DB18 C6-HCP-1. 0 min

×100: 取 0.4000 g 原液, 加 2% HNO₃ 至 40.0001 g, 摇匀.

×10000: 取 0.3999 g ×100, 加 0.0401 g 10 ppm Y 标液, 摇匀.
加 2% HNO₃ 至 40.0000 g, 摇匀.

样16: 100 mL 0.1 M Ni, 100 mg DB18 C6-HCP-1. 180 min.

×100: 取 0.4000 g 原液, 加 2% HNO₃ 至 39.9999 g, 摇匀.

×10000: 取 0.4001 g ×100, 加 0.0401 g 10 ppm Y 标液,
加 2% HNO₃ 至 40.0001 g, 摇匀.

样17: 100 mL 0.1 M Ni, 100 mg CPF-1. 0 min.

×100: 取 0.4000 g 原液, 加 2% HNO₃ 至 40.0001 g, 摇匀.

×10000: 取 0.4000 g ×100, 加 0.0401 g 10 ppm Y 标液,
加 2% HNO₃ 至 39.9999 g, 摇匀.

样18: 100 mL 0.1 M Ni, 100 mg CPF-1. 180 min.

×100: 取 0.4001 g 原液, 加 2% HNO₃ 至 40.0000 g, 摇匀.

×10000: 取 0.4000 g ×100, 加 0.0399 g 10 ppm Y 标液,
加 2% HNO₃ 至 40.0000 g, 摇匀.

签名: 谢俊龙 日期: 2026.04.22 证人签名: 日期:

COF-22 烧瓶合成

(E)

(D)

CAS:	610-02-6	108-77-0
MW:	170.12	184.41
产地:	Adamas-beta	Adamas-beta
中文名:	2,3,4-三氯苯甲酸	2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪

COF 22-1: 2mmol E (理论称量 340.24mg, 实际称量 340.6mg).
 2mmol D (理论称量 368.8mg, 实际称量 368.9mg)
 50ml Diox, 注射器缓慢注射 21ml 三乙胺.
 搅拌, 密闭容器 (接气球), 180°C 反应三天 (2026.04.22. 21:40 ~ 2026.04.25. 21:40)

COF 22-2: 2mmol E (理论称量 340.24mg, 实际称量 340.6mg).
 2mmol D (理论称量 ^{368.82}369.1mg, 实际称量 369.1mg)
 50ml Diox, 1g K₂CO₃
 密闭容器 (接气球), 油浴, 搅拌, 180°C 反应三天.
 反应时间: 2026.04.22. 21:10 ~ 2026.04.25. 21:10.

反应现象, COF 22-1: 溶液沸腾, 注入三乙胺时形成浅黄色悬浊液, 随反应时间~~延长~~
 烧瓶壁上出现橙色固体.

COF 22-2: 溶液沸腾, 白色悬浊液, 随反应时间~~久~~, 烧瓶壁上出现浅黄色
 固体.

签名: 谢俊龙 日期: 2026.04.23 证人签名: 日期:

取 50mg CPF-1, 装入滤纸并用棉线扎固定.
 放入 140°C 水 + THF 索提装置中.
 浸泡时间: 2026.04.23. 9:40 ~ 2026.04.24. 9:40.
 干燥后称重, 得 24.3mg.

签名: 谢俊友 日期: 2026.04.25.

证人签名:

日期:

Se/Ni 选择性实验

依据吸附材料不同, 分为三组, 每组参数均为:

~~100 ml~~ 0.1 mmol Se, 0.1 mmol Ni, 100 ml 0.5 mmol H_2SO_4 , 50mg 吸附

配成 pH \approx 3, Se^{2+} , Ni^{2+} 浓度均为 1 mmol/L 的溶液, 均加 50mg 吸附材料

Se^{2+} 使用 $SeCl_3 \cdot xH_2O$ 配成 Ni^{2+} 使用 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 配成.

依据此前 LCP 溶液结果反推 $SeCl_3 \cdot xH_2O$ 与 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 用量.

Se: 4750 ppm \sim 100 ml \sim 475 mg $Se^{2+} \sim$ 2.954 g $SeCl_3 \cdot xH_2O$

则 0.1 mmol Se^{2+} 即 4.4956 mg Se^{2+} 需 27.96 mg $SeCl_3 \cdot xH_2O$

Ni: 5800 ppm \sim 100 ml \sim 580 mg $Ni^{2+} \sim$ 2.377 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$

则 0.1 mmol Ni^{2+} 即 5.8673 mg Ni^{2+} 需 24.05 mg $NiCl_2 \cdot 6H_2O$.

H_2SO_4 : 使用 54.3 mL 浓硫酸定容至 1L, 配成 1 mol/L H_2SO_4 .

取 500 μ L 1 mol/L H_2SO_4 , 定容至 1L, 配成 0.5 mmol/L H_2SO_4 .

DBL8C6-HCP-1: 搅拌后, 取 0 min 滤液约 3 mL, 而后加入 50mg DBL8C6-HCP-1.

搅拌 180 min 后, 取滤液 3 mL, 搅拌时间: 11:05 \sim 14:05.

CPF-COOH-1: 搅拌后, 取 0 min 滤液约 3 mL, 而后加入 50mg CPF-COOH-1.

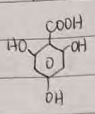
搅拌 180 min 后, 取滤液 3 mL, 搅拌时间: 11:10 \sim 14:10.

CPF-1: 搅拌后, 取 0 min 滤液 3 mL, 而后加入 50mg CPF-1.

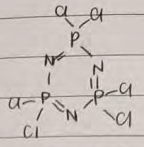
搅拌 180 min 后, 取滤液 3 mL, 搅拌时间: 11:15 \sim 14:15.

签名: 谢俊龙 日期: 2026.04.25 证人签名: 日期:

CPF-100H-7 合成:



(A)



(B)

CAS: 71989-93-0	940-71-6
MW: 188.13	347.66
生产商: Adamas-beta	Adamas-beta
中文名: 2,4,6-三羟基苯甲酸 (阿星三酚羧酸)	三氯化磷

反应物投料量: 8 mmol A, 即 1.505 g A;
 2 mmol B, 即 695 mg B;
 200 mL Diox, 2g K₂CO₃.

反应条件: 无水无氧, 80°C一天, 120°C两天.

实验操作: 500 mL 两口烧瓶中加入 1.505 g A, 2g K₂CO₃, 100 mL Diox. N₂-真空循环三次, 常温下搅拌 1 小时. 升温至 80°C. (15:15)
 695 mg B, 加入 100 mL Diox, 超声溶解后, 将溶液装入注射器
 缓缓注入烧瓶. 加料时间共计 45 分钟.
 注: 注射器针头未推空气, 可能注入少量空气.

反应: 80°C, 2026.04.25 15:15 ~ 2026.04.26 15:15.
 120°C, 2026.04.26 15:15 ~ 2026.04.28 15:15.

本周获得数据如下:

50 mg CPF-1 投入水+THF 索提 24 小时后, 剩余 24.3 mg。

ICP 返回数据如图:

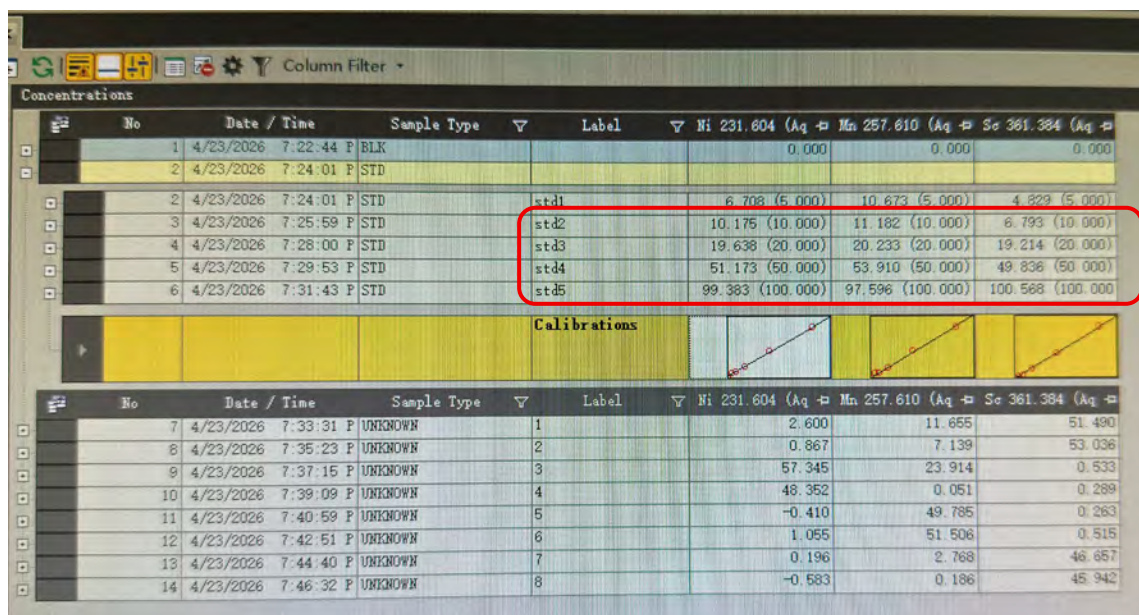


图 1

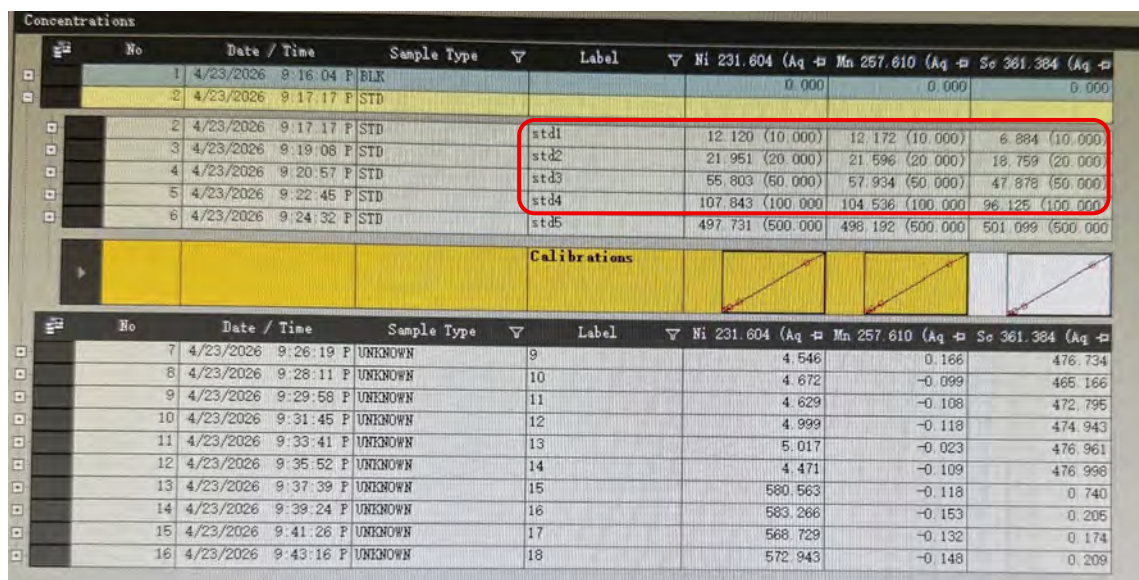


图 2

首先，标曲建立曲线不准确，均未能达到 3 个 9，故所得数据不准确。

其次，图 1 中 std2~std5 与图 2 中 std1~td4 为同一溶液，但测得元素含量并不相同。以图 1 中 std5 为例，其为 100ppb 标曲，理论上 Ni 值为 100 ppb，实际测为 99.383 ppb，二在图 2 中的同一溶液，实际测为 107.843 ppb，相差高达 8.46 ppb。

以相对误差公式计算，则本次数据相对误差可高达 254%。故本次数据不可用。

吸附实验相关文献：

Zhao, Yongye, Hongfei Gao, Lei Yu, 等. 《Versatile Heavy Metal Ion Separation via Biological Ion-Channel-Inspired Membranes》. *Nature Nanotechnology*, 网络首发, 2026 年 4 月 16 日. <https://doi.org/10.1038/s41565-026-02147-8>. 虽然该论文主要研究铀的吸附, 但是该论文中也有关于钪离子选择吸附的论述: 与其他含氧元素 (包括钇和镧) 相比, 该膜对钪的吸附性确实很高, 且用含 1 mM Sc³⁺、1 mM Y³⁺和 1 mM La³⁺的三元溶液测试 (图 4a 及补充图 38)。结果, TpPa-COOH 在二元溶液中表现出 Sc³⁺/Y³⁺的选择性为 17.7, Sc³⁺/La³⁺的选择性为 166.8, 如图 4b 所示。本文竞争离子选择的是 Y 和 La, 浓度选为 1 mM。其原理是-COOH 官能团的吸附作用。

吸附原理的参考文献有两篇, 一篇是 2023 年吸附 Sc 的那篇 *Nature Chemistry*: Yuan, Ye, Yajie Yang, Katie R. Meihaus, 等. 《Selective Scandium Ion Capture through Coordination Templating in a Covalent Organic Framework》. *Nature Chemistry* 15, 期 11 (2023): 1599~606. <https://doi.org/10.1038/s41557-023-01273-3>.

另一篇: Avdibegović, Dženita, Mercedes Regadío 和 Koen Binnemans. 《Recovery of Scandium(III) from Diluted Aqueous Solutions by a Supported Ionic Liquid Phase (SILP)》. *RSC Adv.* 7, 期 78 (2017): 49664~74. <https://doi.org/10.1039/C7RA07957E>. 其中有关选择性的论述为: Two main factors could have contributed to the selectivity of the SILP: the electrostatic interactions and the hydration energy. A general rule is that ion-exchangers adsorb ions following the order starting from the higher valence, because the electrostatic attraction is directly proportional to the ionic charge and inversely proportional to the ionic radius. 即: 两个主要因素可能促成了 SILP 的选择性: 静电相互作用和水合能量。一般规则是离子交换剂吸附离子的顺序由较高价态开始, 因为静电吸引力与离子电荷成正比, 与离子半径成反比。

该论述亦有参考文献: Barrer, R. M., 和 J. Klinowski. 《Influence of Framework Charge Density on Ion-Exchange Properties of Zeolites》. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 68, 期 0 (1972): 1956. <https://doi.org/10.1039/f19726801956>. 该文献研究框架电荷密度对沸石离子交换性质的影响。比较了两种具有不同框架电荷密度的沸石的阳离子对交换性质, 通过介电理论解释了其结果, 并通过立体效应、静电效应及水合效应进一步验证了理论的正确性。具体各个名词之间的关系、理论与实践的应用以及引用该文献的最新文献, 正在追踪学习中。