

A 模块：硫酸亚铁铵的制备及质量评价

➤ 健康和安

请分析本模块是否涉及健康和安问题，如有，请写出相应预防措施。

➤ 环境保护

请问本模块在产品制备中，是否会产生环境问题？如有，请写出相关环境保护措施。

➤ 基本原理

铁能溶于稀硫酸生成硫酸亚铁，但亚铁盐通常不稳定，在空气中易被氧化。若往硫酸亚铁溶液中加入与硫酸亚铁等物质的量（以 mol 计）的硫酸铵，可生成一种含有结晶水、不易被氧化、易于存储的复盐——硫酸亚铁铵晶体。

产品等级分析可采用限量分析——目测比色法，该方法基于酸性条件下，三价铁离子可以与硫氰酸根离子生成红色配合物，将产品溶液与标准色阶进行比较，可以评判产品溶液中三价铁离子的含量范围，以确定产品等级。

产品纯度分析可采用 1,10-菲罗啉分光光度法，该方法基于特定 pH 条件下，二价铁离子可以与 1,10-菲罗啉生成有色配合物。依据朗伯-比尔定律 (Lambert-Beer law)，可以通过测定该配合物最大吸收波长处的吸光度，计算二价铁离子含量，判定产品纯度。

三种硫酸盐的溶解度（单位为 g / 100g H₂O）

温度 / °C	FeSO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄ · FeSO ₄ · 6H ₂ O
10	20.5	73.0	18.1
20	26.6	75.4	21.2
30	33.2	78.0	24.5
50	48.6	84.5	31.3
70	56.0	91.0	38.5

➤ 目标

- 准备实验方案所需的溶液（剂）
- 根据实验方案制备复盐硫酸亚铁铵晶体
- 计算硫酸亚铁铵的产率（%）
- 评判硫酸亚铁铵的产品等级
- 测定硫酸亚铁铵的产品纯度
- 完成报告

完成工作的总时间是 360 分钟，分为两个考核阶段：第一阶段为制备操作和产品等级鉴定（180 分钟），第二阶段为产品纯度分析和工作报告（180 分钟）。

产品等级鉴定由 3 名专项裁判共同完成，选手配制好待测样品并填写送样单，由工作人员统一送至裁判组进行产品等级判断。

➤ 实验操作的仪器设备、试剂

主要设备	电子天平（精度 0.01g、0.0001g）
	电炉（配石棉网）
	水浴装置
	通风设备
	减压抽滤装置
	紫外-可见分光光度计（配备 1cm 石英比色皿 2 个）
玻璃器皿	烧杯（100mL、250mL、500mL、1000mL）
	量筒（5mL、10mL、25mL、100mL）、量杯（500mL）
	试剂瓶（250mL、500mL、5000mL）
	普通漏斗
	蒸发皿
	表面皿
	抽滤瓶
	布氏漏斗
	分刻度吸量管（2mL、5mL）
	比色管（25mL）
	容量瓶（100mL、250mL）
	实验室常见其他玻璃仪器
	药品试剂
碳酸钠	
硫酸铵	
硫酸（3.0mol/L）	
无水乙醇	
盐酸溶液（20%）	
硫氰化钾溶液（25%）	
缓冲试剂混合溶液（0.025mol/L 盐酸邻菲罗啉、0.5mol/L 氨基乙酸、0.1mol/L 氨三乙酸按体积比 5:5:1 混合）	
铁（II）离子储备溶液（2.000g/L）	
去离子水	

➤ 第一阶段的解决方案（上午 9:00-12:00）

1. 溶液（剂）准备

除氧水（加热法）

将去离子水注入 1L 的烧杯中，煮沸 10min，立即转移至 5L 的试剂瓶，加塞密封，冷却至室温，备用。

2. 产品制备

（1）硫酸亚铁的制备

称取 2.5g（精确到 0.01g）的铁原料于锥形瓶，加入一定体积、浓度为 3.0mol/L 的硫酸溶液（反应组分的物质的量之比 $n_{\text{铁}}:n_{\text{硫酸}}=1:1\sim 1:1.5$ ），水浴加热至不再有气泡放出，动态调控反应温度以确保反应过程温和。反应结束后，根据需要加入适量热水，用硫酸溶液调节 pH 值不大于 1，并根据需要加入适量热水，趁热过滤至蒸发皿中。

未反应完的铁原料用滤纸吸干后称量，以此计算已被溶解的铁量。

（2）硫酸亚铁铵的制备

根据反应生成硫酸亚铁的量，按反应方程式计算并称取所需硫酸铵的质量， $M[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]=132.14\text{g/mol}$ 。在室温下将硫酸铵配成饱和溶液，然后加入盛有硫酸亚铁溶液的蒸发皿中（或缓缓加入固体硫酸铵），混合均匀并用硫酸溶液调节 pH 值不大于 1。

所得混合溶液用水浴或蒸汽浴加热浓缩，至溶液表面刚出现结晶薄层为止。静置自然冷却至室温，待硫酸亚铁铵晶体完全析出。

减压过滤，用少量无水乙醇洗涤晶体，取出晶体，用滤纸快速吸除晶体表面残留的水和乙醇，然后置于盛器或称量纸上晾干，晾干时间不得超过 5min。

称取 3g（精确到 0.01g）左右产品至于样品瓶中，用于产品外观评价。剩余产品保存在自封袋或称量瓶中，备用。

3. 产品等级分析

称取 0.50g（精确到 0.01g）硫酸亚铁铵产品，置于 25mL 比色管中，加入一定体积的除氧水溶解晶体，然后加入 1mL、20%的盐酸溶液和 2mL、25%的硫氰化钾溶液，最后用除氧水定容，摇匀。同法平行配制三份。

选手填写待测样品送样单，将上述比色管、样品瓶交给专项裁判组，由专项裁判组进行产品等级分析、外观评价。

产品等级分析的分级标准如下：

规格	一级	二级	三级
Fe ³⁺ 含量 (mg/g)	< 0.1	0.1~0.2	0.2~0.4

➤ 第二阶段的解决方案（下午 14:00-17:00）

1. 溶液准备

铁(II)离子标准溶液: 准确移取一定体积的铁(II)离子储备溶液注入一定规格的容量瓶中, 加入一定体积的硫酸溶液, 用除氧水稀释至刻度, 摇匀。

2. 产品纯度分析

(1) 工作曲线绘制

①配制标准溶液系列: 用吸量管准确移取不同体积的铁(II)离子标准溶液至一组 7 个的 100mL 容量瓶中, 然后加入 20mL 的缓冲试剂混合溶液, 用除氧水稀释至刻度, 摇匀、静置。

②测定最大吸收波长: 以相同方式制备不含铁(II)离子的溶液为空白溶液, 任取一份已显色的铁(II)离子标准系列溶液转移到比色皿中, 选择一定的波长范围进行测量, 确定最大吸收波长。

③绘制标准曲线: 在最大吸收波长处, 测定各铁(II)离子标准系列溶液的吸光度。以浓度为横坐标, 以相应的吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

(2) 产品纯度分析

准确称取 1g (精确到 0.0001g) 的硫酸亚铁铵产品 (自制), 加入一定体积的硫酸溶液, 搅拌、溶解, 然后定量转移至 100mL 容量瓶中, 用除氧水稀释至刻度, 摇匀。

确定产品溶液的稀释倍数, 配制待测溶液于所选用的容量瓶中, 按照工作曲线绘制时的溶液显色方法和测定方法, 在最大吸收波长处进行吸光度测定。

由测得吸光度从工作曲线查出待测溶液中铁(II)离子的浓度, 计算得出产品纯度。

产品纯度分析须完成 3 次平行实验。

3. 结果处理

(1) 产品纯度

按下式计算出产品纯度, 取 3 次测定结果的算术平均值作为最终结果, 结果保留 4 位有效数字。

$$\text{纯度} = \frac{\rho_x \times n \times V \times M_2}{m \times M_1} \times 100\%$$

式中：

ρ_x ——从工作曲线查得的待测溶液中铁浓度，mg/L；

n ——产品溶液的稀释倍数；

V ——产品溶液定容后的体积，mL；

m ——准确称取的产品质量，g；

M_1 ——铁元素的摩尔质量，55.84 g/mol；

M_2 ——六水合硫酸亚铁铵的摩尔质量，391.97 g/mol。

(2) 误差分析

对产品纯度测定结果的精密度进行分析，以相对极差 A 表示，结果精确至小数点后 2 位。

计算公式如下：

$$A = \frac{(X_1 - X_2)}{\bar{X}} \times 100\%$$

式中：

X_1 ——平行测定的最大值；

X_2 ——平行测定的最小值；

\bar{X} ——平行测定的平均值。

(3) 产率

按下式计算产率，结果保留 3 位有效数字。

$$\text{产率} = \frac{\text{产品质量 (g)} \times \text{产品纯度}}{\text{理论产量 (g)}} \times 100\%$$

4. 报告撰写

(1) 请完成一份完整包括了两个阶段的工作报告（电子文档），存档并打印；实操过程中的数据记录表、谱图等作为工作报告附件，一并提交。

工作报告格式自行设计，内容应涵盖：实验过程中必须做好的健康、安全、环保措施，实验原理，数据处理，结果评价和问题分析等。

(2) 思考题：①制备硫酸亚铁时，在反应组分中无论是单质铁过量，还是硫酸过量，都有助于目标产品的制备，请简要阐述两种方法的理论依据和优缺点分析；②产物的纯度分析还可以采用滴定分析法，如 KMnO_4 法、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法，请问 KMnO_4 法采用何种指示剂， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法的缺点是什么？

B 模块：乙酸乙酯的合成及质量评价

➤ 健康和安

请分析本模块是否涉及健康和安问题，如有，请写出相应预防措施。

➤ 环境保护

请问本模块在产品制备中，是否会产生环境问题？如有，请写出相关环境保护措施。

➤ 基本原理

乙酸乙酯的合成是基于乙醇与乙酸在一定条件下，发生酯化反应而生成的。合成产物可用气相色谱进行鉴定，通常采用内标法对产物中生成乙酸乙酯的含量进行定量分析。

乙酸乙酯测定的色谱条件

色谱柱	PEG（聚乙二醇）毛细管柱
柱长/柱内径/液膜厚度	50m/0.25mm/0.2 μm
柱温	120-140℃
气化室温度	200℃
检测器温度	200℃
载气（N ₂ ）平均速度	50cm/s
空气流量	300mL/min
氢气流量	30mL/min
分流比	50:1
进样量	0.2~1.0 μL

➤ 目标

- 设定乙酸使用量为 15.00g，请根据附表 1 的物理常数，在规定范围（ $n_{乙醇}:n_{乙酸} \leq 1.5:1$ ）内，合理选择反应组分中的醇和酸摩尔比，计算所需的乙醇用量
- 根据流程进行乙酸乙酯的制备
- 准备标准溶液和内标溶液
- 测定乙酸乙酯的含量
- 计算精制乙酸乙酯的产率（%）
- 完成报告

整个模块完成工作的总时间是 360 分钟，分为两个阶段进行考核：第一阶段包括合成操作、色谱制样与分析、工作报告（300 分钟）；第二阶段色谱仿真操作（60 分钟）。

本模块中关于气相色谱系统操作考核的内容，将在虚拟实验平台上完成。

实际产品鉴定的上机操作均由气相色谱技术专家进行，选手配制好待测样品并填写送样单（包括编号、进样量、进样顺序，不得要求改变色谱条件），由工作人员统一送至气相色谱分析室。

➤ 第一阶段解决方案（上午 9:00-下午 14:00）

1. 仪器设备、试剂清单

主要设备	电热套（98-II-B，100mL，磁力搅拌，可调温）
	升降台
	带十字夹的铁架台
	电子天平（精度 0.01g、0.0001g）
	通风设备
	气流烘干机（30 孔，不锈钢）
	气相色谱系统（火焰离子化检测器 FID）
	色谱柱（PEG（聚乙二醇）毛细管柱）
玻璃器皿	单口烧瓶（100mL/24#，磨口）
	三口烧瓶（100mL/24#，磨口）
	分液漏斗（125mL，聚四氟乙烯旋塞）
	恒压长颈滴液漏斗（60mL/24#，磨口）
	直形冷凝管（直形 200mm/24#，磨口）
	蒸馏头（24#，磨口）
	真空尾接管（24#，双磨口）
	玻璃塞（24#，磨口）
	玻璃漏斗（40mm）
	锥形瓶（50mL、100mL/24#，磨口）
	量筒
	烧杯
药品试剂	95%乙醇
	乙酸（分析纯）
	浓硫酸
	无水碳酸钠
	氯化钠
	无水氯化钙
	无水硫酸镁
	乙酸正丙酯标准品（内标物）
	去离子水

2. 溶液准备

根据现场提供的试剂，按要求配制饱和碳酸钠溶液、饱和氯化钠溶液、饱和氯化钙溶液等 3 种粗产品洗涤溶液，相关物理常数详见附表 1，体积均为 50mL。

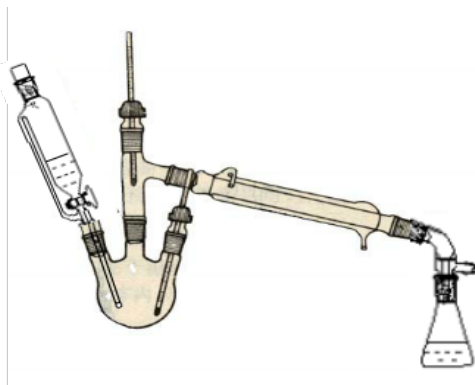
3. 产品合成

(1) 乙酸乙酯的合成

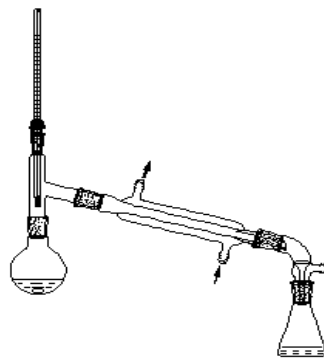
称量并记录所取用乙酸和乙醇的质量（精确到 0.01g）。

将适量乙醇、浓硫酸加入 100mL 三口烧瓶中，混匀后加入磁力搅拌子。在滴液漏斗内加入适量乙醇和冰醋酸并混匀。

开始加热，当温度升至 110~120℃ 时，开始滴加乙醇和冰醋酸混合液，调节滴液速度，使滴入速度与馏出乙酸乙酯的速度大致相等。反应结束后，停止加热，收集保留粗产品。



滴液蒸馏装置示意图



精制蒸馏装置示意图

(2) 乙酸乙酯的精制

洗涤：在粗品乙酸乙酯中加入饱和碳酸钠溶液洗涤至中性，然后将此混合液移入分液漏斗中，充分振摇，静置分层后，分出水层。接着用饱和氯化钠溶液洗涤，分出水层。再用饱和氯化钙溶液洗涤酯层，分出水层。

干燥：将酯层倒入锥形瓶中，并放入 2g 左右的无水硫酸镁，配上塞子，充分振摇至液体澄清透明，再放置干燥。

蒸馏：将干燥后的乙酸乙酯用漏斗经脱脂棉过滤至干燥的蒸馏烧瓶中，加入磁力搅拌子，搭建好蒸馏装置，加热进行蒸馏。按要求收集乙酸乙酯馏分，记录精制乙酸乙酯的产量。

4. 产物含量分析

含内标物的产物样品溶液配制：准确称取一定质量的合成产物（乙酸乙酯产品）于样品瓶中，然后加入一定质量的内标物（乙酸正丙酯标准品），具塞备用。

每份溶液的总质量控制在 2g 左右（精确到 0.001g）。

产物样品溶液测定：将上述配好的样品溶液混合均匀后，填写送样单，送样至气相色谱室分析，根据所得色谱图获取对应峰的峰面积。

产物含量分析须完成 3 次平行实验。

5. 结果处理

(1) 根据标准溶液的色谱图，分析并记录内标物和待测物的保留时间(t_R)，计算峰面积 (A)。测量结果汇总在表中，并用于识别样品峰。

(2) 根据所提供的乙酸乙酯和乙酸正丙酯标准品混合物谱图，计算内标物的相对质量校正因子 ($f_{i/s}'$)，结果保留至小数点后 2 位，公式如下：

$$f_{i/s}' = \frac{A_s \times m_i}{A_i \times m_s}$$

式中：

A_i ——乙酸乙酯标准品的峰面积；

m_i ——乙酸乙酯标准品的质量；

A_s ——内标物（乙酸正丙酯标准品）的峰面积；

m_s ——内标物（乙酸正丙酯标准品）的质量。

(3) 计算产物中乙酸乙酯的含量 (w_i)，取 3 次平行实验结果的算术平均值作为最终结果，结果保留 3 位有效数字，公式如下：

$$w_i = \frac{A_i \times m_s}{A_s \times m} \times f_{i/s}' \times 100\%$$

式中：

A_i ——产物样品中乙酸乙酯的峰面积；

m ——产物样品的质量；

A_s ——内标物（乙酸正丙酯标准品）的峰面积；

m_s ——内标物（乙酸正丙酯标准品）的质量；

$f_{i/s}'$ ——内标物的相对质量校正因子。

(3) 误差分析

对产物中乙酸乙酯含量 (w_i) 测定结果的精密度进行分析，以相对极差 A 表示，结果精确至小数点后 2 位。

计算公式如下：

$$A = \frac{(X_1 - X_2)}{\bar{X}} \times 100\%$$

式中：

X_1 ——平行测定的最大值；

X_2 ——平行测定的最小值；

\bar{X} ——平行测定的平均值。

(4) 按下式计算目标产物的精制收率，结果保留 3 位有效数字。

$$\text{精制收率} = \frac{\text{精制产品质量 (g)} \times \text{产品中的乙酸乙酯含量}}{\text{理论产量 (g)}} \times 100\%$$

6. 报告撰写

(1) 请完成一份工作报告（电子文档），存档并打印；实操过程中的数据记录表、谱图等作为工作报告附件，一并提交。

工作报告格式自行设计，内容应包括：实验过程中必须做好的健康、安全、环保措施，实验原理，数据处理，结果评价和问题分析等。

(2) 思考题：①为什么乙酸乙酯的合成温度不宜过高、反应物的滴加速度不宜过快？②简要描述色谱定量分析中的面积归一化法、内标法的优缺点？

附表 1 Physical constants that may need to be used

(1) Physical property constants of reaction materials

Reagent Name	Molecular Weight	Density (g/mL)	Boiling Point(°C)	Refractive Index	Water Solubility (g/100mL)
Glacial Acetic Acid	60.05	1.049	118	1.376	Easily soluble in water
Anhydrous Ethanol	46.07	0.789	78.4	1.361	Easily soluble in water
Ethyl Acetate	88.11	0.9005	77.1	1.372	Slightly soluble in water
Concentrated Sulfuric Acid	98.08	1.84	—	—	Easily soluble in water
n-Propyl Acetate	102.13	0.8878	101.6	1.383	Slightly soluble in water

(2) Aqueous Solubility of Inorganic Compounds at Various Temperatures (Unit: g/100g H₂O)

Inorganic Compounds Name	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C
Sodium Chloride	35.7	35.8	35.9	36.1	36.4
Calcium Chloride	59.5	64.7	74.5	100	128
Sodium Carbonate	7.0	12.5	21.5	39.7	49.0