

## A 模块：样品金属组分（镍）含量的测定

### ➤ 健康和安全

请描述本模块涉及的健康和安全问题及预防措施。

### ➤ 环保

请描述本模块可能产生的环保隐患和所需采取的预防措施。

### ➤ 基本原理

在碱性条件下，以紫脲酸铵为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液对样品中的镍进行定量测定。

### ➤ 目标

- 准备盐酸溶液（质量分数 20%）
- 标定乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液
- 测定样品中镍的含量
- 完成报告

完成工作的总时间是 210 分钟。

### ➤ 仪器设备、试剂和解决方案

#### 1. 仪器设备、试剂清单

主要设备	电子天平（精度 0.0001g）
玻璃器皿	容量瓶（250mL，4 只）
	滴定管（50mL，聚四氟乙烯塞，1 支）
	单标线吸量管（5mL、10mL、25mL，各 1 支）
	锥形瓶（250mL，8 只）
	量筒（5mL、10mL、25mL、100mL，各 1 只）
	烧杯（100mL，6 只）
	实验室常见其他玻璃仪器
试剂和溶液	基准试剂氧化锌
	盐酸
	氨水溶液（10 %）
	乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液（ $c \approx 0.05 \text{ mol/L}$ ）
	氨-氯化铵缓冲溶液（ $\text{pH} \approx 10$ ）

	铬黑 T 指示剂 (5g/L)
	镍样品溶液 (镍含量范围 20-30 g/kg)
	紫脲酸铵指示剂
	去离子水

## 2. 溶液准备

根据现场提供的试剂，按要求配制 100mL 盐酸溶液（质量分数 20%）。

## 3. 实验

### (1) 用锌标准溶液标定乙二胺四乙酸二钠溶液

减量法称取 1.5g 基准试剂氧化锌于 100mL 小烧杯中，并用少量蒸馏水润湿，加入 20mL 盐酸溶液（20%），搅拌，直到氧化锌完全溶解，然后定量转移至 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

移取 25.00mL 锌标准溶液于 250mL 的锥形瓶中，加 75mL 去离子水，用氨水溶液（10%）将溶液 pH 值调至 7~8，加入 10mL 氨-氯化铵缓冲溶液（pH≈10）及适量铬黑 T 指示剂（5g/L），用待标定的乙二胺四乙酸二钠溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。

平行测定 3 次，同时做空白试验。

使用以下公式计算乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度  $c(EDTA)$ ，单位 mol/L。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。

$$c(EDTA) = \frac{m \times \left(\frac{V_1}{V}\right) \times 1000}{(V_2 - V_3) \times M}$$

式中：

$m$  ——氧化锌质量，单位为克（g）；

$V$  ——氧化锌定容后的体积，单位为毫升（mL）；

$V_1$  ——移取的氧化锌溶液体积，单位为毫升（mL）；

$V_2$  ——氧化锌消耗的乙二胺四乙酸二钠溶液体积，单位为毫升（mL）；

$V_3$  ——空白试验消耗的乙二胺四乙酸二钠溶液体积，单位为毫升（mL）；

$M$  ——氧化锌的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol） [ $M(ZnO)=81.408$ ]。

### (2) 样品分析

准确称取一定质量的镍溶液样品，加入适量蒸馏水，再加入 10mL 氨-氯化铵缓冲溶液 (pH≈10) 及 0.2g 紫脲酸铵指示剂，然后用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定，滴定至溶液呈蓝紫色。

平行测定 3 次。

#### 4. 结果处理、分析和报告

##### (1) 镍含量计算

按下式计算出溶液样品中镍的含量，计为浓度  $\rho$ ，数值以 g/kg 表示。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。

$$\rho = \frac{cV \times M}{S \times 1000} \times 1000$$

式中：

$c$ ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔/升 (mol/L)；

$V$ ——样品所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度体积数值，单位为毫升 (mL)；

$S$ ——称取的样品质量，单位为克 (g)；

$M$ ——镍的原子质量，单位为克/摩尔 (g/mol)， $M(\text{Ni})=58.69$ 。

##### (2) 误差分析

对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) 撰写报告

1. 请完成一份报告，应包括：实验过程中必须做好的健康、安全、环保措施；实验中的物料计算和过程记录、数据处理、结果评价和问题分析；思考题答案。

2. 思考题：用 50mL 常量滴定管进行滴定分析时，消耗的标准溶液体积应控制在多少毫升？为什么？

## B 模块：样品中铁含量的测定

### ➤ 健康和安

请描述本模块涉及的健康和安问题及预防措施。

### ➤ 环保

请描述本模块可能产生的环保隐患和所需采取的预防措施。

### ➤ 基本原理

该方法基于特定 pH 条件下，不同价态铁离子可以与特定显色剂（1,10-菲啰啉或磺基水杨酸）生成有色配合物，有色配合物在最大吸收波长处测量的吸光度符合朗伯比尔定律(Lambert-Beer)。

### ➤ 目标

- 根据比赛现场所提供的试剂和溶液，确定最佳测定方法，并在工作报告上完成实验方案设计
- 准备实验方案所需的溶液
- 测定样品中铁的浓度（mg/L）
- 完成报告

完成工作的总时间是 190 分钟。

### ➤ 仪器设备、试剂和解决方案

#### 1. 仪器设备、试剂清单

主要设备	紫外-可见分光光度计（配备 1cm 石英比色皿 2 个）
玻璃器皿	容量瓶（100mL，14 只；250mL，1 只）
	分刻度吸量管（10mL，1 支）
	量筒（5mL、10mL、25mL、100mL，各 1 只）
	烧杯（100mL，6 只）
	实验室常见其他玻璃仪器
试剂和溶液	铁（III）离子标准储备溶液（1000mg/L）
	铁样品溶液（铁含量范围 800-1000mg/L）
	其他试剂和溶液以现场提供为准
	去离子水

#### 2. 溶液准备方法

### (1) 铁(III)离子标准溶液

根据提供的铁(III)离子标准储备溶液,准确配制适合于分光光度法对未知试样中铁含量测定的工作曲线使用的铁标准溶液。

### (2) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(1mol/L, pH≈4.5)

根据现场提供的试剂,已知乙酸的物质的量浓度为 17.4mol/L、 $pK_{\text{乙酸}}$ 为 4.74,请按要求配制 1mol/L、pH≈4.5 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液 250mL。

### (3) 氨-氯化铵缓冲溶液(1mol/L, pH≈10)

根据现场提供的试剂,已知氨水的物质的量浓度为 13.38mol/L、 $pK_{\text{氨水}}$ 为 4.74,请按要求配制 1mol/L、pH≈10 的氨-氯化铵缓冲溶液 250mL。

缓冲溶液 pH 的通用计算公式:  $pH = pKa - \lg \frac{c(\text{酸})}{c(\text{碱})}$

## 3. 实验

### (1) 工作曲线绘制

①配制铁(III)离子标准溶液系列:用吸量管准确移取不同体积的铁标准溶液(工作曲线绘制专用)至一组容量瓶中(不少于 7 个),配制不同浓度的铁(III)离子标准系列溶液。

### ②溶液显色

步骤 1:向上述标准系列溶液中加入 2mL 抗坏血酸溶液,摇匀;

(选手应该根据所选用测定方法的原理,确定是否需要加入抗坏血酸,如果不需要,则跳过步骤 1,直接进入步骤 2)

步骤 2:根据所选用测定方法,合理设置 20mL 缓冲溶液和 10mL 显色剂溶液的加入顺序,然后用水稀释至刻度,摇匀,静置一定时间。制作工作曲线的每个容量瓶中溶液采用此处理方式。

③测定最大吸收波长:以相同方式制备不含铁离子的溶液为空白溶液,任取一份已显色的铁离子标准系列溶液转移到比色皿中,选择合适的波长范围进行测量,给出最大吸光度值的波长。

④绘制标准曲线:在最大吸收波长处,测定铁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) 样品分析

确定样品溶液的稀释倍数，配制待测溶液于 100mL 容量瓶中，按照工作曲线绘制时的相同溶液显色和测定方法，在最大吸收波长处进行吸光度测定。平行测定 3 次。

由测得吸光度从工作曲线查出待测溶液中铁的浓度，求出样品中的铁含量。

#### 4. 结果处理、分析和报告

##### (1) 试样中铁含量计算

按下式计算出试样中铁含量，以质量浓度  $\rho(Fe)$  计，数值以 mg/L 表示。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。

$$\rho(Fe) = \rho_x \times n$$

式中：

$\rho(Fe)$  ——试样中铁的浓度，mg/L；

$\rho_x$  ——从工作曲线查得的待测溶液中铁浓度，mg/L；

$n$  ——试样溶液的稀释倍数。

##### (2) 误差分析

对样品中铁含量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) 撰写报告

1. 请完成一份报告，应包括：实验过程中必须做好的健康、安全、环保措施；实验中的物料计算和过程记录、数据处理、结果评价和问题分析；思考题答案。

2. 思考题：请简要描述 1,10-菲啰啉、磺基水杨酸这两种铁含量测定方法原理的异同？溶液 pH 对磺基水杨酸法有何影响？

## C 模块：乙酸乙酯的合成及质量评价

### ➤ 健康和安

请描述本模块涉及的健康和安问题及预防措施。

### ➤ 环保

请描述本模块可能产生的环保隐患和所需采取的预防措施。

### ➤ 基本原理

乙酸乙酯的合成是基于乙醇与乙酸发生的可逆平衡反应——酯化反应。采用气相色谱对合成产物进行鉴定。采用内标法对产物中的乙酸乙酯含量进行定量分析。

#### ● 物料的物性常数表

药品名称	分子量	密度 (g/mL)	沸点(°C)	折光率	水溶解度 (g/100mL)
乙酸	60.05	1.049	118	1.376	易溶于水
乙醇	46.07	0.789	78.4	1.361	易溶于水
乙酸乙酯	88.11	0.9005	77.1	1.372	微溶于水
浓硫酸	98.08	1.84	——	——	易溶于水
乙酸正丙酯	102.13	0.8878	101.6	1.383	微溶于水

#### ● 无机盐溶解度温度对照表

药品名称	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C
氯化钠	35.7	35.8	35.9	36.1	36.4
氯化钙	59.5	64.7	74.5	100	128
碳酸钠	7.0	12.5	21.5	39.7	49.0

单位 (g)：每 100g 水中溶解无机盐的质量

#### ● 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	50-80°C
气化室温度	200°C
检测器温度	200°C
载气 (N <sub>2</sub> ) 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

- 计算生成 15g 乙酸乙酯（设定理论产率为 70%、醇酸摩尔比为 1.5:1）所需的乙酸和乙醇质量（精确到 0.01g）
- 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
- 计算乙酸乙酯的精制产率（%）
- 完成报告

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。选手应仔细考虑实验设计，以适应总时间，例如制备哪些溶液、重复测量次数等。

完成工作的总时间是 420 分钟，包括实验操作（360 分钟）、色谱仿真软件操作（60 分钟）两个相对独立的考核阶段。

➤ 实验操作的仪器设备、试剂和解决方案

1. 仪器设备、试剂清单

主要设备	电热套（98-II-B，250mL，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，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（磨口）
	玻璃漏斗（40mm）
	锥形瓶（50mL、100mL/24#，磨口）
	量筒
	烧杯
药品试剂	乙醇
	乙酸（冰醋酸）
	浓硫酸
	无水碳酸钠
	氯化钠
	无水氯化钙
	无水硫酸镁
	乙酸乙酯标准品
	乙酸正丙酯标准品（内标物）
	去离子水

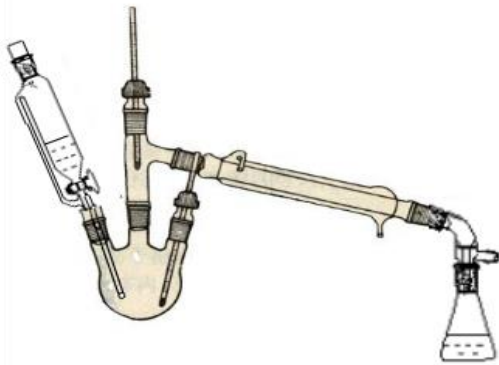
## 2. 溶液准备

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，体积均为 50mL。

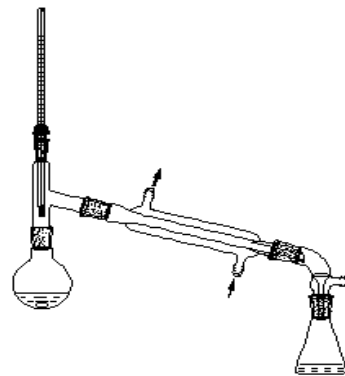
## 3. 产品合成

### （1）乙酸乙酯的合成

依据计算所得反应物用量，准确称取乙酸和乙醇，然后将适量乙醇、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，当温度升至约 120℃时，开始滴加乙醇和冰醋酸的混合液，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



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。

## 3. 产物分析

### (1) 相对质量校正因子的测定

**含内标物的标准溶液配制：**准确称取一定质量的待测组分（乙酸乙酯）标准品于样品瓶中，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。**

**相对质量校正因子的测定：**将上述配好的内标物溶液混合均匀，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。

平行测定 3 次。

### (2) 产物样品的测定

**含内标物的产物样品溶液配制：**采用上述方法，准确称取一定质量的合成产物（乙酸乙酯产品），具塞备用。**每份溶液的总质量控制在 2g 左右。**

**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。

平行测定 3 次。

#### 4. 结果处理、分析和报告

(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 ( $A$ )。测量结果总结在表中，并用于识别样品峰。

(2) 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 次测定结果的算术平均值作为最终结果，结果保留至小数点后 1 位，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（采用专家组提供的第三方数据）。

(4) 计算产物的精制产率，结果保留至小数点后 1 位。

#### (5) 撰写报告

请完成一份报告，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（用反应方程式表示）；实验中的物料计算和过程记录、数据处理、结果的评价和问题分析。