# 附件：竞赛样题

## A模块样题：样品中钴含量的测定

* 健康和安全

请说明哪些是健康和安全措施所必须的？给出相应描述！

* 环保

请说明是否需要采取环保措施？

* 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钴进行定量测定。

* 目标
* 配制指定的实验试剂溶液
* 标定乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液
* 测定样品中的钴含量
* 完成报告

**完成工作的总时间是3.5小时。**

* 仪器设备、试剂和解决方案

1.仪器设备、试剂清单

|  |  |
| --- | --- |
| **主要设备** | 分析天平（精度0.1mg） |
| **玻璃器皿** | 容量瓶（不同规格） |
| 滴定管（聚四氟乙烯塞） |
| 吸量管（不同规格） |
| 移液管（不同规格） |
| 锥形瓶（不同规格） |
| 量筒（杯）（不同规格） |
| 不同大小的烧杯 |
| 实验室常见其他玻璃器皿 |
| **试剂和溶液** | 基准试剂氧化锌 |
| 盐酸溶液（质量分数20%） |
| 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液*（c（EDTA）≈0.05 mol/L）* |
| 氨水溶液（质量分数10%） |
| 氨-氯化铵缓冲溶液（*p*H≈10） |
| 铬黑T指示剂（5g/L） |
| 钴样品溶液 |
| 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，按标准要求配制指定的实验试剂溶液。

3.实验

**（1）用锌标准溶液标定乙二胺四乙酸二钠溶液**

减量法称取所需质量的基准试剂氧化锌，并用少量蒸馏水润湿，加入一定体积的盐酸溶液（20%），搅拌，直到氧化锌完全溶解，然后定量转移至容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

移取一定体积的锌标准溶液于锥形瓶中，加入一定体积的去离子水，用氨水溶液（10%）将溶液*p*H值调至7～8，加入适量的氨-氯化铵缓冲溶液（*p*H≈10）及铬黑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。

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）；

*V1* ——移取的氧化锌溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V2* ——氧化锌消耗的乙二胺四乙酸二钠溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V3*——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/mo1）[*M(ZnO)*=81.408]。

**（2）样品分析**

根据提供的浓度范围，准确移取一定体积钴溶液样品，加入适量蒸馏水，调溶液pH为适当后，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液[*c(EDTA)* ≈0.05mol/L]滴定，至滴定终点前约1 mL时，加一定体积氨-氯化铵缓冲溶液(*p*H≈10)及0.2 g紫脲酸铵指示剂，继续滴定至溶液呈紫红色。

平行测定3次。允许预滴定一次。

4.结果处理、分析和报告

**（1）钴含量计算**

按下式计算出样品中钴的含量，以质量浓度*ρ(Co)*计，数值以g/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。

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*——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度体积的数值，单位为毫升（mL）；

*V试样* ——移取的钴样品体积，单位为毫升（mL）；

*M* ——钴的原子质量，单位为克/摩尔（g/mo1） [M(Co)=58.93]。

**（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一位，计算公式如下：

式中：

*X1* ——平行测定的最大值；

*X2* ——平行测定的最小值；

——平行测定的平均值。

**（3）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；实验过程记录和结果的评价、问题分析。

## B模块样题：样品中铁含量的测定

* 健康和安全

请说明哪些是健康和安全措施所必须的？给出相应描述！

* 环保

请说明是否需要采取环保措施？

* 基本原理

该方法基于特定*p*H条件下，二价铁离子可以与1,10-菲啰啉生成有色配合物，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
* 配制指定的实验试剂溶液
* 测定样品中铁的浓度（mg/ L）
* 完成报告

**完成工作的总时间是3小时。**

* 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石英或玻璃比色皿2个） |
| **玻璃器皿** | 容量瓶（不同规格） |
| 吸量管（不同规格） |
| 移液管（不同规格） |
| 量筒（杯）（不同规格） |
| 烧杯（不同规格） |
| 其他玻璃器皿 |
| **试剂和溶液** | 冰醋酸（乙酸） |
| 三水乙酸钠 |
| 抗坏血酸（100g/L） |
| 1,10-菲啰啉溶液（1.5g/L） |
| 铁（III）离子标准储备溶液（1.0g/L） |
| 铁样品溶液 |
| 去离子水 |

2.溶液准备

根据现场提供的试剂，按标准要求配制指定的实验试剂溶液。

3.实验

**（1）工作曲线绘制**

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工作曲线使用的铁标准溶液于 7 个 容量瓶中，用于配置分光光度法测定未知铁试样溶液中铁含量的标准系列溶液。

溶液显色：向上述标准系列溶液中加入适量的抗坏血酸溶液，摇匀后加一定体积的乙酸-乙酸钠缓冲溶液和1,10- 菲啰啉溶液，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。

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

绘制标准曲线：在最大吸收波长处，测定各铁（III）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**

确定试样溶液的稀释倍数，配制待测溶液于所选用的容量瓶中，加适量的抗坏血酸溶液，摇匀后加一定体积的乙酸-乙酸钠缓冲溶液和1,10-菲啰啉溶液，用水稀释至刻度，摇匀。静置一定时间后，按照工作曲线绘制时相同的测定方法，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，求出试样中的铁含量。

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*ρ(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。

式中：

*ρ(Fe)* ——试样中铁的浓度，mg/L；

*ρx* ——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**

对试样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一位。

计算公式如下：

式中：

*X1* ——平行测定的最大值；

*X2* ——平行测定的最小值；

——平行测定的平均值。

**（3）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；实验过程记录和结果的评价、问题分析。

## C模块样题：乙酸乙酯的合成及质量评价

* 健康和安全

请说明哪些是健康和安全措施所必须的？给出相应描述！

* 环保

请说明是否需要采取环保措施？

* 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，并对产物中的乙酸乙酯含量进行定量分析。

* 物料的物性常数表如下所示

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **药品名称** | **分子量** | **密度（g/mL）** | **沸点(℃)** | **折光率** | **水溶解度**  **（g/100mL）** |
| 冰醋酸 | 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 |

* 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/0.2μm |
| **柱温** | 140-150℃ |
| **气化室温度** | 200℃ |
| **检测器温度** | 200℃ |
| **载气（N2）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** | 0.2～1.0μL |

* 目标
* 根据流程进行乙酸乙酯的制备
* 计算乙酸乙酯的产率（%）
* 准备标准溶液和内标溶液
* 测定乙酸乙酯的含量
* 完成报告

**完成工作的总时间是6小时。**

**所有气相色谱系统操作均由技术专家进行，选手制备样品，送样分析并说明进样顺序和要求，但不能改变提到的色谱条件。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。**

* 仪器设备、试剂和解决方案

1．仪器设备、试剂清单

|  |  |
| --- | --- |
| **主要设备** | 磁力搅拌器（带加热板） |
| 升降台 |
| 带十字夹的铁架台 |
| 电子天平（精度0.01g） |
| 通风设备 |
| 气流烘干器（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） |
| 移液器（不同规格） |
| **玻璃器皿** | 单口烧瓶（磨口） |
| 三口烧瓶（磨口） |
| 分液漏斗（聚四氟乙烯旋塞） |
| 恒压长颈滴液漏斗（磨口） |
| 具塞容量瓶（不同规格） |
| 直形冷凝管（磨口） |
| 蒸馏头（磨口） |
| 真空尾接管（磨口） |
| 玻璃塞（磨口） |
| 玻璃漏斗 |
| 锥形瓶（磨口） |
| 量筒（不同规格） |
| 烧杯（不同规格） |
| 进样器（不同规格） |
| **试剂和溶液** | 乙醇 |
| 冰醋酸（乙酸） |
| 浓硫酸 |
| 碳酸钠溶液 |
| 氯化钠溶液 |
| 氯化钙溶液 |
| 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. 合成

**（1）乙酸乙酯的合成**

在烧瓶中，加入适量乙醇、浓硫酸，混匀后加入几粒沸石。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，并调节好滴加速度，使滴入与馏出乙酸乙酯的速度大致相等。反应结束后，停止加热，保留粗产品。

**（2）乙酸乙酯的提纯**

洗涤：在粗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，并放入一定质量的无水硫酸镁，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，加入几粒沸石，安装好蒸馏装置，加热进行蒸馏。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），准确称量并计算内标物质量。

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，然后用微量注射器取样、进样，根据所得色谱图获得相关峰的峰面积。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制备：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），然后加入一定质量的乙酸正丙酯标准品作内标物。

产物样品溶液测定：将上述配好的样品溶液混合均匀后，用微量注射器取一定体积进样，从色谱图获得乙酸乙酯及内标物的峰面积。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，判断内标物和待测物的保留时间（*tR*），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（），公式如下：**

式中：

*Ai* ——乙酸乙酯的峰面积；

*mi* ——乙酸乙酯的质量；

*As* ——内标物（乙酸正丙酯）的峰面积；

*ms*——内标物（乙酸正丙酯）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，结果精确至小数点后一位，公式如下：**

式中：

*Ai* ——产物样品中乙酸乙酯所得的峰面积；

*m* ——产物样品的质量；

*As* ——内标物（乙酸正丙酯）的峰面积；

*ms*——内标物（乙酸正丙酯）的质量；

——内标物的相对质量校正因子。

**（4）计算产物的产率**

**（5）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；实验过程记录和结果的评价、问题分析。