

A 模块：硫酸亚铁铵的制备及质量评价

➤ 健康和安全

请分析本模块是否涉及健康和安全问题，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
- 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：包括制备操作和产品等级鉴定（150 分钟）、产品纯度分析和工作报告（210 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

1. 仪器设备、试剂清单

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（50mL、100mL）
	量筒（5mL、10mL、25mL、100mL）
	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	铁原料（还原铁粉、废铁屑或纯铁颗粒）
	碳酸钠
	硫酸铵
	硫酸
	无水乙醇
	盐酸
	氢氧化钠
	硫氰化钾溶液

	氨基乙酸
	氨三乙酸
	1,10-菲啰啉盐酸盐（盐酸邻菲啰啉）
	铁（II）离子储备溶液
	铁（III）离子标准溶液
	去离子水
	除氧水（去离子水热力除氧）

➤ 第一阶段的解决方案

1. 溶液准备

按赛题要求配制指定的实验试剂溶液。

2. 产品制备

（1）原料净化

取用一定量的废铁屑于烧杯，加入一定体积的碳酸钠溶液，加热煮沸一定时间，以除去废料上的油污。倾泻倒去碳酸钠溶液后，所得铁屑用去离子水洗至中性，最后用适量无水乙醇洗涤，晾干备用。

（2）硫酸亚铁的制备

称取一定质量的净化铁原料于锥形瓶，加入一定体积的硫酸溶液，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，用硫酸溶液调节 pH 值不大于 1，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。

（3）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。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。

所得混合溶液用沸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，用滤纸吸除晶体表面残留的水和乙醇，滤液回收。

称量晶体质量，计算产率。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 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，然后加入一定体积的盐酸溶液和硫氰化钾溶液，最后用去除氧水定容，摇匀。

同法平行配制三份。

选手填写待测样品送样单，由专项裁判组将样品与标准色阶进行目视比色，并根据下表确定产品等级。

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

1. 溶液准备

(1) 铁 (II) 离子标准溶液

准确移取一定体积的铁 (II) 离子储备溶液注入容量瓶中，加入一定体积浓硫酸，用除氧水稀释至刻度，摇匀。

(2) 缓冲试剂混合溶液的准备方法

①盐酸邻菲罗啉 (0.025mol/L)：称取一定质量的 1,10-菲罗啉盐酸盐溶解于一定体积的除氧水中。

②氨基乙酸溶液 (0.5mol/L)：称取一定质量的氨基乙酸溶解于除氧水中，用盐酸溶液调节 pH 值至 2.9 后，移入容量瓶，用除氧水稀释至刻度摇匀。

③氨三乙酸溶 (0.1mol/L) 液：称取一定质量的氨三乙酸于烧杯中，加入一定体积的除氧水，在不断搅拌下先加入固体氢氧化钠，再加入氢氧化钠溶液至氨三乙酸全部溶解，用氢氧化钠调节溶液 pH 为 6，移入容量瓶用除氧水稀释至刻度。

④缓冲试剂混合液：盐酸邻菲罗啉溶液、氨基乙酸溶液、氨三乙酸溶液按体积比 5:5:1 混合。

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个容量瓶中，然后加入一定体积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

准确称取一定质量的硫酸亚铁铵产品(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。

产品纯度分析平行测定3次。

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

3. 结果处理、分析和报告

(1) 产率

按下式计算产率，结果保留3位有效数字。

$$\text{产率} = \frac{\text{实际产量 (g)}}{\text{理论产量 (g)}} \times 100\%$$

(2) 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。

(3) 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。

(4) 撰写报告

请完成一份工作报告。

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，关键物料计算和过程简述，数据记录和处理，结果评价和问题分析等。

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。

● 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（单位为 g / 100g H₂O）

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

● 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	50-80°C
气化室温度	200°C
检测器温度	200°C
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	0.2~1.0μL

➤ 目标

- 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

完成工作的总时间是 340 分钟，分为三个考核阶段：包括合成操作和色谱制样（240 分钟）、谱图分析和工作报告（60 分钟）、色谱仿真操作（40 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。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。

➤ 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）
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	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
	乙酸正丙酯标准品（内标物）
	去离子水

2. 溶液准备

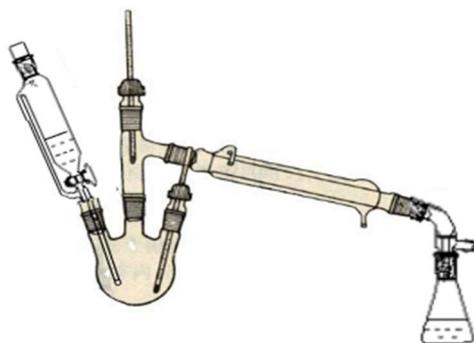
按赛题要求配置指定的实验试剂溶液。

3. 产品合成

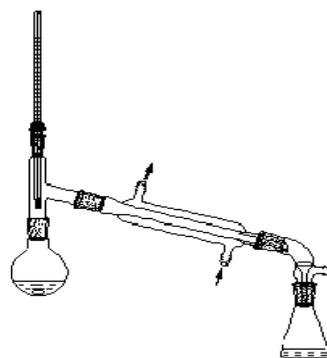
（1）乙酸乙酯的合成

将适量乙醇、浓硫酸加入盛有磁力搅拌子的三口烧瓶中，在滴液漏斗内加入适量乙醇和冰醋酸，混合均匀。

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。

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（第三方检测数据）。

(3) 计算产物的精制产率，结果保留至小数点后 1 位。

(4) 撰写报告

请完成一份工作报告。

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，关键物料计算和过程简述，数据记录和处理，结果评价和问题分析等。

➤ 色谱仿真软件操作方案（考核时间另行安排，具体时间详见赛项指南）

1.考核形式

采用仿真操作和理论考题相融合的形式。仿真软件包含样品前处理室、色谱分析室两个虚拟场景，选手需依次完成两个场景的仿真操作和理论问答。

2.考核内容

主要考核选手在三维虚拟仿真软件中能够正确认知色谱实验室安全事项；正确配置试剂、完成系统开机；建立检测方法包括进样口、检测器、色谱柱温度设置，气体流量等设置；设置样品信息并进样；建立标准曲线，对未知样品进行定性和定量分析；进行仪器设备故障排除。

3.软件参数

东方仿真 3D 气相色谱综合能力培训仿真，与 2022 年国赛一致。