

## 附件：竞赛样题

### A 模块样题：样品中金属组分（钴或镍）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金属组分（钴或镍）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
- 测定样品中金属组分（钴或镍）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
	盐酸溶液
	乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液
	氨水溶液
	氨-氯化铵缓冲溶液

	铬黑 T 指示剂
	含金属组分（钴或镍）的溶液样品
	紫脲酸铵指示剂
	去离子水

## 2. 溶液准备

按赛题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，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。记为锌标准溶液。

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，用氨水溶液将溶液 pH 值调为适当后，加入适量的氨-氯化铵缓冲溶液及铬黑 T 指示剂，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) 含金属组分的溶液样品分析

钴溶液样品分析：准确移取一定体积的钴溶液样品，加入适量蒸馏水，用盐酸溶液或氨水溶液调溶液 pH 为适当后，再用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定，在临近滴定终点前，加入一定体积氨-氯化铵缓冲溶液及紫脲酸铵指示剂，继续滴定至溶液呈紫红色。平行测定 3 次。允许预滴定一次。

镍溶液样品分析：准确称取一定质量的镍溶液样品，加入适量蒸馏水，再加入一定体积氨-氯化铵缓冲溶液及紫脲酸铵指示剂，然后用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液呈蓝紫色。平行测定 3 次。

#### 4. 结果处理、分析和报告

##### (1) 金属组分的含量计算

按下式计算出溶液样品中金属组分的含量，计为浓度  $\rho$ ，数值以 g/L 或 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)；

$V$ ——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)；

$S$ ——移取的样品体积，单位为毫升 (mL)；或称取的样品质量，单位为克 (g)；

$M$ ——金属元素的原子质量，单位为克/摩尔 (g/mol)，[M(Co)=58.93，M(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

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、结果的评价和问题分析。

## B 模块样题：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，不同价态的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

- 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 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	乙酸（冰醋酸）
	三水合乙酸钠（乙酸钠）
	抗坏血酸溶液
	氨水溶液
	氯化铵
	1,10-菲啰啉溶液
	磺基水杨酸溶液
铁（III）离子标准储备溶液	

	铁样品溶液
	去离子水

## 2. 溶液准备

按赛题要求配制指定的实验试剂溶液。

## 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，配制不同浓度的铁(III)离子标准系列溶液。

#### ②溶液显色(两种方法)

- 1,10-菲啰啉分光光度法：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。
- 磺基水杨酸分光光度法：向上述标准系列溶液中加入一定体积的磺基水杨酸溶液和氨-氯化铵缓冲溶液，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。

③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。

④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

确定样品溶液的稀释倍数，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 $\rho(\text{Fe})$ 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。

$$\rho(\text{Fe}) = \rho_x \times n$$

式中：

$\rho(\text{Fe})$  ——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

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、结果的评价和问题分析。

### C 模块样题：乙酸乙酯的合成及质量评价

#### ➤ 健康和安

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。

● 物料的物性常数表如下所示

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

● 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	50-60°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

- 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

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/24#，磨口）
	量筒

	烧杯
试剂和溶液	乙醇
	乙酸（冰醋酸）
	浓硫酸
	饱和碳酸钠溶液
	饱和氯化钠溶液
	饱和氯化钙溶液
	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

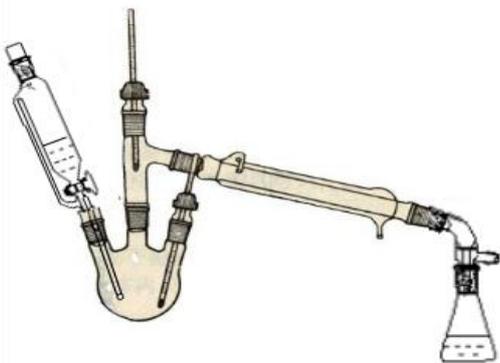
## 2. 溶液准备

按赛题要求配制指定的实验试剂溶液。

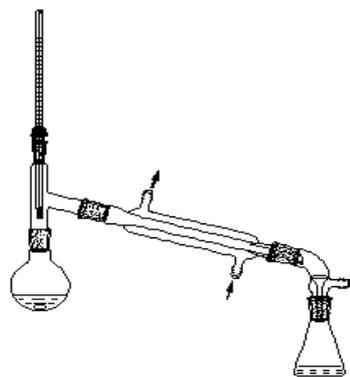
## 3. 产品合成

### （1）乙酸乙酯的合成

在三口烧瓶中，加入适量乙醇、浓硫酸，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。

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。

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（ $f_{i/s}'$ ），结果精确至小数点后 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，结果精确至小数点后 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。

(4) 计算产物的精制产率，结果精确至小数点后 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。

## ➤ 色谱仿真软件操作方案

### 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

包含但不仅限于化学实验室中的 HSE 管理，虚拟样品的定性、定量测定，仪器设备故障排除。

### 3. 软件参数

待仿真软件的技术支持企业确定后，再公布具体操作要求和相关参数，并同时公布选手练习版本。