**河北省职业院校技能大赛**

**化学实验技术**

**（高职组）**

**样**

**题**

## 模块一：乙酸正丁酯的合成

* **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**

请问本模块在产品合成中，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**

乙酸正丁酯是正丁醇与乙酸在一定条件下，发生酯化反应而生成。

* **目标**
* 配制指定的试剂溶液。
* 根据流程合成产品-乙酸正丁酯。
* 按试题要求方法测定合成产品乙酸正丁酯的含量。
* 计算乙酸正丁酯的精制产率（%）。
* 完成报告。

**完成本模块的总时间为240分钟，其中乙酸正丁酯合成和产品溶液的色谱样品制备共210分钟，色谱分析结果处理工作任务30分钟。以上两项任务由同一名选手在两个时间段内（上午和下午）分阶段完成。**

**1．仪器设备、试剂清单**

|  |  |
| --- | --- |
| **主要设备** | 电热套（98-II-B，100 mL，磁力搅拌，可调温） |
| 升降台 |
| 带十字夹的铁架台 |
| 电子天平（精度0.01 g、0.0001 g） |
| 通风设备 |
| 气流烘干器（30孔，不锈钢） |
| **玻璃器皿** | 单口烧瓶（100 mL/24#，磨口） |
| 三口烧瓶（100 mL/24#，磨口） |
| 分液漏斗（125 mL，聚四氟乙烯旋塞） |
| 恒压长颈滴液漏斗（60 mL/24#，磨口） |
| 直形冷凝管（200 mm/24#，磨口） |
| 球形冷凝管（200 mm/24#，磨口） |
| 分水器（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（40 mm） |
| 锥形瓶（50 mL/24#、100 mL/24#，磨口） |
| 量筒 |
| 烧杯 |
| **药品试剂** | 正丁醇 |
| 乙酸 |
| 乙酸乙酯标准品 |
| 乙酸正丙酯标准品 |
| 乙酸正丁酯标准品 |
| 浓硫酸 |
| 无水碳酸钠 |
| 氯化钠 |
| 无水氯化钙 |
| 无水硫酸镁 |

**2.溶液准备**

根据现场提供的试剂，按实际需求配制洗涤溶液（如：碳酸钠溶液、氯化钠溶液、氯化钙溶液），相关物理常数详见附表1，配制每种溶液时所用蒸馏水体积不超过60 mL。

**3.产品合成**

**（1）乙酸正丁酯的合成**

称取原料乙酸14.00 g，正丁醇22.00 g（精确到0.01 g）。

**方案一**：采用滴加方式合成目标产品，具体步骤如下：

将适量正丁醇、浓硫酸加入100 mL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正丁醇和乙酸并混匀。

开始加热，当温度升至110～120 ℃时，开始滴加正丁醇和乙酸混合液，调节滴液速度适当。反应结束后，停止加热，收集保留粗产品。

**方案二**：采用分水方式合成目标产品，具体步骤如下：

根据合成装置示意图，以100 mL的三口烧瓶为反应器，搭建实验装置。

三口瓶一侧口，装上200 ℃温度计。在三口瓶中加入适量乙酸和正丁醇。加入浓硫酸及沸石（或磁子）少许。仪器装好后，通入冷却水，加热回流。在回流反应过程中，在分水器中不断有水滴生成，不断分出生成的水。反应进行到分水器中液面基本无变化，反应液温度恒定不再上升，停止加热，稍冷后去除分水器中的水分，去掉分水器，改为蒸馏装置，收集目标产品，即为粗产品（记录产品的馏程）。

**（以上两种方案任选其一）**



**（2）乙酸正丁酯的精制**

洗涤：在粗品乙酸正丁酯中加入饱和碳酸钠等溶液洗涤纯化。

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

蒸馏：将干燥后的乙酸正丁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。按要求收集乙酸正丁酯馏分，记录精制乙酸正丁酯的产量。

**4.产品溶液配制**

准确称取一定质量的合成产物（乙酸正丁酯产品）于样品瓶中，然后加入一定质量的内标物，置于上述样品瓶中，混合均匀。

平行配制3份。填写送样单。

将上述样品溶液和送样单，送至气相色谱室。

**5.结果处理**

（1）定性分析：根据色谱图，识别待测物峰和内标物峰，记录内标物和待测物的保留时间（tR）、面积（A）。将结果记录在表格中。

（2）定量分析：利用提供的乙酸正丁酯的相对质量校正因子（ƒⅈ/*ś*），计算产物中乙酸正丁酯的含量。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4位有效数字，公式如下：

wi = $\frac{A\_{i}×m\_{s}}{A\_{s}×m}×$ƒⅈ/*ś*$×100\%$

Ai——产物样品中乙酸正丁酯的峰面积；

m ——产物样品的质量；

As——内标物的峰面积；

ms——内标物的质量；

ƒⅈ/*ś*——内标物的相对质量校正因子。

（3）误差分析

对产物中乙酸正丁酯的含量（wi）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：

$$A=\frac{(X\_{1}−X\_{2})}{\overbar{X}}×100\%$$

X1——平行测定的最大值；

X2——平行测定的最小值；

$\overbar{X}$——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。

精制收率= $\frac{精制产品质量（g）×产品中乙酸丁酯含量}{理论产量（g）}×100\%$

**6.报告撰写**

（1）请完成一份工作报告。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：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**

附表1-1物料的物性常数表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **药品名称** | **分子量** | **密度（g/mL）** | **沸点(℃)** | **折光率** | **水溶解度****（g/100mL）** |
| 乙酸 | 60.05 | 1.049 | 118 | 1.376 | 易溶于水 |
| 正丁醇 | 74.12 | 0.8098 | 117.25 | 1.3993 | 微溶于水 |
| 乙酸正丁酯 | 116.16 | 0.8825 | 126.6 | 1.3951 | 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 | 1.3844 | 微溶于水 |
| 乙酸乙酯 | 88.11 | 0.9005 | 77.1 | 1.372 | 微溶于水 |

附表1-2无机盐溶解度与温度对照表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **药品名称** | **0 ℃** | **10 ℃** | **20 ℃** | **30 ℃** | **40 ℃** |
| 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100 g水中溶解无机盐的质量

## 模块二：乙酸原料的纯度测定

* **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**

乙酸的含量以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液进行定量测定。

* **目标**
* 按要求制备无二氧化碳水。
* 标定氢氧化钠标准滴定溶液浓度。
* 测定原料乙酸的含量。
* 完成报告。

**完成工作的总时间是180分钟，由赛前确定的选手独立完成。**

**1．仪器设备、试剂清单**

|  |  |
| --- | --- |
| **主要设备** | 电子天平（精度0.01g、0.0001 g） |
| 电炉（配石棉网） |
| **玻璃器皿** | 滴定管（聚四氟乙烯塞，50 mL）（选手自带） |
| 锥形瓶（250 mL或300 mL）（选手自带） |
| 具塞锥形瓶（300 mL或500 mL）（选手自带） |
| 量筒（25mL、50mL、100mL） |
| 烧杯（100 mL、500 mL、1000mL） |
| 试剂瓶（250mL） |
| 滴瓶（30mL） |
| **药品试剂** | 邻苯二甲酸氢钾（基准试剂） |
| 氢氧化钠标准滴定溶液（cNaOH≈0.5mol/L） |
| 酚酞指示液（10g/L） |
| 去离子水 |

**2.溶液准备**

无二氧化碳水：将去离子水注入1L的烧杯中，煮沸10min，冷却至室温，备用。

**3. 原料乙酸的含量测定**

**（1）0.5mol·L-1氢氧化钠标准溶液标定**

减量法（不能用去皮法）准确称取3.40g（精确至0.0001g）于105℃～110℃干燥至恒重的基准试剂邻苯二甲酸氢钾于锥形瓶中，加无二氧化碳水溶解，加2滴酚酞指示液，用待标定的氢氧化钠溶液滴定至溶液由无色变为淡粉色，并保持30秒不褪色。

平行测定4次，同时做空白试验。

使用以下公式计算氢氧化钠标准滴定溶液的浓度*c* (*NaOH）*，单位mol·L-1。取4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。

$$c\left(NaOH\right)=\frac{m×1000}{(V\_{1}−V\_{2})×M}$$

式中：

*m* ——邻苯二甲酸氢钾质量，单位为克（g）；

*V1* ——氢氧化钠溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V2*——空白试验消耗的氢氧化钠溶液体积，单位为毫升（mL）；

*M* ——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，单位为克每摩尔（g·mo1-1）

[*M(KHC8H4O4) = 204.22*g·mo1-1]。

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：

$$A=\frac{(X\_{1}−X\_{2})}{\overbar{X}}×100\%$$

式中：

*X1* ——平行测定的最大值；

*X2* ——平行测定的最小值；

$\overbar{X}$ ——平行测定的平均值。

**（2）乙酸含量分析**

准确称取0.9 g（精确至0.0001g）原料乙酸样品于具塞锥形瓶中，加入适量无二氧化碳水，加2滴酚酞指示液，用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈淡粉色，并保持30秒不褪色。平行测定3次。

按下式计算出样品中乙酸的含量，以质量分数*w*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。

$$w=\frac{cV×M}{m×1000}×100\%$$

式中：

*c*——氢氧化钠标准滴定溶液的准确浓度，单位为摩尔/升（mol·L-1）；

*V*——乙酸样品所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——乙酸样品质量，单位为克（g）；

*M*——乙酸的摩尔质量，单位为克/摩尔（g·mo1-1），

[*M(CH3COOH)=60.05* g·mo1-1]。

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：

$$A=\frac{(X\_{1}−X\_{2})}{\overbar{X}}×100\%$$

式中：

*X1* ——平行测定的最大值；

*X2* ——平行测定的最小值；

$\overbar{X}$ ——平行测定的平均值。

**4.报告撰写**

（1）请完成一份工作报告。实操过程中的数据记录表作为工作报告附件，一并提交。

工作报告内容应包括：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：滴定后的样品溶液在放置过程中为什么颜色会变淡？