

高雄市高級中學112學年度數理及資訊學科
能力競賽複賽【高雄中學】

化學科實驗試題

日期：112年11月9日

編號：_____號

總分：_____分

【本競賽試題連同封面及計算紙共計12張】

【高雄中學】

題目：簡易酸鹼萃取法

注意事項：

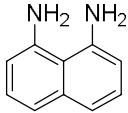
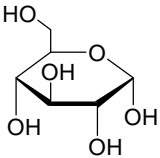
1. 進入實驗競賽場地，請穿著實驗衣及配戴個人防護用具，並於封面填寫編號。請所有同學在操作實驗時，一定要全程穿戴實驗衣、戴實驗用橡膠手套及護目鏡，若未依照規定使用個人安全防護用具，將取消參賽資格。
2. 請檢查桌上藥品及器材是否齊全，若不齊全，請舉手請監試人員補齊；若已齊全，請坐好，靜待監試人員宣佈實驗開始。
3. 所有的實驗所需之藥品與器材，請謹慎使用，若非共用型之實驗藥品用完或不慎損壞實驗器材，將不另外補充。
4. UV燈為公用器材，每人限用最多兩次，每次使用時間不可超出30秒。

壹、說明

有機化學實驗的操作是化學家養成過程中非常重要的一門課程，本實驗藉由簡易的萃取實驗裝置，利用混合物中各成分物的溶解度差異，使學生可用酸鹼萃取法來進行各成分物的分離，並利用薄層層析法來觀察萃取後的結果。而本實驗所要分離的混合物為一含有 1,8-二氨基萘、2-甲氧基萘、葡萄糖 以及 肉桂酸 四種化合物混合之樣品，請各位同學詳閱下列的實驗原理，並且參照下方的實驗步驟來將這四種化合物進行分離和鑑定。

貳、實驗器材

1. 藥品

編號	品名	數量	備註
1	1,8-二氨基萘 ($C_{10}H_{10}N_2$)  1,8-Diaminonaphthalen CAS no. 479-27-6		為混合物樣品成分 A、B、C 和 D 其中之一成分
2	2-甲氧基萘 ($C_{11}H_{10}O$)  2-Methoxynaphthalene CAS no. 93-04-9		為混合物樣品成分 A、B、C 和 D 其中之一成分
3	葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$)  D-(+)-Glucose CAS no. 50-99-7		為混合物樣品成分 A、B、C 和 D 其中之一成分
4	肉桂酸 ($C_9H_8O_2$)  <i>trans</i> -Cinnamic acid CAS no. 140-10-3		為混合物樣品成分 A、B、C 和 D 其中之一成分
5	1N 氫氧化鈉水溶液	約 10 mL	以試管七分裝
6	1N 鹽酸水溶液	約 10 mL	以試管八分裝
7	乙酸乙酯	約 10 mL	以試管九分裝
8	正己烷	約 10 mL	以試管十分裝
9	丙酮	約 200 mL	以 500ml 洗滌瓶分裝

- 自備實驗器材：2B 鉛筆、作答用原子筆、油性速乾奇異筆 1.0mm、15 公分鐵尺、工程計算機
- 共用藥品及器材：丙酮、UV 燈、洗毛細管用衛生紙、實驗用橡膠手套（備用）、廢液桶、黏貼 TLC 片用膠帶

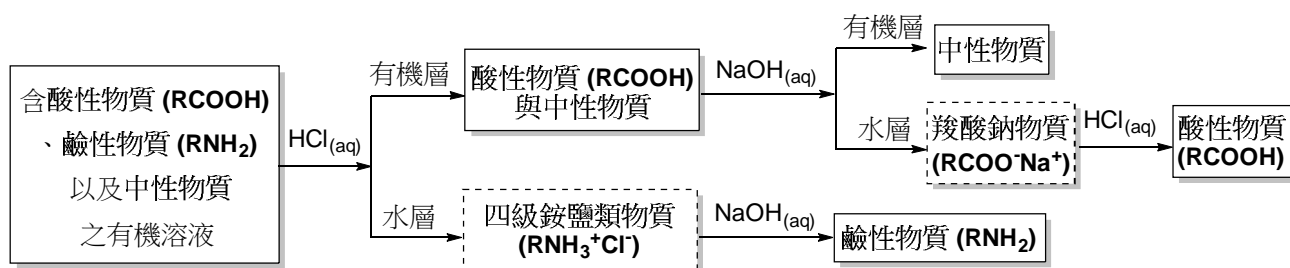
4. 個人使用器材：

編號	名稱	數量	編號	名稱	數量
1	試管一 (內含有樣品 A、B、C 和 D 混合物)	1	11	500 mL 洗滌瓶 (內裝約 200 mL 的丙酮)	1
2	試管二 (直徑 12 mm x 長度 75 mm)	1	12	玻璃滴管 (請自行標示 A-E)	5
3	試管三 (直徑 12 mm x 長度 75 mm)	1	13	矽膠乳帽	1
4	試管四 (直徑 12 mm x 長度 75 mm)	1	14	3 mL 塑膠滴管	4
5	試管五 (內含有樣品 A、B、C 和 D 混合物)	1	15	TLC 片 (3 × 5 cm)	2
6	試管六 (直徑 12 mm x 長度 75 mm) 內含兩支毛細管	1	16	展開槽	1
7	試管七 (直徑 12 mm x 長度 100 mm) 內含氫氧化鈉水溶液	1	17	不鏽鋼鑷子	1
8	試管八 (直徑 12 mm x 長度 100 mm) 內含鹽酸水溶液	1	18	10 mL 玻璃量筒	3
9	試管九 (直徑 12 mm x 長度 100 mm) 內含乙酸乙酯	1	19	廣用試紙 (片狀)	10
10	試管十 (直徑 12 mm x 長度 100 mm) 內含正己烷	1	20	試管矽膠塞	2
11	試管架 (高度 6.5 cm, 20-50 格皆可, 正方形孔徑 1.6 *1.6 cm)		22	250 mL 燒杯	1

肆、實驗原理一

液相萃取法是實驗室中常用的一種純化方法，一般常使用分液漏斗來進行操作，其原理主要是利用物質對於兩種不互溶的溶劑之溶解度差異性，將混合物中的某一特定成分萃取至其中之一溶劑之中，進而達成混合物分離的效果。而除了利用物質對溶劑的溶解度差異性來進行分離之外，酸鹼萃取法也是實驗室中常被用來對混和物進行分離的一種方法，其原理則是利用酸

鹼中和反應的反應速率極快，因此在萃取過程中，可先透過調控萃取溶劑的 pH 值，使混和物中與某一特定物質發生酸鹼中和反應，並且溶於水層溶液之中，再經由進一步地調整水層溶液的 pH 值，利用酸鹼反應具可逆性的特性來達到萃取分離的效果，其操作流程如下圖一所示，一溶於有機溶劑之混和物含酸性、鹼性以及中性物質，當以酸性水溶液為萃取溶劑，此時混和物中的鹼性物質(RNH_2)會先進行酸鹼中和反應，形成不溶於有機溶劑的水溶性的四級銨鹽類物質 ($\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$)，此時如將此酸性萃取水溶液以氫氧化鈉水溶液進行鹼化後，即可將此鹼性物質 (RNH_2)回收。而根據同樣的原理，此時溶於有機層中的酸性與中性物質，我們也可以用氫氧化鈉水溶液將酸性物質從有機溶劑中萃取出，使其與中性物質分離。



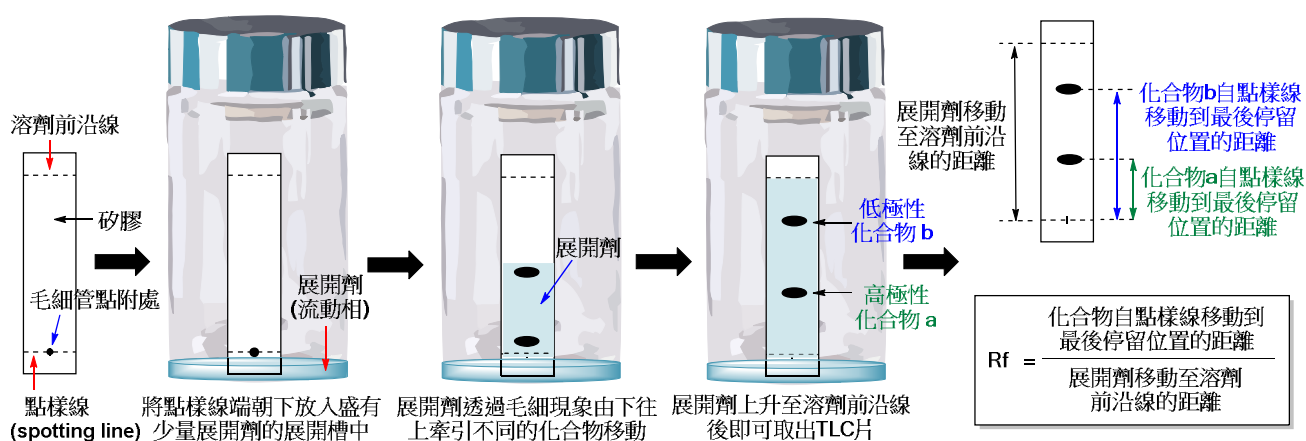
圖一 酸鹼萃取操作流程

由於一次萃取並無法完全將物質萃取完全，因此為了在等量的溶劑下獲取更高的萃取效能，一般最常用的操作方式是使用分液漏斗以少量溶劑進行多次性的萃取。然而，由於環保與經濟效益的考量，許多藥廠在開發新藥合成的測試初期皆是以微量的反應物來進行，反應後的粗產物通常需要經由萃取步驟來進行分離，此時如以市售常見規格之分液漏斗來進行少量多次性的萃取並不合適，因此，以試管搭配玻璃滴管的“微量試管萃取法”便成為了一般實驗室進行微量萃取時的最佳替代方法。此方法雖然在一次分離的效能不及分液漏斗，但在合適的操作技巧下，以少量溶劑進行多次性的萃取時，仍可達到與分液漏斗幾乎等同的分離效能，而除了上述優點之外，此方法也兼具實驗所需的器具簡單便宜之優點。另外，傳統的分液漏斗萃取方法一般需加蓋密閉以劇烈搖晃方式進行萃取，然而，萃取的過程中一般會有氣體的產生，此時如操作者不熟捻萃取的技巧，可能導致分液漏斗內的瞬間氣體壓力太大，使得分液漏斗的瓶蓋鬆脫造成溶液噴濺或洩漏的危害，因此，如以試管搭配玻璃滴管進行萃取，由於是開放性的操作系統，可避免萃取過程中產生氣體壓力所帶來的潛在風險，是一種兼具簡便、環保與安全的化學實驗入門操作技巧。

伍、實驗原理二

薄層層析法 (Thin-Layer Chromatography, 以下皆簡稱為 TLC) 是一種分離混合物的方法，一般除了用來做混合物之成分的初步定性鑑定之外，還可用於化學反應進行時，觀測反應

物的消耗以及反應中間體和產物的生成狀態，是目前實驗室進行新藥開發時不可或缺的重要工具。如下圖二所示，其操作原理主要是將吸附劑 - 矽膠 (silica gel) 均勻塗佈在鋁片或玻璃板上形成層析固定相的薄層，再將欲分析之試樣溶液以毛細管點附在此薄層靜相的點樣線 (spotting line) 上，接著以溶劑液體展開劑 (developing solvent) 作為流動相，將點樣線端朝下放入盛有少量展開劑的展開槽中 (注意: 展開劑液面不可超過點樣線)，展開劑透過毛細現象由下往上牽引不同的化合物移動，利用分析物與固定相的吸附力和流動相的親和力之差異可造成不同化合物的移動速率不同的原理，進而將各種化合物在 TLC 片上分離，此時如果化合物是有顏色的，即可用肉眼分辨之；若化合物是無色的，但具有共軛結構，則可以在本實驗欲使用的波長 254 nm 紫外光 (Ultraviolet, 以下簡稱 UV 光) 下，利用具有共軛結構的化合物會吸收 UV 光的特性，使得這些化合物在 TLC 片上無法出現螢光，進而產生可視化的觀測訊號 (通常為較暗灰色的點)。由於本次實驗所使用的 TLC 片之固定相為矽膠 (silica gel)，屬於高極性的吸附劑，因此當使用中低極性的有機溶劑 (例如，比例為 2:1 的正己烷與乙酸乙酯混合溶劑) 為流動相之展開劑時，高極性的化合物與固定相之間的作用力較強，但與流動相的親和力較弱，不容易被流動相牽引而停滯在 TLC 片較下方的位置；反之，低極性的化合物與固定相之間的作用力較弱，但與流動相的親和力較強，容易被流動相帶到 TLC 片較上方的位置。所以不同極性的化合物通常會移動上升到 TLC 片上不同的高度位置，而此移動距離稱為比移值或延遲因子 (retention factor value, 以下皆簡稱為 Rf 值)。Rf 值定義為化合物自點樣線移動到最後停留位置的距離 (註: 計算 Rf 值時，取化合物停留位置的訊號之中心為基準點，如下圖二右上圖所示) 與展開劑移動至溶劑前沿線的距離之比值。Rf 值為該化合物於此展開劑的特性值，可用於一般化合物的定性鑑定之參考。另外，如果欲分析樣品為混合物時，分析物的 Rf 值也可以通過改變流動相的溶劑組成或比例來進行調整，以獲得最佳分離效果。



圖二 薄層層析法示意圖與 Rf 值之定義

陸、實驗步驟

操作一、酸鹼萃取（請自行先將桌面上 3 個 10 mL 量筒分配為有機溶液用、酸液用和鹼液用）

1. 於一內裝有樣品 A、B、C 和 D 混合物的“試管一”中加入 1 mL 的乙酸乙酯（以有機溶液用量筒量取），輕輕搖晃試管約一分鐘後，觀測樣品溶解的情形。
2. 緊接著，於“試管一”中緩慢加入 1.5 mL 的鹽酸水溶液（以酸液用量筒量取），並且確認“試管一”中出現溶液分層現象後，以玻璃滴管 A 小心吸取部分上層液（注意一），再按壓乳帽（注意二），將玻璃滴管中的上層液壓沖入試管內的混合液中，重複此吸沖操作動作 3~5 次，使試管中的溶液均勻混合，以達到萃取之作用。
注意一：以玻璃滴管吸取上層液時，請務必控制按壓乳帽之力道，以避免吸取過量的溶液進入乳帽內，導致乳帽被汙染造成後續的實驗操作上的誤差。
注意二：按壓乳帽進行萃取時，請施予合適的力道，避免造成試管內的萃取溶液噴濺。
3. 待靜置分層後，以同一玻璃滴管 A 吸取微量下層溶液，滴於廣用試紙上，並確認下層溶液為酸性。
4. 以另一玻璃滴管 B 吸取“試管一”中的上層溶液，將吸取之上層溶液移至“試管二”，並確認“試管一”上層溶液的殘留量可達個人操作技巧之最小化之後，再於“試管一”中加入 0.4 mL 的乙酸乙酯，以上述“步驟 2”之微量萃取方式使兩層溶液可均勻混合，待靜置分層後，再以玻璃滴管 B 小心吸取“試管一”中的上層溶液至“試管二”，並確認“試管一”中上層溶液的殘留量可達最小化。
5. 緊接著，再於“試管一”中加入 0.4 mL 的乙酸乙酯，同樣地，使用玻璃滴管 B 進行微量萃取使兩層溶液可均勻混合，待靜置分層後，再以玻璃滴管 B 吸取上層溶液至“試管二”，並確認“試管一”上層溶液的殘留量可達最小化。
6. 於“試管一”中加入適量之氫氧化鈉水溶液，並以廣用試紙測定，待其達到中性後，加入 1 mL 的乙酸乙酯，再以另一玻璃滴管 C 進行微量萃取使兩層溶液可均勻混合，待靜置分層後，以玻璃滴管 C 小心吸取“試管一”中的上層溶液至“試管三”，並確認“試管一”中上層溶液的殘留量可達最小化。
7. 再於“試管一”中加入 0.4 mL 的乙酸乙酯，同樣地，使用玻璃滴管 C 進行微量萃取使兩層溶液可均勻混合，待靜置分層後，同樣以玻璃滴管 C 吸取上層溶液至“試管三”，並確認“試管一”中上層溶液的殘留量可達最小化。
8. 再重複上述“步驟 7”一次後，即可完成“試管一”與“試管三”之微量萃取。
9. 緊接著，於“試管二”中緩慢加入 1 mL 的氫氧化鈉水溶液（以鹼液用量筒量取），待其出現溶液分層現象後，以另一玻璃滴管 D 經上述“步驟 2”微量萃取方式使兩層溶液可均勻混合，待靜置分層後，同樣以玻璃滴管 D 小心吸取“試管二”中的上層溶液至“試管四”，並確認“試管二”上層溶液的殘留量可達最小化。

- 再於“試管二”中加入 0.4 mL 的乙酸乙酯，同樣使用玻璃滴管 D 進行微量萃取使兩層溶液可均勻混合，待靜置分層後，再以玻璃滴管 D 吸取上層溶液至“試管四”，並確認“試管二”中上層溶液的殘留量可達最小化。
- 再重複上述“步驟 10”一次後，即可完成“試管四”之微量萃取。
- 最後，於“試管二”中加入適量之鹽酸水溶液，並以廣用試紙測定，待其達到中性後，加入 0.5 mL 的乙酸乙酯，再以另一玻璃滴管 E 進行微量萃取使兩層溶液可均勻混合，待靜置分層後，即可完成“試管二”之微量萃取工作。

操作二、以薄層層析法觀測微量酸鹼萃取實驗之結果

- 分別吸取 4 mL 之正己烷與 2 mL 之乙酸乙酯於有機溶液用量筒中(配置前請盡可能移除量筒中殘留溶液，以避免產生配置比例的誤差)，配置比例為 2:1 之正己烷與乙酸乙酯的混合展開劑，並且吸取合適的展開液量(再次提醒：展開劑液面不要超過點樣線)加入展開槽後，迅速蓋上旋緊展開槽的蓋子，以免混合展開劑因揮發而造成比例產生變化。
- 於一內裝有樣品 A、B、C 和 D 混合物的“試管五”中加入 0.5 mL 的乙酸乙酯，輕輕搖晃試管約一分鐘後(部分固體不溶解屬於正常情形)。
- 取一薄層層析片(簡稱 TLC 片)，分別於上下方 0.5 cm 處畫上起始線和終止線，並於起始線上，以鉛筆標記等分的五個點樣處，再分別標示為一、二、三、四以及五，作為試管一、試管二、試管三、試管四以及試管五樣品溶液的個別點樣處。



注意:

標示點一為試管一之點樣處

標示點二為試管二之上層溶液點樣處

標示點三為試管三之點樣處

標示點四為試管四之點樣處

標示點五為試管五之點樣處

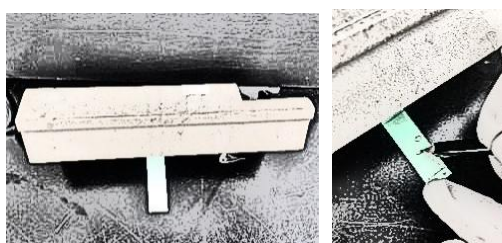
- 點樣：**以空毛細管點取適量之“試管一”中溶液後，於 TLC 片上標示為“一”的點樣處上，重複輕點二~三下即可。(注意：點樣時，請勿點太大點，以免造成毛細管斷裂以及樣品訊號過分擴散產生誤判。)
- 毛細管清洗：**由於毛細管必須重複使用，因此若毛細管內仍有未點完之樣品液，可將毛細管輕輕碰觸衛生紙表面，使毛細管內的殘留樣品液被吸附至衛生紙上，再將毛細管放回裝有適量丙酮的試管六中吸附丙酮後，接著將毛細管內之丙酮再以衛生紙吸附，重複上述的動作 2~3 次，即可將毛細管內的樣品殘留液清洗乾淨並且淨空，以利重複使用。
- 重複上述“步驟 4 → 5”，依序將“試管二、試管三、試管四以及試管五”中的樣品

溶液，分別點樣於 TLC 片上標示為“二、三、四以及五”的點樣處上，其中，務必注意於“試管二”取樣時，請點取上層溶液，勿點取下層溶液。

7. **跑片 (TLC 片展開)**：完成 TLC 片的“試管一至五”樣品點樣後，即可使用鑷子將 TLC 片（點樣線端朝下）放入已經加入混合展開液的展開槽內後，迅速蓋上旋緊展開槽的蓋子，保持氣密，讓展開液以毛細現象爬升（如下圖三所示）。注意 TLC 片放入後應保持展開槽平穩，並使 TLC 片斜立於槽中，頂端倚靠展開槽壁。
8. **訊號可視化 (顯像)**：當展開劑上升到 TLC 片頂端的溶劑前沿線時，立即以鑷子取出 TLC 片，且須迅速蓋上旋緊展開槽的蓋子（避免展開劑揮發），等待 TLC 片表面的展開液揮發後（約 15 秒），將 TLC 片置於 UV 燈下以短波長（254 nm）照射顯像，並且如下圖四所示，用鉛筆畫記所觀察到的結果。最後請將用於觀測紀錄實驗過程的 TLC 片黏貼於問題與討論的第一題指定表格中。



圖三 TLC 片展開



圖四 利用 UV 燈進行訊號可視化之操作

注意事項:

1. 實驗結束後，請將毛細管交回至講桌毛細管回收桶，並將所有試管中的溶液倒入 250 ml 燒杯中，再以適量丙酮清洗所有試管和玻璃滴管，並將清洗液倒入同一燒杯後，將所有試管倒立放置回試管架上晾乾，再於講台處取一紙巾平鋪於實驗桌上後放置玻璃滴管。
2. 請將展開槽內殘留溶液倒入同一燒杯後，將展開槽蓋上瓶蓋交回至講桌即可。
3. 將 250 ml 燒杯中的廢液倒置於講桌前的廢液桶後，放回原實驗桌即可完成今日實驗。

柒、問題與討論

一、請將實驗過程使用的 TLC 片黏貼於下方指定表格中，再根據 TLC 片上的訊號分別依序計算“試管一至試管四”的樣品訊號之 Rf 值，並列出計算過程。(30 分)

TLC 片黏貼處	試管一中 <u>主要化合物</u> 的訊號之 Rf 值	試管三中 <u>主要化合物</u> 的訊號之 Rf 值
	試管二 <u>主要化合物</u> 的訊號之 Rf 值	試管四 <u>主要化合物</u> 的訊號之 Rf 值

二、請依據上列酸鹼萃取的實驗結果，寫出各試管中的主要化合物名稱並說明原因：(40 分)

化合物名稱	詳細說明原因
試管一	
試管二	
試管三	
試管四	

三、指出本次酸鹼萃取實驗中，哪一個化合物可用多倫試劑來進行官能基的鑑定？請以化學結構式解釋原因，並寫出此化合物與多倫試劑的反應式。(15分)。

四、請說明在上述 TLC 片中，“試管四”的主要化合物之樣品訊號為什麼高於“試管二”的樣品訊號？並指出這兩根試管中何者可用三氯化鐵溶液來進行官能基的鑑定？何者可用碳酸氫鈉溶液來進行官能基的鑑定？並寫出反應式。(12分)

五、如何讓兩個 Rf 值極度相近的化合物於 TLC 片上產生顯著的分離效果以進行鑑定？(3分)

【計算紙】