

2007 年第三十九屆國際化學奧林匹亞 實作競賽試題與參考解答評分標準

方泰山^{1*} 張一知¹ 簡敦誠¹ 金必耀² 陳雅玲³

¹國立臺灣師範大學 化學系

²國立臺灣大學 化學系

³臺北市立建國高級中學

壹、實作競賽說明

一、特別注意事項

- 安全規則：遵守準備題中所述之安全規定，實驗室內嚴禁飲食。第一次違反安全規定，你會被警告；再犯一次，你就會被踢出去。
- 作答時間：五小時，結束前三十分鐘，會提醒大家。
- 只可以使用主辦單位所提供的筆與計算機。
- 實驗結果的有效數字必須根據實驗誤差的運算規律。有效數字不對也會扣分，縱然你的實驗技巧完美無缺。
- 使用滴定管，讀數儘可能讀得越精確越好。
- 正式的英文試卷僅供澄清中文翻譯使用。若有所須，可向實驗室助理索取。
- 停止作答訊號響起後，將你的答案卷與光譜置於信封中（無須封起來）。將信封交予實驗室助理。將試卷與筆及計算機置於一起。
- 停止作答訊號響起後，你必須立刻停止你手邊的所有工作。逾時五分鐘，你正在做的問題變為零分。
- 在實作測驗中，你的玻璃器皿有可能使用超過一次，須小心清洗。

二、藥品清單

試劑	數量	容器	容器上之標示
實作 1			
沖提液(Eluent) -1	100 mL	棕色玻璃瓶 *	Eluent 1
沖提液-1	1 mL	塑膠微量離心管	Eluent 1
沖提液-2	50 mL	棕色玻璃瓶 *	Eluent 2
沖提液-2	1 mL	塑膠微量離心管	Eluent 2
沖提液-3	50 mL	棕色玻璃瓶 *	Eluent 3
沖提液-3	1 mL	塑膠微量離心管	Eluent 3
0.5 M 碳酸根緩衝溶液， pH 9.5	10 mL	玻璃樣品瓶	NaHCO ₃

* 為本文通訊作者

0.5 M Tris-HCl 緩衝溶液, pH 8.5	10 mL	玻璃樣品瓶	Tris-HCl
0.5 M Tris-HCl 緩衝溶液, pH 8.5	10 mL	玻璃樣品瓶	Tris-HCl
待測的胺基酸混合液**	1.2 mL	塑膠微量離心管	數字介於 301 及 600 之間
Ellmann 試劑: 0.2 M 磷酸根緩衝溶液 含有 10 mM EDTA 及 3 mM 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic acid), pH 7.0	10 mL	玻璃樣品瓶	DTNB
Pauli's 試劑: sodium 4-diazonium-benzenesulfonate 的 0.1 M 鹽酸水溶液	1 mL	塑膠微量離心管	Pauli
10% 氫氧化鈉水溶液	10 mL	玻璃樣品瓶	NaOH 10%
8-Hydroxyquinoline 的 5.2 mM 乙醇 / 正丁醇 (9:1) 溶液	5 mL	玻璃樣品瓶	8-HQ
0.24 M 的次溴酸鈉於 10% 氫氧化鈉水溶液	1.2 mL	塑膠微量離心管	NaBrO
3.4 mM 的 2,4,6-Trinitrobenzenesulfonic acid 水溶液	1 mL	塑膠微量離心管	TNBS
8 M 的尿素水溶液	1 mL	塑膠微量離心管	Urea
實作 2			
HCl, 標準溶液, ~1 M (正確濃度標示於瓶上)	40 mL	棕色玻璃樣品瓶	HCl <和正確濃度>
NaOH (需要被標定)	200 mL	棕色玻璃樣品瓶	NaOH
待測粉末樣品**	0.5 - 1 g	150 mL 燒杯蓋有表玻璃	<實驗桌號>
蒸餾水(H ₂ O)	400 mL	塑膠洗瓶	H ₂ O
蒸餾水(H ₂ O) (兩個學生共用)	30 mL	玻璃滴瓶	H ₂ O
蒸餾水(H ₂ O) (實驗室共用)	5 L	附有橡皮管和止水閥的大瓶水 (在實驗桌上方)	H ₂ O
NaH ₂ PO ₄ , 15% 的溶液 (兩個學生共用)	20 mL	玻璃滴瓶	NaH ₂ PO ₄ 15%
溴甲酚綠, 0.5% 在 20%酒精中的溶液 (同排三到四個學生共用)	30 mL	玻璃滴瓶	Bromcresol green
百里酚酞, 0.5% 的酒精溶液 (同排學生共用)	30 mL	玻璃滴瓶	Thymolphthalein
K ₂ C ₂ O ₄ , 15% 的溶液(兩個學生共用)	50 mL	棕色玻璃樣品瓶	K ₂ C ₂ O ₄ 15%

*固定在實驗架子上方(不要移動它), 附有橡皮管和止水閥。

**若需要額外的待測樣品, 每一項各扣 10 分。

三、沖提液的成分 (Eluents 1 to 3)

Eluent 1: 0.1 M aqueous sodium citrate, 50 mM 氯化鈉, 40 mM thiodiglycol, 1 mM caprylic acid, 0.1% Brij-35; pH 4.9.

Eluent 2: 0.2 M aqueous sodium phosphate, 0.1% Brij-35; pH 7.0.

Eluent 3: 0.2 M aqueous sodium hydroxide; pH 13.

四、器材清單

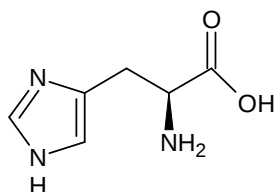
項 目	數量
試管架	1
鐵架	1
含離子交換樹脂之層析管柱	1
墊有白紙之鐵架	1
滴定管架	1
鐵環	1
25 mL 的滴定管	1
100 mL 貼有 “廢液” 的瓶子	1
100 mL 量瓶	2
100 mL 錐形瓶	2
附有針頭的注射筒	1
有刻度的試管用有收集分離液及混合試劑使用	50
96 小格之塑膠盤	1
微量自動滴管 (體積已固定為 0.1 mL)	1
可拋棄式滴管頭 (在藍色塑膠杯內)	20
分光光度計的樣品槽; 標有 “A1”, “B1”, “A2”, “B2”, “A3”, “B3” (置於樣品槽收藏盒中)	6
10 mL 有刻度之塑膠吸量管	3
10 mL 玻璃吸量管	1
安全吸球	1
管狀的新式安全吸球	1
玻璃棒	1
漏斗	1
小漏斗	1
60 mL 棕色玻璃樣品瓶用來裝合併的分離液 (peaks)	3
10 mL 量筒; 標有 “K ₂ C ₂ O ₄ 15%” (兩個學生共用)	1
10 mL 量筒 (兩個學生共用)	1
50 mL 量筒	1
100 mL 量筒; 標有 “H ₂ O” (同排三到四個學生共用)	1
裝濾紙的塑膠盒*** (同排三到四個學生共用)	每人 3 張
加熱板 (在通風櫥內共用)	6 人共用一個通風櫥
防熱橡皮墊	每通風櫥中有 6 個
分光光度計 (共用; 你的實驗桌上有寫你可使用的光度計之編號 “SP_____”)	
簽字筆	1
尺	1
白紙	1

***可向實驗室助理要更多的濾紙

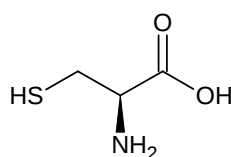
貳、實作競賽試題

實作一．利用離子交換管柱層析法分離胺基酸

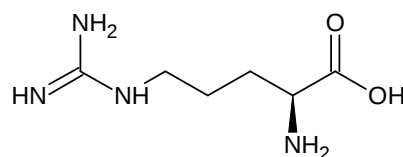
離子交換層析是用來分離帶電荷物質的一項重要的分析及製備應用的方法。這項分析方法主要的理論是利用帶電荷物質的離子性基團與樹脂上面的相對應離子間的作用力不同而進行分離。在這個問題中，你將利用離子交換管柱將含有三個胺基酸的混合液進行分離，分離後的胺基酸將分別與特定的顯色基團進行反應，再以光譜方法進行定量分析。由於光譜光度計會需要排隊等待處理，因此主辦單位強烈建議你先進行實作一的實驗。



His



Cys



Arg

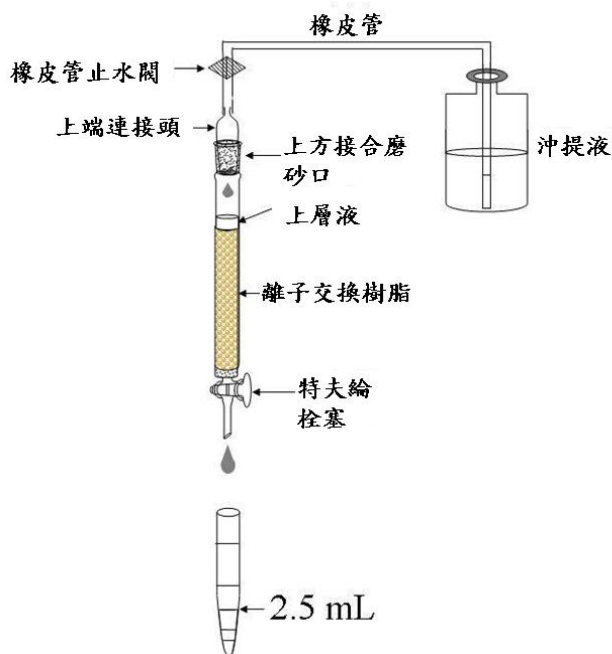
分析樣品中含有三個胺基酸（結構如上）。分別是 Histidine (His)，Cysteine (Cys) 及 Arginine (Arg)。陽離子交換樹脂是使用具有磺醯化交錯鍵結的聚苯乙烯。在實驗開始前，離子交換樹脂管柱是以沖提液-1 (pH 4.9) 達成平衡。

步驟

層析法：第一步

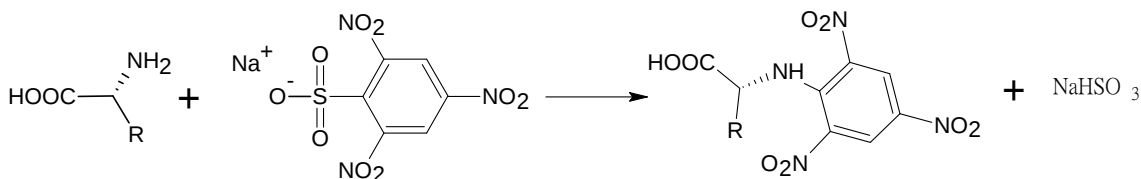
依下列步驟將含有待測胺基酸混合物的溶液加入管柱。首先，打開管柱栓塞讓上層液流出至標示有“廢液”的錐形瓶中，直到非常靠近樹脂的上端，但不能讓樹脂乾掉。然後將開關關閉，利用注射針筒小心的將待測溶液加至管柱樹脂的上方，再度打開栓塞讓樣品溶液流入樹脂（管柱下方的流出液仍收集至“廢液”的錐形瓶中）。再度關閉栓塞，並小心地釋放沖提液-1 橡皮管的止水夾以便加入約 1 mL 的沖提液-1 至管柱中（大約相當於管柱內 1 cm 高的液體量）。再來以一手扶著管柱另一手持上端沖提液-1 的橡皮管的連接頭，並將連接頭緊密地接至管柱上方（務必確認兩者緊密結合）。此時，將“廢液”瓶移開，改用試管架上的試管。再釋放橡皮管的止水夾並開啓下方的栓塞，開始收集流出管柱的沖提液。（利用開啓/關閉管柱栓塞及上方的止水夾來開始/停止沖提）。

每支試管收集約 2.5 mL 的流出液(如圖所示)，每收集 4-8 支試管就停止沖提，並先對收集的樣品進行定性分析。（試管可用簽字筆編號，但編號須對應定性分析時，檢測盤中小格的編號標示）。



樣品的定性分析

胺基酸的定性分析是利用他們的 α -胺基與 TNBS (sodium 2,4,6-trinitrobenzene sulfonate) 進行反應：



這個檢測需要在塑膠盤上的小格進行，每一個小格對應到一支試管。在開始檢測前，將 1 mL 的 TNBS 溶液與 10 mL 的碳酸根緩衝溶液混合，然後於半數的塑膠盤小格中（自 A1 至 H5）每格加入 0.1 mL 的上述混合液。每個小格中再加入 0.1 mL 的待測試管溶液（相對應的試管），自 A1 格開始，然後依序自 B1, C1 等（從上而下，由左至右）。如果待測試管中有胺基酸存在，在三分鐘內，相對應的小格中就會有強烈的黃色出現。以第一個小格的顯色作為參考（第一格應該只含沖提液，所以顏色應為無色）。將塑膠盤置於一張白紙上以便能夠有效地判斷顯色強度。

注意：利用微量自動取液管進行所有的 0.1 mL 取樣及添加。主辦單位希望你用同一個滴管頭來取用同一個成份分離峰的數個試管。

1.1a 在答案卷的檢測盤簡圖上畫出顯色強度的圖表（定性地記錄即可）。利用以下的圖示：(-)- 代表無顯色；1 - 弱顯色；2 - 中顯色；及 3 - 強顯色。在整個層析分離過程

中持續畫出所觀察結果的圖表。

持續以試管收集分離物並進行定性分析，直到黃色不再出現後再有至少兩個小格的顯色與 A1 格相同，這顯示第一個胺基酸已經完全流出管柱（第一個分離峰結束）。

層析法：第二步

一旦你完成第一個成份峰的收集，即將沖提液改為沖提液-2。更換沖提液的方法如下：首先，將管柱下方的栓塞關閉，同時將上方的橡皮管止水夾夾住（非常重要！），將連結沖提液-1 的橡皮管連接頭拆下，讓上層液流出直到非常靠近樹脂的上端，但不能讓樹脂乾掉。此時要持續用試管收集。關閉栓塞，並小心地釋放沖提液-2 橡皮管的止水夾以便加入約 1 mL 的沖提液-2 至管柱中(同第一步)，再將沖提液-2 橡皮管的連接頭緊密地接至管柱上(非常重要！)。

1.1b 在檢測盤簡圖上的相對應小格之間畫線以標示更換沖提液的位置。

依之前所述的方法持續沖提，以試管收集，並對樣品進行定性分析。

層析法：第三步

一旦你完成第二個成份峰的收集，即依第二步所述方法將沖提液改為沖提液-3。持續進行層析分離直到第三個胺基酸完全離開管柱為止。

完成層析後，將管柱下方的栓塞關閉，同時將上方的橡皮管止水夾固定夾住。根據之前所作的定性分析結果，挑選出含有胺基酸的部份。

1.1c 在答案卷寫下所挑選出的部份對應到檢測盤小格上的編號標示。

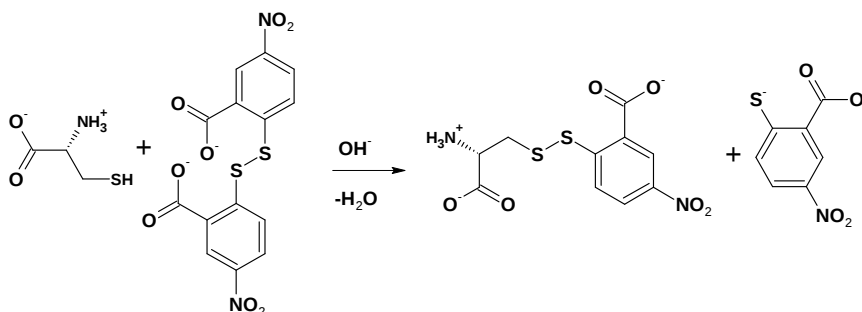
1.2 將同一個成份峰 (peak) 的數個試管合併，並用量筒測量合併後的體積。在答案卷上紀錄所得合併後的體積。(不須加回做定性分析所消耗的體積)。

將合併後的部份倒入標註有“peak 1”，“peak 2”，“peak 3”的棕色玻璃瓶內。再依以下所述的方法準備樣品進行分光光度分析。

當實作完成後，將這些玻璃瓶蓋上瓶蓋，並將它們放在桌面上。這些合併後的成份將由實驗室工作人員進行進一步的分析。

分光光度分析 (Spectrophotometric analysis)

每一個測試，你須準備兩個光度計樣品槽給儀器操作者。兩個測試品的準備方法如下：重要！當光度計樣品槽不用時務必置於專用的收藏盒中！所有的光度計樣品槽都有兩個光學面及兩個非光學面。當手持光度計樣品槽時，切勿觸摸兩個光學面，否則將會得到錯誤的吸收值。

測試一 (成份分離峰-1) : Cysteine 濃度利用 Ellmann 反應來決定 :

取一試管標號為 A1 (作為參考基準)。並從塑膠微量離心管內取 0.1 mL 的沖提液-1 加入此試管中，再加入 2.9 mL 的 Ellmann 試劑 (DTNB)。

取一試管標號為 B1 (待測樣品)。再由標有 "peak 1" 的棕色玻璃瓶中取 0.1 mL 的溶液加入試管中，並加入 2.9 mL 的 Ellmann 試劑 (DTNB)。

將試管內的溶液充分混合後，移至標示有 A1 (作為參考基準) 及 B1 (待測樣品) 相對應的光度計樣品槽 (cuvette) 中。

測試二 (成份分離峰-2): Histidine 濃度的決定是利用 Imidazole 的部份與 diazonium 化合物進行反應 (Pauli 反應)。

取一試管標號為 A2 (作為參考基準)。並將 2.8 mL 的 Tris-HCl 緩衝溶液加入試管中，再從塑膠微量離心管內取 0.1 mL 的沖提液-2 (Eluent 2) 加入試管中，最後加入 0.1 mL 的 Pauli 試劑。

取一試管標號為 B2 (待測樣品)。將 2.8 mL 的 Tris-HCl 緩衝溶液加入試管中，再由標有 "peak 2" 的棕色玻璃瓶中取 0.1 mL 的溶液加入試管中，最後加入 0.1 mL 的 Pauli 試劑。

將試管內的溶液充分混合後，移至標示有 A2 (作為參考基準) 及 B2 (待測樣品) 相對應的光度計的樣品槽 (cuvette) 中。

測試三 (成份分離峰-3) : Arginine 濃度的決定是利用 guanidinium 的部份與一些酚類 (phenols) 化合物在鹼性及氧化條件下進行反應 (Sakaguchi 反應)。

取一試管標號為 A3 (作為參考基準)。取 0.1 mL 的沖提液-3 (Eluent 3) 加入試管中，並加入 1.5 mL 的 10% 氫氧化鈉 (NaOH) 溶液，1 mL 的 8-hydroxyquinoline 溶液，及 0.5 mL 的次溴酸鈉溶液。

取一試管標號為 B3 (待測樣品)。再由標有 "peak 3" 的棕色玻璃瓶中取 0.1 mL 的溶液加入試管中，並加入 1.5 mL 的 10% 氫氧化鈉溶液，1 mL 的 8-hydroxyquinoline 溶液，及 0.5 mL 的次溴酸鈉溶液。

將試管溶液劇烈地搖晃兩分鐘後（非常重要！）即可觀察到橘色的出現，再分別加入 0.2 mL 的 8 M 尿素（urea）溶液到 A3 及 B3 試管中，充分混合後分別取 3 mL 的混合溶液至標示有 A3（作為參考基準）及 B3（待測樣品）相對應的光度計的樣品槽中。

每一樣品須等十分鐘後再送分光光度分析，但在兩個小時內一定要測完。將一組共六個樣品槽送至分光光度計操作員。為了避免在分光光度計排隊等待，請操作員將你的學生編號登記在簽到表上。一旦樣品分析完成時，操作員將會通知你。在此同時，你可以回答理論問題和開始準備進行實作二。

若待測樣品無法在適當的時間內完成光譜分析（發生機率不高），你需要重新準備待測樣品。

取得待測樣品的光譜資料後，檢查一下再簽上自己的名字後請操作員簽名。

1.3 決定每個胺基酸樣品在相對應的波長下的吸收度 A ，並依此計算每個胺基酸在你的混合液中的含量（以毫克（mg）表示）。光度計的樣品槽（cuvette）的光徑（ l ）是 1.0 cm。在作答時假設每一莫耳的胺基酸會生成一莫耳相對應的分析產物（即產率為 100%）。

參考數據：

莫耳消光係數：	胺基酸的莫耳質量.
Ellmann 反應的產物：在 410 nm 為 $13600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Cysteine 121 g/mol
Pauli 反應的產物：在 470 nm 為 $6400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Histidine 155 g/mol
Sakaguchi 反應的產物：在 500 nm 為 $7700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Arginine 174 g/mol

1.4 Ellmann 反應所形成的產物有許多共振結構，畫出其中三種能造成顯色的共振結構。

實作二. 測定研磨劑中碳酸根和磷酸氫根的含量

Na_2CO_3 ， CaCO_3 和 Na_2HPO_4 是研磨劑中的主要成份。這個實驗就是要利用酸鹼滴定來定量此研磨劑中碳酸根和磷酸氫根的含量。

基本觀念是先加入已知量的過量鹽酸，在這情況下磷酸氫根會先酸化為 H_3PO_4 ，同時碳酸根會氣化為 CO_2 而可經由加熱完全去除。原來在研磨劑中的鈣離子則仍然在溶液中。因鈣離子會影響滴定，所以滴定前要先將之形成草酸鈣沉澱再過濾掉。

接著就是酸鹼滴定，磷酸的含量可藉由已知濃度之 NaOH 的滴定來判斷。有兩個滴定實驗要利用到不同的酸鹼指示劑：溴甲酚綠（BCG）及百里酚酞（TP）。第一個滴定實驗是將 H_3PO_4 滴定變成 H_2PO_4^- ，此滴定終點為微酸（pH 4.5），所以用 BCG 作為指示劑，顏色會由黃變藍。第二個滴定實驗是將 H_2PO_4^- 滴定變成 HPO_4^{2-} ，此滴定終點為微鹼（pH of ~ 10 ），正好是百里酚酞的變色範圍，它會由無色變為藍色。

樣品中碳酸根離子 CO_3^{2-} 的含量可由下列兩個實驗值的差值再計算而得。

a) 最先加入於研磨劑中之鹽酸的當量數。

b) 達到第二個滴定實驗 (用 TP 當指示劑) 的終點時所使用之 NaOH 的當量數。

樣品中 HPO_4^{2-} 的量可由達到第一個滴定實驗的終點和第二個滴定實驗的終點所使用之 NaOH 的當量數的差值再計算而得。

步驟

第一步驟 溶解樣品及去除 CO_2

你有一個 150 mL 的燒杯上蓋有表玻璃，內有一些粉末上面寫有你的實驗桌號。用吸量管吸取 10.00 mL 約 1 M 的 HCl 加入(一定要量得很準，注意不要拿開表玻璃也不要濺灑出來)，鹽酸的正確濃度寫在瓶子上。當幾乎不再有氣體生成後，將樣品拿到通風櫃中的加熱板上小心加熱(表玻璃要一直蓋著)，一直加熱到不再有氣體產生。此時將溶液加熱至沸騰，並持續沸騰 2-3 分鐘。

第二步驟 鈣離子的沉澱

取回燒杯，將表玻璃上凝結的水滴用蒸餾水將它們小心的沖回燒杯中。用吸量管量 1-2 mL 的 15% 的 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加入，將燒杯放置一旁，直到大部分的沉澱形成(大約 10-20 分鐘)利用這段時間可以先做 NaOH 的標定。

第三步驟 標定 NaOH 溶液

用吸量管量取 10.00 mL 的 HCl 到 100 mL 的量瓶中，並加水稀釋到刻度線(要混合均勻)。將滴定管裝滿 NaOH。再用吸量管由量瓶中吸取 10.00 mL 的稀釋過後的 HCl 溶液，放入錐形瓶中，加入 1-2 滴的百里酚酞作為指示劑，開始滴定至藍色生成，並可維持 5-10 秒鐘。

*** 滴定相關事項。滴定可視需要重複數次，一般是希望數次滴定的結果差距在 0.10 mL 之內。將數據(體積，紀錄到小數點下兩位即 0.01 mL)全部填入答案紙中。

2.1a 完成答案紙上的表格

2.1b 計算 NaOH 溶液的濃度 (單位為 mol/L)。

第四步驟 過濾草酸鈣

當大部分的草酸鈣都沉澱後，將之過濾，並將濾液收集到 100 mL 的量瓶中，若濾液有一點渾濁是無所謂的，因為少量的草酸鈣並不影響實驗。濾紙要用蒸餾水清洗數次，洗下的水也都要收集到先前的同一個量瓶中，最後用蒸餾水將量瓶加至刻度線。此為待測溶液。濾紙可丟入垃圾桶中。

第五步驟 用溴甲酚綠的滴定

用吸量管吸取 10.00 mL 由第四步驟中所得到的待測溶液放至錐形瓶中，加入 3 滴 BCG 指示劑。用另一錐形瓶加入 3 滴 15% 的 NaH_2PO_4 溶液和 3 滴 BCG 指示劑，再稀釋到 15-20

mL，觀察顏色以作為 NaOH 滴定終點的顏色比較。

2.2 完成答案紙上的表格

第六步驟 用百里酚酞的滴定

用吸量管吸取 10.00 mL 由第四步驟中所得到的待測溶液放至錐形瓶中，加入 2 滴 TP 指示劑，並用氫氧化鈉滴定，直至藍色出現，並可維持至少 5-10 秒。

2.3 完成答案紙上的表格

第七步驟 計算

2.4 計算樣品中 CO_3^{2-} 的重量

2.5 計算樣品中 HPO_4^{2-} 的重量

第八步驟 相關問題

在答案紙上回答

2.6a 若不去掉 Ca^{2+} 會造成此分析上的問題，寫出任一個反應(反應式)說明 Ca^{2+} 可能造成的問題。

2.6b 上述實驗步驟中任何一步都可能發生錯誤，現將可能的錯誤列在答案紙上，試判斷這些錯誤會對此定量分析造成什麼樣的誤差，用“0”代表不變(不造成誤差)，”+”代表實驗測量值大於正確值，”-”代表實驗測量值小於正確值。

參、參考解答評分標準

實作一. 利用離子交換管柱層析法分離胺基酸

1.1a 每分離一個成份峰可得到 3 分，而且在這些成分峰(peak)之間至少要有兩個很清楚的空白區。

最高得 9 分。

1.1b 沒有評分。

1.1c 每一個正確的選擇可得到 1 分。這些混合物應該存在於，所有被認定是”2”和”3”的部分，並且應該都是含有胺基酸的；而被認定是”1”的部分，則其可能是有或可能沒有混合物的存在。

最高得 3 分。

1.2-1.3

$$\text{一種胺基酸的含量} = \frac{A_{\lambda} \cdot n \cdot V \cdot M_w}{\epsilon \cdot l}$$

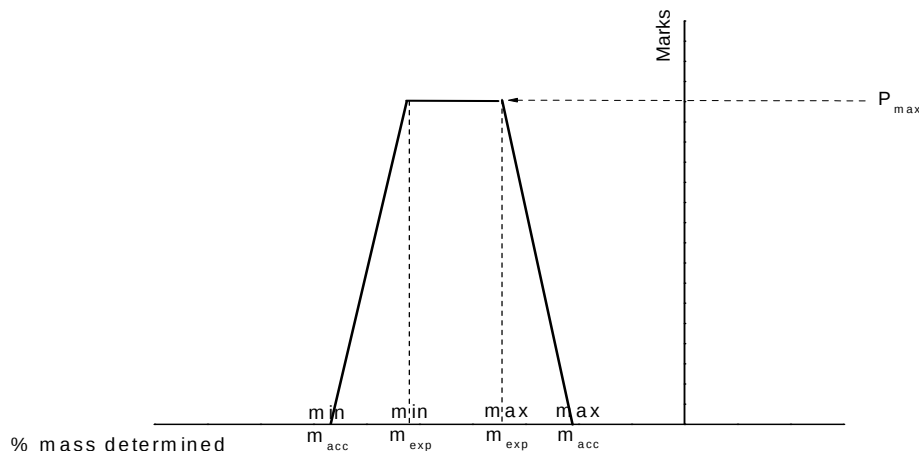
A_{λ} 是從樣品光譜計算出來之吸光度(absorbance)； l 是光學長度 (1.0 公分)； n 是稀釋係數，被定義為分析溶液 (0.1mL) 與樣品在光度計樣品槽中之體積整數比； V 是對應成分峰，每部分所有溶液的體積； M_w 是胺基酸的莫耳質量 (molar mass)。

標示出正確的分子式得 3 分；

標示出正確測量後的光學密度（每次測量得 1 分）共得 3 分；

每當有一次錯誤扣 1 分。

藉由下列的圖表，可確定出胺基酸的含量（數值是由學生紀錄的體積和光譜圖顯示的吸收值之計算出來的結果）。



評分：

$m < \min m_{acc}$ 或 $m > \max m_{acc}$ 0 分

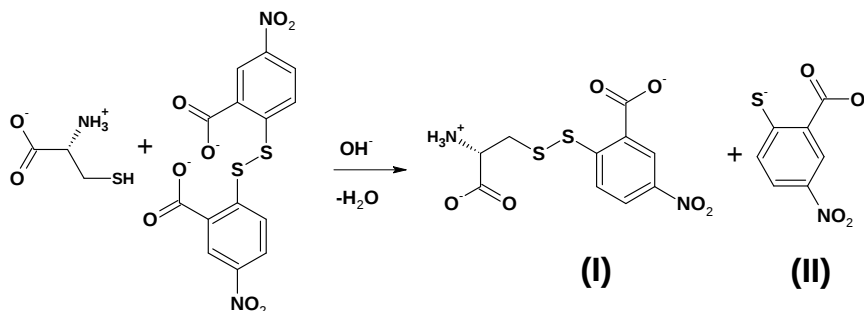
$\min m_{acc} < m < \min m_{exp}$ $P_{max} \frac{(m - \min m_{acc})}{(\min m_{exp} - \min m_{acc})}$ 分

$\min m_{exp} < m < \max m_{acc}$ P_{max} 分

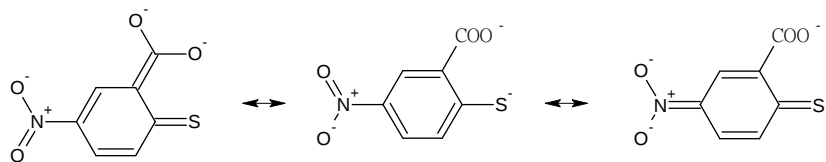
胺基酸	Min $m_{acc}/m_{exact} \cdot 100\%$	Min $m_{exp}/m_{exact} \cdot 100\%$	Max $m_{exp}/m_{exact} \cdot 100\%$	Max $m_{acc}/m_{exact} \cdot 100\%$	P_{max}
Cys	70%	85%	110%	115%	22
His	60%	85%	110%	115%	22
Arg	25%	45%	65%	85%	22

最高得 72 分。

1.4 反應中會形成二硫化物和 2-thio-5-nitrobenzoic acid。



在偏鹼性(alkaline)的環境下，thiol group (II)會被分離開來，thiophenolate-陰離子將會形成。從這個化合物將可得之共振結構。



非對稱 disulfide (I)的電子結構與最初的 Ellmann 試劑並無太大的不同。因此得到一結論，此化合物的顏色變化是因為 thiophenolate-陰離子(一含有 C=S 鍵的形式)造成。畫出三個正確的離子結構，其中一個必須包含 C=S 鍵的形式，得 2 分；畫出三個其他不包含 C=S 鍵的結構得 1 分；未畫出三個結構，但其中一結構必有 C=S 鍵的形式才得 1 分。最高得 2 分。

實作二. 測定研磨劑中碳酸根和磷酸氫根的含量

2.1a、2.2、2.3 最終體積值 $V_{1,f}$ 、 $V_{2,f}$ 和 $V_{3,f}$ ，(依照紀錄在答案紙上)被評分的依據是根據下列的系統：

$$\Delta V = |V_{\text{reported}} - V_{\text{true}}|,$$

V_{reported} 或者 $V_{1,f}$ ， $V_{2,f}$ ，和 $V_{3,f}$ ， V_{true} 是相對主要的值。

ΔV 的值	得分
$\Delta V \leq \Delta V_{\text{expected}}$	25
$\Delta V \geq \Delta V_{\text{acceptable}}$	0
$\Delta V_{\text{expected}} \leq \Delta V \leq \Delta V_{\text{acceptable}}$	$25 \times \left(\frac{\Delta V_{\text{acceptable}} - \Delta V}{\Delta V_{\text{acceptable}} - \Delta V_{\text{expected}}} \right)$

$\Delta V_{\text{expected}}$ 和 $\Delta V_{\text{acceptable}}$ (mL) 的值列於下表中：

	ΔV , mL	
	預期的	可接受的
$V_{1,f}$	0.10	0.25
$V_{2,f}$	0.15	0.40
$V_{3,f}$	0.15	0.40

每次滴定(titration)最高得 25 分。

2.1b NaOH 的濃度計算：

學生的實驗

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) \times V(\text{aliquot})}{V(\text{flask}) \times V(\text{NaOH})} = \frac{1.214 (\text{mol} / \text{L}) \times 10.00 (\text{mL}) \times 10.00 (\text{mL})}{100.0 (\text{mL}) \times V_{1,f} (\text{mL})} =$$

$$c(\text{NaOH}) = \text{_____} \text{ mol/L}$$

2.4 CO_3^{2-} 的質量計算：

學生的實驗

$$m(\text{CO}_3^{2-}) (\text{g}) =$$

$$\text{M}(\text{CO}_3^{2-}) \times 1/2 \times \frac{c(\text{NaOH}) \times (V_{1,f} - V_{3,f}) \times V(\text{flask})}{V(\text{aliquot})} =$$

$$= 60.01 (\text{g/mol}) \times 1/2 \times \frac{c(\text{NaOH}) (\text{mol} / \text{L}) \times (V_{1,f} - V_{3,f}) (\text{mL}) \times 100.0 (\text{mL})}{10.00 (\text{mL})} \times 0.001 (\text{L} / \text{mL}) =$$

$$m(\text{CO}_3^{2-}) = \text{_____} \text{ g}$$

2.5 HPO_4^{2-} 的質量計算：

學生的實驗

$$m(\text{HPO}_4^{2-}) (\text{g}) =$$

$$= \text{M}(\text{HPO}_4^{2-}) \times \frac{c(\text{NaOH}) \times (V_{3,f} - V_{2,f}) \times V(\text{flask})}{V(\text{aliquot})} =$$

$$= 95.98 (\text{g/mol}) \times \frac{c(\text{NaOH}) (\text{mol} / \text{L}) \times (V_{3,f} - V_{2,f}) (\text{mL}) \times 100.0 (\text{mL})}{10.00 (\text{mL})} \times 0.001 (\text{L} / \text{mL}) =$$

$$m(\text{HPO}_4^{2-}) = \text{_____} \text{ g}$$

2.1b、2.4、2.5 評分標準：

- 1) 用正確的方法，計算所有學生的數值結果，來比較每一個學生的答案(包含有效數字的數目)。
- 2) 確認學生的計算過程。

每一個數值的完整計算結果最多可得 5 分。

在計算過程或數值紀錄錯誤的評比：

	錯誤的種類	扣分(每一個值的計算結果)
1	錯誤的計算方法	-5
2	錯誤的稀釋係數	-1
3	弄混測量單位	-1
4	錯誤的化學計量 (等質) 關係	-1
5	在計算 $c(\text{NaOH})$ 時，有效數字超過或低於 4 位	-0.5*
6	在計算 $m(\text{CO}_3^{2-})$ 和 $m(\text{HPO}_4^{2-})$ 時，有效數字超過 4 位，或是低於 3 位	-0.5*
7	捨位錯誤 會影響最後結果第一位和第二位有效數字	-0.5**
8	每個算錯處和失誤處	每個錯誤-0.2

* 只有在最後答案的有效數字會納入評比。

** 如果當計算 $c(\text{NaOH})$ 的錯誤發生是來自於起出計算過程有效位數的錯誤，則不重複扣分。

2.6a



在這些過程中，自由質子(free protons)會影響到最後滴定的結果。

如果答案紙上至少有一個正確的反應方程式，則可得 1 分；如有有不正確的方程式則不扣分。

2.6b

失 誤	錯 誤	
	CO_3^{2-} 成分	HPO_4^{2-} 成分
低於 pH 4.5 時(第一個滴定終點， V_2)， H_2CO_3 未被滴定。當 pH 介於 4.5 到 10 之間(第二個滴定終點， V_3)時， H_2CO_3 被滴定。因此， V_3 增加；但 V_1 和 V_2 不改變。	-	+
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 是很弱的酸，所以不影響。	0	0
V_1 的增加和 $c(\text{NaOH})$ 成比例的遞減； V_2 和 V_3 不影響[因為 $c(\text{NaOH})V_1$ 和初始 HCl 標準量是相等的，所以仍保持不變]。	-	-
樣品的損失造成 V_2 和 V_3 成比例的減少，因此 V_3-V_2 ；但 V_1 不影響。	+	-
V_2 和 V_1 增加，但 V_3 不改變。	0	-
V_3 增加， V_1 和 V_2 不改變。	-	+