

第卅八屆2006年國際化學奧林匹亞競賽(I)

—實作競賽試題—

臺灣國際化學奧林匹亞競賽委員會

國立臺灣師範大學 化學系

壹、前言

第38屆2006年國際化學奧林匹亞競賽在 66個參賽國254位選手激烈競爭下，於7月2日到11日在南韓慶山與慶州舉行。經過各5個小時的實作與理論競試結果，四位選手再度統統獲得獎牌，三金一銀創15年來新紀錄的佳績：(1)高承詣（雄中，總成績89.77，已推甄上台大醫學系）獲金牌(2/254)與最佳實作獎項；(2)吳宗哲（建中，總成績80.46，已推甄上台大醫學系）獲金牌(8/254)；(3)林穎璇；(竹科實中，總成績73.93，已獲美國MIT入學)獲金牌(20/254)；(4)黃仲揚（雄中，總成績69.58，已獲美國MIT入學）獲銀牌(32/254)。整個團隊在66國排名，和南韓，俄羅斯同排名第2，僅次中國。總積分排名：(1)中國：314.58；(2)台灣：313.74；(3)南韓：313.03；(4)俄羅斯：299.62；累計我國15年參賽59名選手，共獲金牌20面、銀牌30面、銅牌9面。雖然實作競賽佔總成績40%，但確是一爭高下的關鍵所在！值得一提是來自高雄中學的高承詣國手，實作成績名列世界第一！特將實作競賽試題、參考解答評分標準與教練選手的心路歷程摘錄，以饗讀者。

貳、實作競賽器材

一、一般規定

- 你有五小時來做完本實驗，請將時間做有效分配。建議你用1小時於實作一（佔總分10分），2小時在實作二（佔總分15分），及2小時在實作三（佔總分15分）。
- 每一頁的答案紙上都必須寫上你的名字和代碼。
- 本試卷共有13頁的試題、3頁附圖和7頁的答案紙。
- 把你的答案和計算過程寫在規定的地方。
- 只可以使用大會提供筆、尺和計算機。
- 你可以要求英文題目。
- 解釋光譜儀、C18(逆相管柱)和安全吸取管使用方法的圖形在另3頁紙上。
- 若需要額外的藥品、試劑或玻璃器具需要扣分，一樣東西扣總分一分。蒸餾水可以無限提供。
- 若要上廁所，要告訴助理人員。
- 做完後，將所有的紙張（題目和答案）全部放進信封袋裡，並封好信封。

- 請留在座位上，直到宣布可以離開。
- 你可以將鉛筆盒、筆、尺、計算機和C18管柱帶回家。

二、安全和廢液

- 實驗室裡，一定要戴安全眼鏡。
- 本實驗中沒有特別危險的藥品，所有的酸鹼都是稀釋的。但若沾到，仍應立刻用溼的拭淨紙擦掉。
- 不要聞任何藥品。

將用過的藥品倒到貼有“DISPOSABLE”的白色塑膠瓶，將用過的試管或破玻璃丟到“WASTE BASKET”的籃子裡。

三、器材與藥品

(一) 實作 1, 2 (白色籃子內)

光譜儀	1
樣品槽	1
C18管柱	4
10 mL 針筒	1
1 mL 針筒	1
滴管	3
1 mL 吸量管	1
5 mL 吸量管	1
安全吸取管	1
10 mL 量瓶	2
滴定管	1
試管	20
試管架	1
50 mL 錐形瓶	1
100 mL 燒杯	2
矽膠乳頭	2
三色筆和尺(在鉛筆盒內)	1

貼有標籤的洗瓶	3	
標籤上英文各為	Solution E	33% 酒精/水
	NaOH solution	<5 mM 的 NaOH
	water	蒸餾水

100mL 貼有標籤的試藥瓶	6	
標籤上英文各為	Solution R	溶於 Solution E 的紅色染料
	Solution B	溶於 Solution E 的藍色染料
	Solution MD	紅色和藍色染料的混合物
	Solution MA	混合酸，即醋酸和柳酸混合的水溶液
	KHP	鄰苯二甲酸氫鉀溶液 (單質子、一級標準酸)
	phenolphthalein	0.05% 酚酞溶液

(二) 實作 3 (黑色籃子內)

試管	95
試管架	1
刮勺	2
1.5mL有刻度的塑膠滴管	15
鑷子	1
油性筆(標示試管用)	1
酸鹼試紙	1

100mL 試藥瓶		3
標籤 上英 文為	95% EtOH	95% 酒精
	CH ₃ CN	乙腈
	water	蒸餾水
30 mL 滴瓶		6
標籤 上英 文為	1M HCl	
	1M NaOH	
	2,4-DNPH	3% 2,4-dinitrophenylhydr azine solution
	CAN	20% ceric ammonium nitrate solution
	0.5% KMnO ₄	
	2.5% FeCl ₃	
10 mL 小樣品瓶		7
標籤 上英 文為	Set U-1	
	Set U-2	
	Set U-3	
	Set U-4	
	Set U-5	
	Set U-6	
	Set U-7	

四、本實作中，有三樣未使用過之儀器，使用手續如下，若有任何疑問，都可請助教示範給你看。

(一) 如何使用光譜儀

光譜儀分為三部分：光源、偵測器和樣品槽座。你會發現樣品槽座處的蓋子(銀色部分)是打開的，在實驗中就讓它開著，不要蓋上。有一塑膠樣品槽放在樣品槽座內，樣品槽有一面貼有標籤，此面應面向光源，在做實驗時，方向固定如此擺

。(塑膠樣品槽只有兩面是光學面，另兩面為較不透明的。測光譜時一定要用光學面。) 參考圖A。光譜儀已全部準備好，可以使用。用下列方法測光譜。

- 將樣品槽裝3/4滿的E液，然後放回樣品槽座，不需蓋蓋子。
- 將滑鼠游標移到螢幕左上方“REFERENCE”的地方，按三下，再到螢幕中間“MEASURE”的地方，也按三下。此時可看到在各波長處(470到650 nm，每20 nm有一數據)的吸收值應接近於“0”。(圖B)
- 再將樣品槽換裝成樣品，只按“MEASURE”三下。此時，可得到樣品的吸收度，記錄在答案卷中(每一波長都要記錄)。

(二) 如何使用C18管柱

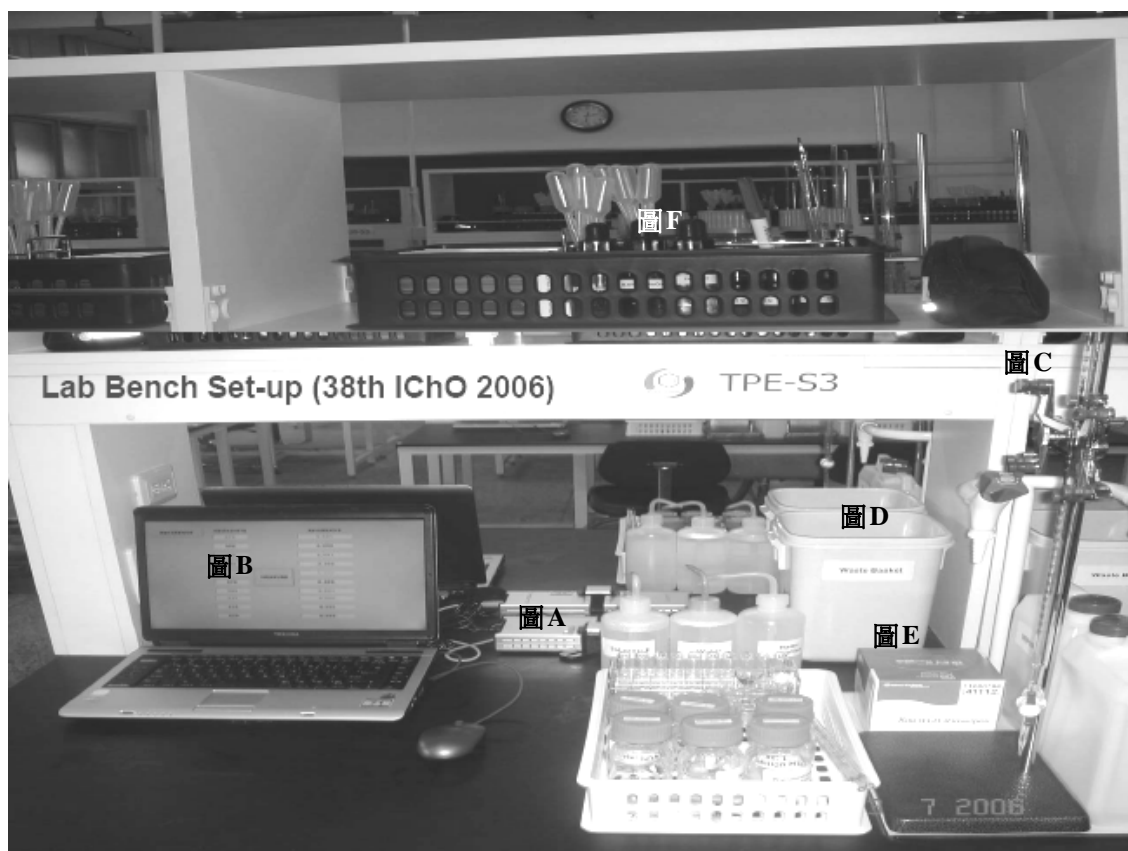
- 管柱有兩頭，大的一邊為入口，小的為出口，參考圖(C)。
- 要清洗或是沖提管柱時，都先用針筒取所需的液體，再用針筒前端插入C18管柱的入口，應該可以插得很牢。若無法插牢，檢查是否弄錯管柱入口。再推動內筒，使液體流過管柱。(圖C和E)
- 裝入樣品時要特別注意，要用10mL的針筒(大的)。先將內筒整個拉出來，再將空針筒插入C18管柱。再用1 mL的標準滴管，吸取待分離樣品1.00 mL，裝入空針筒中(如圖D)。此時將針筒垂直放置，再放入內筒，

慢慢將樣品推入C18管柱中。要推入所有的樣品，並盡量避免推入空氣。

- d) C18管柱在由溶液“E”清洗後，可重複使用。
- e) 任何時候要拉出內筒時，一定先要將整個針筒和C18管柱分開。

(三) 如何使用安全吸取管

將吸量管套入安全吸取管的白色橡皮部分，用手握住吸取管，用大拇指轉動圓盤。向下轉可吸取液體（如圖F），向上轉可放出液體。吸取液體時，注意不要按到轉盤下方的洩氣閥。



附圖的說明

圖A：可見光光譜儀（立體方形樣本管的字體標記面對凹槽內下方光源）

圖B：筆記型電腦的螢幕

圖C：以含沖提液之10 mL 針筒清洗沖提 C18管柱

圖D：如何裝入待分離樣品

圖E：以含沖提液之1 mL 針筒沖提 C18管柱

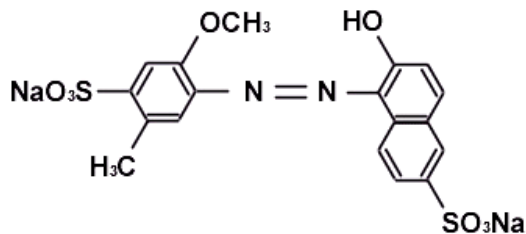
圖F：安全吸取管

叁、實作競賽試題

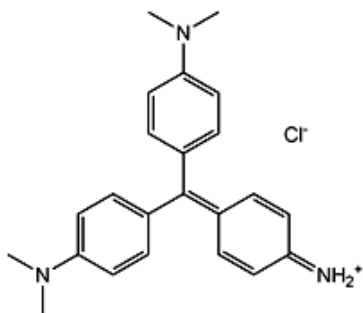
一、實作測驗-1

逆相色層層析:光譜儀分析法

色層層析分離後結合後續的光譜儀分析法,是全世界化學實驗室中最為廣泛實作的分析技術之一。例如,在複雜混合物中的有機化合物經常以逆相液體色層層析結合後續的光譜儀偵測法來作分析。在逆相色層層法中,分離的效果取決於介於固定相矽膠載體材料(經常在矽膠最外層掛十八基)和待分析物的非極性基團的疏水型交互作用的大小。色層層析圖可因此而簡化,而且適當選擇偵測器波長,目標化合物可被篩選鑑定。在這部份的實作測驗,你們將執行分離前後染料的光譜儀分析。



食物用 40 號紅色色素



甲基紫 2B

1-1.在混合液中染料R和B光譜儀分析

- 分別測量染料R溶液 ($3.02 \times 10^{-5} \text{M}$) 和染料B溶液 ($1.25 \times 10^{-5} \text{M}$) 的可見光吸收光譜數據(測量過程請參考第54頁的說明及cm圖A和圖B)。在答案卷的表格中填入你測量的數值。在圖1.1的方格紙上用紅色筆以x符號標示數據點,並連結各數據點,畫出紅色染料R的可見光吸收光譜,以藍色筆用x符號標出數據點,並連結各數據點,畫出藍色染料B的可見光吸收光譜。
- 重複測量混合染料MD溶液的可見光吸收光譜,混合染料MD溶液為染料R溶液和染料B溶液一定比例配製而成的混合溶液。以黑色筆在圖1.1上如前述方法加畫出其可見光吸收光譜。
- 依據Beer-Lambert的吸收與濃度線性依歸定理,以表中的數據來決定混合染料MD溶液中,染料R和染料B的莫耳濃度。切記兩種染料的莫耳分率必須獨立計算,其總和未必為1。

1-2.色層層析分離結合後續的光譜儀分析

- 以裝入 5 mL E溶液(33%的乙醇水溶液)的10 mL 針筒,打入逆相色層分析的 C18管柱(參考第54頁的說明與圖C,切記將針筒頭密實插入 C18管柱的入口)來沖洗C18管柱。
- 將1.00 mL 混合染料MD溶液 如圖D的方式裝填進入 C18管柱,切記

一旦將MD完全裝填後不要打入大量的空氣。

- c) 以 1 mL 針筒，用 E 溶液 (33%的乙醇水溶液) 來沖提 (參考第54頁與圖E)，收集經由 C18管柱出口沖提出來的溶液到 10 mL 的量瓶內。重複持續沖提直到紅色染料完全被沖提出來 (以空白紙放在C18管柱後面可幫助判讀)，並完全收集。
- d) 最後加入 E 溶液 (33%的乙醇水溶液) 到 10 mL 的量瓶內直到 10 mL 的刻度線。稱此溶液為 F 溶液。
- e) 以同實作 1-1 的方式來測量可見光吸收光譜。因為在此沖提過程，染料R溶液被大量稀釋，因此切記將可見光吸收光譜的讀值乘上 10 後，再用紅筆標在圖 1.1 中 (用 x 符號) 再以虛線的方式用紅筆畫出溶液 F 的光譜。
- f) 取標準染料R溶液 ($3.02 \times 10^{-5} \text{ M}$) 作適當的稀釋並測量光譜，自選一特定可見光波長，來架構出 Beer-Lambert 線性依歸下的校正曲線圖，以便於分析紅色染料在 F 溶液中的真正濃度。在答案卷上圖 1-2 的方格紙畫出校正曲線圖 (以濃度為 X 軸，吸收度為 Y 軸)，切記標示自選的可見光波長。校正曲線圖除了原點以外，必需至少再標出 3 組數據點，連接數據點畫出校正曲線圖。最後在校正曲線圖上，標示出 F 溶液

的座標點。

- g) 寫出在最初混合染料MD溶液中，染料R的原始濃度。
- h) 比較此濃度數值與實作 1-1 所獲得的數值，並寫出此色層層析分離的回收率 (沖提出的量與原加入量的比值)。

二、實作測驗-2

逆相色層層析分離：醋酸與柳酸的酸鹼滴定

醋酸 (AA) 和柳酸 (SA) 的極性稍有不同，所以可以藉由逆相色層層析型的 C18 管柱，以蒸餾水為沖提液來沖提分離。醋酸 (AA) 會先被沖提出來，柳酸 (SA) 則後來才被沖提出來。而在混合液中醋酸 (AA) 的總量和柳酸 (SA) 的總量，可用酸鹼滴定的分式來決定。

2-1. 決定混合液中醋酸(AA)和柳酸(SA)的各別總量

- a) 以所提供的 NaOH ($< 5 \text{ mM}$) 溶液來滴定 10 mL 的蒸餾水，以決定空白酸性 (blank acidity)，以此換算出 1 mL 的蒸餾水的空白酸性所需 NaOH 的體積。在後續各溶液酸鹼滴定的數據分析計算處理過程中，切記要扣除蒸餾水的空白酸性，在答案卷的所有計算部份，皆需列出所有的修正。
- b) 以所提供的 KHP (鄰苯二甲酸氫鉀) 溶液 ($1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$) 來標定上述的 NaOH 溶液；重複一次標定過程，並寫下 NaOH 溶液的標定結果。並解釋你如何處理蒸餾水的空白酸性。

c) 取1.00mL的混合酸MA溶液，以NaOH溶液作酸鹼滴定來決定其總酸量（即在此1.00 mL的混合酸MA溶液中AA和SA的總莫耳數）；重複一次滴定過程，並再次寫下以NaOH溶液的滴定結果與總酸量。

2-2. 逆相色層層析分離與酸鹼滴定

- 以裝入10 mL 蒸餾水的10 mL 針筒，打入C18管柱（參考第54頁及圖C，切記將針筒頭密實插入 C18管柱的入口）來沖洗C18管柱。
- 將1.00mL混合酸MA溶液，以第54頁的說明及圖D的方式填入C18管柱，切記一旦將MD完全填入後，盡量避免打入空氣。在出口處收集沖提出的液體於試管1(即分段收集管1，可用油性筆在試管上寫上編號)。
- 以1 mL 蒸餾水沖提，在出口處收集沖提出的液體於試管2（即分段收集管2）；重複此(c)步驟直到總共收集了20個試管。所以你總共會有20個各約含1 mL 沖提液的試管。
- 因為醋酸（AA）會先被沖提出來，柳酸（SA）則後來才被沖提出來；所以需對所收集的20個分段收集試管，分別作酸鹼滴定，記錄所消耗NaOH的體積和每個試管的含酸量（以mmol，即毫莫耳表示）。並在答案卷上空白圖2-2的方格紙上作圖（各管的編號為X座標；每個試管的含酸量為Y座標）。

e) 切記要扣除水的空白酸性與背景值（由管柱吸附所殘存在管柱上的物質，即偏離Y座標0點的基線）。在決定所沖提出AA 的量時，不要考慮含非常微量醋酸（AA）的分段收集管，而分段收集管2和分段收集管3應該包含大部份所有的醋酸。把含有AA的各試管含酸量加總後，來計算沖提出AA的總量（以mmol，即毫莫耳表示）。同樣地，把含有柳酸（SA）的各試管含酸量加總後，來計算沖提出SA的總量（以mmol，即毫莫耳表示）。並在圖2-2上標示出，那些分段收集管是用來計算AA的總量，那些分段收集管是用來計算SA的總量。

計算原始1.00 mL 混合酸MA溶液中AA的莫耳分率。

三、實作測驗-3

有機化合物的定性分析

在此實作中，你有在第59頁所列的10個化合物中的7種固體未知物，你的目標是要確認出這些未知物。這10種化合物均為日常生活醫學用藥和有機化學中極有價值的試藥。為了達到7種固體未知物的鑑定，務必依據下列分析過程執行7種固體未知物的化學測試，並判讀分析結果。

未知物標示如下：

Set U-1, Set U-2, Set U-3, Set U-4,
Set U-5, Set U-6, Set U-7。

輔助注意事項：

- 裝滿刮勺頭(不須太高)的固體量約為15-20毫克。
- 每次使用刮勺前切記以Kimwipe拭淨紙將刮勺擦拭乾淨。
- 當以下列測試的試劑加到未知物的溶液時，切記要將混合物充分混合，並小心觀察判讀混合物溶液的變化。
- 在答案卷上記錄所有測試的結果，才有滿分的機會。對於試驗1之溶解度測試，O代表可溶，而X代表不可溶。而對於試驗 2至4和 試驗 6，則以(+)表示有反應、(-)表示沒有反應。對於試驗 5：pH測試，以a、b、n分別表示溶液酸性、鹼性、或中性。

步驟：

試驗 1：溶解度測試

用刮勺取少量固體未知物 (15-20毫克)，個別放入乾淨的試管內。再加入1mL的CH₃CN (乙腈)。小心搖晃試管，記錄其溶解度；再分別以1M HCl、水、1M NaOH重複溶解度測試，小心搖晃試管，然後記錄其溶解度。

試驗 2：2,4-DNPH測試

用刮勺取少量固體未知物 (15-20毫克)，個別放入乾淨的試管內。試驗1中不溶於水的未物用2 mL 95%乙醇溶解，試驗1中可溶於水的固體未知物，則用1 mL的水溶解。加入5滴溶解於濃硫酸和95%乙

醇的2,4-dinitrophenylhydrazine 溶液 (標示為2,4-DNPH)。(加入後，仔細觀察反應情形)

試驗 3：CAN測試

將3mL CAN (溶於稀硝酸的硝酸銨鈾，ceric ammonium nitrate，標示為CAN) 與3mL CH₃CN(乙腈)加以混合於一試管內作為測試液；用刮勺取少量固體未知物 (15-20毫克)，個別放入乾淨的試管內，並加入 1 mL 的前述測試液 (對於試驗1中所發現的水溶性固體未知物，則先以 1 mL 的水溶解，然後再加入1 mL 的前述測試液)。假如觀察到溶液顏色有變化，則溶液中可能有含醇、酚、或醛類官能基團之未知物。

試驗 4：Baeyer測試

用刮勺取少量固體未知物 (15-20毫克)，個別放入乾淨的試管內。以2mL CH₃CN (乙腈) 溶解 (對於試驗 1中所發現的水溶性固體未知物，則先以1 mL 的水溶解)。慢慢地逐滴加入5滴過錳酸鉀 (0.5% KMnO₄) 溶液，加入時要持續搖晃試管。

試驗 5：pH測試

用刮勺取少量固體未知物 (15-20毫克)，個別放入乾淨的試管內。以2mL 95%乙醇溶解，(對於試驗1中所發現的水溶性固體未知物，則用1 mL 的水溶解)；以pH試紙測量該溶液的pH值。(溶液不要倒掉，緊接著做試驗6)

試驗 6：三氯化鐵 [Iron(III) chloride]

測試

取試驗5的溶液加入5滴 2.5%的三氯化鐵，然後觀察其變化。

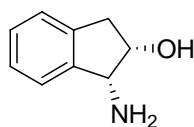
結果

1. 在答案卷上記錄所有測試的結果，對於試驗1之溶解度測試，*O*代表可溶，而*X*代表不可溶。而對於試驗 2至4和

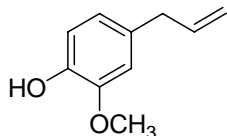
試驗 6，則以(+)表示有反應、(-)表示沒有反應。對於試驗 5：pH測試，以 *a*、*b*、*n*分別表示溶液酸性、鹼性、或中性。

2. 根據試驗的結果，判讀鑑定出未知化合物最合理的結構，從答案卷上U1到U7的空格標示出未知化合物的結構代號。

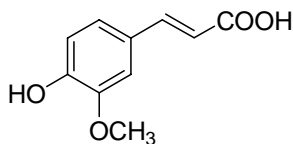
未知化合物的可能結構



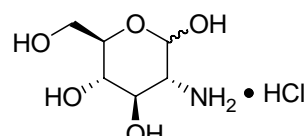
(A)



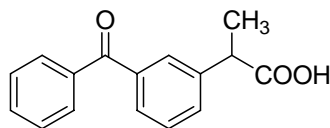
(E)



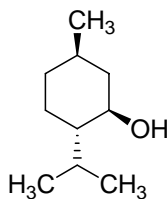
(F)



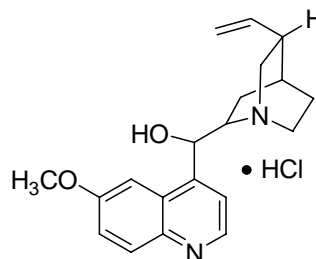
(G)



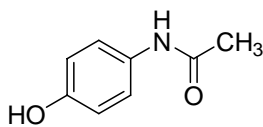
(K)



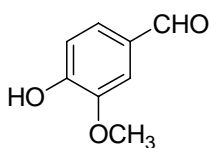
(M)



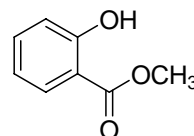
(Q)



(T)



(V)



(W)