

# 第十一屆清華盃

## 全國高級中學化學科能力競賽

### 題目&解答

實作講評 (陳建添教授)

實作待改進的缺失

加熱:

未控溫

溫度計忘了懸掛

冷凝水管

尚未回到室溫就拔管

忘了攪拌子或啟動攪拌

抽濾:

忘 rinse 濾紙

忘洩壓再拔管、重力過濾?!

配製溶液:

配稀酸需要酸加入水忘記冰浴

取強酸在抽氣手臂下

忘了以玻棒攪拌和使用玻棒倒液

量瓶混合時忘了蓋住瓶蓋倒立混合

滴定:

忘了潤濕滴定管

忘了固定滴定管來加液至滴管

滴定管頭的氣泡

# 實作一

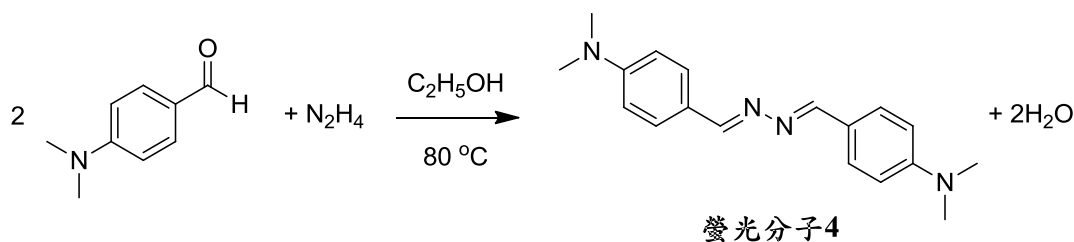
## 螢光分子的合成與未知金屬離子的鑑定

近年環保概念漸受重視，設計簡便且靈敏度高的感測器 (sensor) 用以檢測重金屬及過渡金屬離子成為重要的課題之一，如能單以肉眼或簡單儀器鑑定出微量金屬離子，即可省去從現場採集樣本再送回實驗室檢驗的時間，可優先定性分析樣品中所含離子的種類。一般金屬離子可和不同配位基 (ligand) 形成錯合物 (complex)，如自然界中的葉綠素即是；配位化合物常依中心金屬或配位基的不同而有不同的吸收波長，亦是錯合物具有各種顏色的主要原因。此類感測器的設計中以螢光分子最具優勢，因其有快速偵測、低偵測濃度極限及無需精密儀器即可使用的特點。

本實作的目的在合成螢光分子，得到高純度的產物並計算其產率。以合成的螢光分子作為配位基，藉以形成不同錯合物產生的顏色變化及螢光來鑑定金屬離子，進而分析未知樣品中所含金屬離子的種類。

**題目一、螢光分子 4 之合成：**依實驗步驟，用對-二甲胺基苯甲醛合成螢光分子 4。

反應式如下：

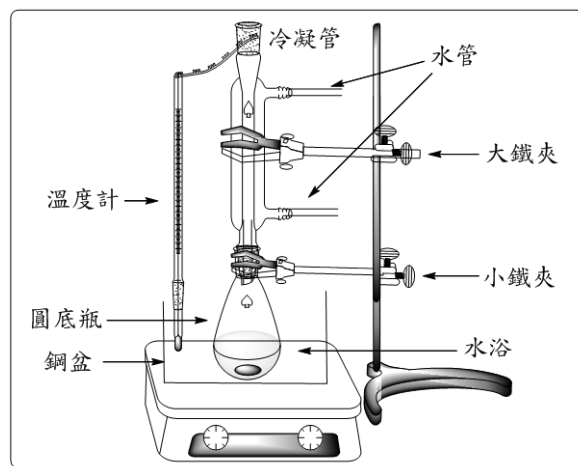


1. **攜答案卷跟監考人員領取對-二甲胺基苯甲醛 (4-Dimethylaminobenzaldehyde) 並作記錄。(每組最多取三次)**

2. 秤重 1.2 克的對-二甲胺基苯甲醛 (4-Dimethylaminobenzaldehyde) 至圓底瓶中，加入 25 毫升乙醇 (Ethanol) 及置入攪拌子，啟動攪拌至固體溶解。【提示 1】

3. 以針筒取 0.15 毫升聯胺 (Hydrazine) 加入圓底瓶中，裝上冷凝管，將圓底瓶移入水浴中，於抽風罩下加熱至溶劑迴流，反應 30 至 60 分鐘。實驗裝置如右圖所示。【提示 2】

4. 將圓底瓶移出，待內溶液回至室溫後，將固體抽濾並以適量乙醇潤洗，得螢光分子 4。



5. 以薄層色層分析 (TLC)，做螢光分子 4 之純度分析：

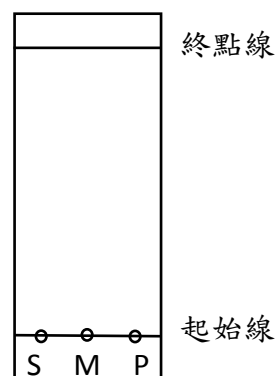
①用鉛筆在 TLC 片上輕畫起始線、終點線及 S.M.P.三點，如右圖所示。

②以二氯甲烷(Dichloromethane)溶解微量螢光分子 4。

③以毛細管沾取少量 4-Dimethylaminobenzaldehyde 標準液點於 TLC 片上之 S 處及 M 處；以毛細管沾取少量步驟②溶液，點在 TLC 片上之 M 處及 P 處。【提示 3】

④於抽風罩下，用鑷子夾 TLC 片置於密閉的展開槽中(展開槽中的展開液為二氯甲烷)，當溶劑達終點線時，再以鑷子夾取 TLC 片移出展開槽。【提示 3】

⑤於短波段 UV 燈下觀察結果，將其繪製於答案卷中，TLC 片放於夾鏈袋中交給監考人員。



【提示 1】反應混合溶液的總體積，請勿超過圓底瓶容量的 2/3！

【提示 2】觀察反應變化，決定何時中止反應。

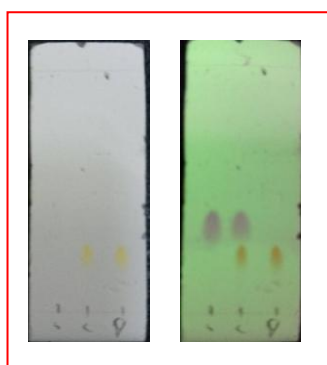
【提示 3】點樣時的點越小越好且展開液勿超過起始線。

#### ※注意事項：

1. 每組最多取三次：對-二甲氨基苯甲醛為限量藥品，每組有三次秤藥機會，每次(第一次除外)秤藥前，須將前次實驗結果繳回作廢後方可再秤取。
2. 使用烘箱烘乾產物(螢光分子4)，須將螢光分子4放入培養皿中並蓋上蓋子，再依人員指示放到指定位置。烘乾時間需自行決定。烘乾之螢光分子4，須由監考人員秤重與紀錄。
3. 螢光分子4的純度以TLC之分析結果為準，此記錄須經過監考人員確認其真實性並簽名，方能列入成績計算；經簽名後之記錄不得擅自更改；若需更新記錄者，請洽監考人員。
4. 評分：實驗技巧及產物螢光分子4之純度比產率重要。

## 解答

### 螢光分子 4 之純度分析



**題目二、檢測金屬離子：**依實驗步驟，配製金屬離子及螢光分子溶液，進行一連串溶液螢光測試及濾紙螢光測試並做詳細的觀察與記錄。

◆ 溶液螢光測試

- 金屬離子溶液配置：取標準品(含  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  五種離子)，以乙腈為溶劑，分別稀釋成 5 倍攪拌均勻備用(即加入 4 倍體積之乙腈)。**【提示 1】**
- 螢光分子溶液：以乙腈為溶劑，配製下列標示特定濃度之螢光分子溶液。**螢光分子 4 需自行合成與配製(其對乙腈的溶解度不佳)。****【提示 1】**
  - 0.02 mM 螢光分子 1。
  - 0.4 mM 螢光分子 2。
  - 20% (v/v) 螢光分子 3。
  - 0.02 mM 螢光分子 4。
- 於試管中加入 1 毫升的**步驟 1** 金屬離子溶液及 1 毫升之**步驟 2** 螢光分子溶液，搖盪混合均勻後靜置數分鐘觀察顏色變化；於暗箱中以**長波段 UV** 燈照射，觀察照光結果。**【提示 2】**
- 詳細記錄測試過程及結果於答案卷中。**【提示 3】**

**【提示 1】** 濃度會影響螢光的呈現情形。

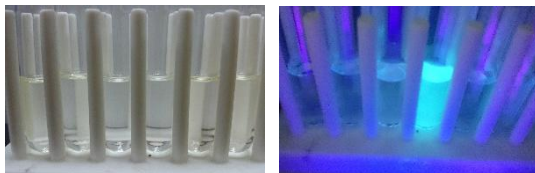
**【提示 2】** UV 燈應靠近試管，較易觀察螢光之情形。

**【提示 3】** 測試過程中，現象觀察很重要。

**解答**

金屬離子	$\text{Fe}^{2+}$		$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Cd}^{2+}$		$\text{Hg}^{2+}$		$\text{Pb}^{2+}$	
	可見光	UV	可見光	UV	可見光	UV	可見光	UV	可見光	UV
<b>Ligand 1</b>	X	X	X	X	X	綠	X	X	X	X
<b>Ligand 2</b>	X	X	紫紅	X	X	藍	紅	紫	X	X
<b>Ligand 3</b>	橘	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>Ligand 4</b>	橘	X	紫紅	X	黃	X	橘	X	橘	X

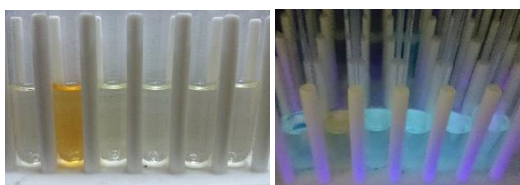
Ligand 1



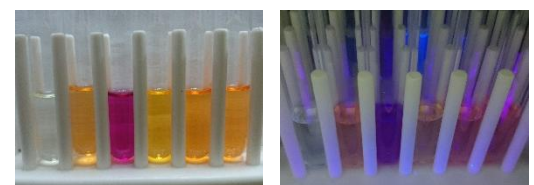
Ligand 2



Ligand 3



Ligand 4

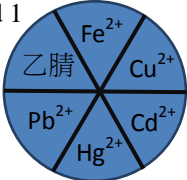


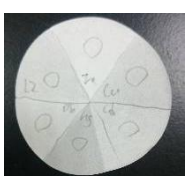
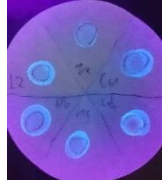
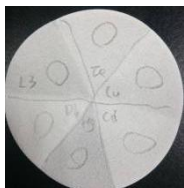

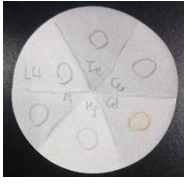
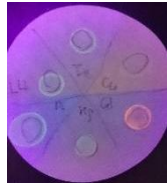


※由左至右：乙腈、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$

◆ 濾紙螢光測試

- (1) 以毛細管取適量未稀釋螢光分子溶液 (螢光分子 4 : 0.4 mM) 點於濾紙上，以吹風機吹乾，重複數次。
- (2) 以毛細管取適量標準品金屬離子溶液點於步驟(1)之螢光分子的點上，以吹風機吹乾，觀察顏色變化；於暗箱中以長波段 UV 燈照射，觀察照光結果。
- (3) 詳細記錄測試過程及結果於答案卷中。

解答

金屬離子	Fe <sup>2+</sup>		Cu <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>		Hg <sup>2+</sup>		Pb <sup>2+</sup>			
	可見光	UV	可見光	UV	可見光	UV	可見光	UV	可見光	UV		
<b>Ligand 1</b>	X	X	X	X	X	微黃	X	X	X	X		
<b>Ligand 2</b>	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
<b>Ligand 3</b>	黃	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
<b>Ligand 4</b>	X	X	紫紅->淡橘	X	橘	橘	X	X	X	X		
Ligand 1							Ligand 2					
Ligand 3					Ligand 4							

**題目三、未知樣品鑑定：**依題目二的實驗步驟及表格記錄，分析未知樣品 X、Y、Z。

1. 未知樣品 X、Y、Z 中含有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  五種金屬離子中一種(含)以上金屬離子，如題目二操作方法進行未知樣品溶液配置，分別進行溶液螢光及濾紙螢光測試，判斷未知樣品所含的金屬離子。
2. 將判斷過程及結果詳細記錄於答案卷中，若交代不清或有不合理的地方，即使答案正確亦不予記分!!

## 解答

**未知樣品 X 所含金屬離子： $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$**

判斷方法：Ligand 1 螢光不呈色 -> 不含  $\text{Cd}^{2+}$

Ligand 2 可見光呈紫紅色/螢光不呈色 -> 含  $\text{Cu}^{2+}$ /不含  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$

Ligand 3 可見光呈橘色 -> 含  $\text{Fe}^{2+}$ ，不含  $\text{Pb}^{2+}$  (\*)

Ligand 4 可見光呈紫紅色 -> 含  $\text{Cu}^{2+}$

濾紙紫紅->淡橘 -> 含  $\text{Cu}^{2+}$ ，不含  $\text{Cd}^{2+}$

**未知樣品 Y 所含金屬離子： $\text{Fe}^{2+}$**

判斷方法：Ligand 1 螢光不呈色 -> 不含  $\text{Cd}^{2+}$

Ligand 2 可見光不呈色/螢光不呈色 -> 不含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ /不含  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$

Ligand 3 可見光呈橘色/濾紙呈黃色 -> 含  $\text{Fe}^{2+}$ ，不含  $\text{Pb}^{2+}$  (\*) / 含  $\text{Fe}^{2+}$

Ligand 4 可見光呈橘色/濾紙不呈色 -> 不含  $\text{Cu}^{2+}$ /不含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$

**未知樣品 Z 所含金屬離子： $\text{Pb}^{2+}$**

判斷方法：Ligand 1 螢光不呈色 -> 不含  $\text{Cd}^{2+}$

Ligand 2 可見光不呈色/螢光不呈色 -> 不含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ /不含  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$

Ligand 3 可見光/濾紙不呈色 -> 不含  $\text{Fe}^{2+}$

Ligand 4 可見光呈橘色/濾紙不呈色 -> 不含  $\text{Cu}^{2+}$ /不含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$

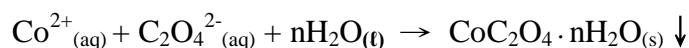
## 實作二

### 草酸鈷錯合物的合成與水合數的定量分析

配位化合物，又稱錯合物，包含由中心金屬原子或離子與數個分子或離子以共價鍵互相結合而形成的複雜分子或離子，研究配位化合物的領域稱為配位化學。草酸鈷是錯合物的一種，通常伴隨數個水分子的結合。草酸鈷是製備氧化鈷和金屬鈷的原料，也可用於合成鈷氧化物、催化劑、指示劑...等。

本實作的目的是依步驟及提示先進行三種草酸鈷錯合物( $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )的合成，再以過錳酸鉀滴定法進行三種草酸鈷錯合物水合數( $n$ )的定量分析。

**題目一、水合草酸鈷的合成：**依實驗步驟，用草酸鈉分別與三種鈷鹽(碳酸鈷、氯化亞鈷、硫酸鈷)進行三種草酸鈷錯合物( $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )的合成。其反應方程式如下：



1. **攜答案卷跟監考人員領取三種鈷鹽並作記錄。(每種鈷鹽，每組最多取三次)**
2. 配置草酸鈉水溶液與鈷鹽水溶液 (鈷鹽：碳酸鈷、氯化亞鈷、硫酸鈷三種)。**【提示 1, 2】**
3. 將草酸鈉溶液緩慢倒入所配置的鈷鹽溶液，攪拌 5~15 分鐘後過濾並收集沉澱物。
4. 烘乾秤重並紀錄草酸鈷錯合物的重量。

**【提示 1】**草酸鈉固體不易溶解，加熱可幫助溶解。

**【提示 2】**碳酸鈷固體不溶於水，加酸可幫助溶解。

#### 注意事項：

1. **每組最多取三次：鈷鹽為限量藥品，每組有三次秤藥機會，每次(第一次除外)秤藥前，須將前次實驗結果繳回作廢後方可再取。每種鈷鹽秤取約1克，實際精確重量由監考人員標示於答案卷上。**
2. **將產物放置於培養皿並蓋上蓋子，再依人員指示放到指定位置。烘乾時間需自行決定。烘箱溫度：150 °C。**
3. **烘乾後的產物須由監考人員秤重與紀錄後方能繼續進行題目二。**

## 解答

### 草酸鈷的合成：

1. 配置鈷鹽水溶液 (取用約 1g 的鈷鹽：碳酸鈷、氯化亞鈷、硫酸鈷三種)與等當量數的草酸鈉水溶液(微加熱水溶液，促進草酸鈉溶解)。「碳酸鈷難溶於水，以 3N 鹽酸或硫酸緩慢加入即可溶解」
2. 將草酸鈉水溶液緩慢倒入所配置的鈷鹽溶液，攪拌 10 分鐘後過濾並收集沉澱物。
3. 烘乾秤重並紀錄草酸鈷錯合物的重量。

**題目二、草酸鈷的水合數定量分析：**利用過錳酸鉀滴定題目一所合成的三種草酸鈷錯合物 (CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O)，在答案卷上寫下詳細的實驗步驟並算出三種鈷錯合物的水合數(n)。

【提示 1】化合物用量、滴定次數及濃度，依現有的量及所需條件自行斟酌及調配!

【提示 2】此滴定法不需添加指示劑即可判斷滴定終點。

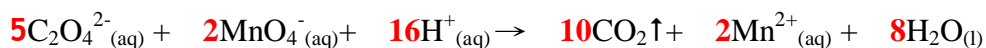
【提示 3】利用草酸根溶液標定過錳酸鉀根溶液之氧化還原反應方程式如下：



【提示 4】過錳酸根溶液與草酸根溶液的反應溫度宜控制在 60~90 °C；酸的量很重要。

## 解答

**氧化還原反應方程式：**



**草酸鈷的水合數定量分析：**

1. 以容量瓶配置 0.02M 過錳酸鉀水溶液，以草酸鈉進行標定。
2. 取適量的草酸鈷水合物配製成 50 毫升水溶液，加入 10 毫升 2M 硫酸溶液 (勿加鹽酸)。
3. 反應液溫度控制在 60~90°C 再與過錳酸鉀水溶液進行滴定直至出現 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>之淡粉紅色並且持續 30 秒不褪色，即達滴定終點，記錄數據。
4. 重複步驟 2~3，對另外兩種鈷鹽合成的草酸鈷錯合物進行滴定。
5. 以滴定數據進行水合數之計算，可推估水合數。

CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O	草酸鈉與氯化亞鈷	草酸鈉與碳酸鈷	草酸鈉與硫酸鈷
水合數 n 值	2	2	2