

# 實驗一 番茄醬的萃取、濃縮與薄層層析

**目的：**了解萃取的原理、應用與熟練其操作方法及學習減壓濃縮機之使用、利用薄層層析判斷番茄醬的成分。

**原理：**

## 一、萃取原理

利用外加溶劑將溶質從溶液中轉移至外加溶劑中的過程，而達到分離的效果就是萃取。原理是同一種溶質對不同溶劑有不同溶解度，其溶解度濃度的比值在定溫下是固定的，我們以公式  $K = C_0 / C_1$  ( $K$ ：分配係數，distribution coefficient / partition coefficient) 來表示溶質  $C$  在溶劑 0 與溶劑 1 的溶解度關係； $C_1$  表有機物在有機相中的濃度(g/mL)， $C_0$  表示有機物在水中的濃度(g/mL)。

用一定量的溶劑一次或分幾次從水中萃取有機物，並比較其萃取效率。設  $S_0$  為水溶液的毫升數； $S$  為每次所用萃取液的毫升數； $X_0$  為溶解於水中的有機物克數； $X_1, \dots, X_n$  分別為萃取一次至  $n$  次後留在水中的有機物克數； $K$  為分配係數。

根據  $K$  的定義進行以下推導：

$$\text{一次萃取} \quad K = \frac{C_0}{C_1} = \frac{X_1 / S_0}{(X_0 - X_1) / S}, \quad X_1 = X_0 \frac{KS_0}{KS_0 + S}$$

$$\text{二次萃取} \quad K = \frac{X_2 / S_0}{(X_1 - X_2) / S}, \quad X_2 = X_1 \frac{KS_0}{KS_0 + S} = X_0 \left( \frac{KS_0}{KS_0 + S} \right)^2$$

$$n \text{ 次萃取 } X_n = X_0 \left( \frac{KS_0}{KS_0 + S} \right)^n$$

例：在 100mL 水中溶有 5.0g 有機物，用 50mL 乙醚萃取，分別計算用 50mL 一次萃取和分二次萃取的量是多少？（設分配係數水：乙醚 = 1/3）

按上列推導式，50mL 乙醚一次萃取後，有機物在水中剩餘量為：

$$X_1 = 5.0 \times \frac{1/3 \times 100}{1/3 \times 100 + 50} = 2.0g$$

若用 50mL 乙醚以每次 25mL 萃取二次後，有機物在水中剩餘量為：

$$X_2 = 5.0 \times \left[ \frac{1/3 \times 100}{1/3 \times 100 + 25} \right]^2 = 1.6g$$

由上述可知無法在一次的萃取中完全將溶質轉移至外加溶劑。如果將等量的外加溶劑分成多次萃取則萃取的效果較好。

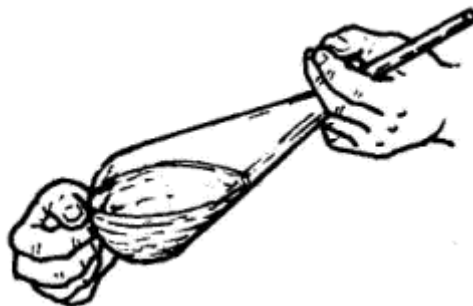
## 二、萃取溶劑的選擇要點

一般萃取所使用的溶劑量，在可行的範圍內，應使用最小量，如此不僅節省資源，也可節省時間；因最後溶劑之除去，須經蒸餾處理，量多將造成更多的困擾。溶劑的選擇不僅對於萃取操作有主要的影響，且對於其廢液處理亦有影響；適當的溶劑應具備下列各性質；

1. 很容易溶解被萃取物質。
2. 不溶於原溶液中的溶劑。
3. 不萃取原溶液內所欲萃取溶質以外的雜質。
4. 在萃取後，溶劑與萃取物愈易分離愈佳。而且由於分離溶劑與萃取物往往是利用蒸餾法將溶劑蒸出，故溶劑沸點低者為佳（如乙醚  $b.p = 34.5^{\circ}\text{C}$ ）。
5. 選擇毒性與價格低的溶劑。

## 三、萃取過程—需在通風櫥內進行

1. 確認分液漏斗活塞關閉，在室溫下倒入被萃取液，再加入萃取溶劑。
2. 塞上瓶栓後將漏斗倒置搖晃，並不時打開活塞釋放揮發性液體所累積的蒸氣壓如圖一，注意不要將開口對人。
3. 直立分液漏斗，打開上方瓶栓，使得其中液體得以排出；由下方收集下層液體，再自上方倒出上層液體。
4. 通常可由溶劑密度來判斷上下層，若要檢驗，亦可取少許水加入分液漏斗內觀察水落在哪一層確定之。



圖一 持分液漏斗萃取圖

#### 四、減壓濃縮機簡介

減壓濃縮是利用馬達在密閉空間下抽氣使壓力降低進而降低溶劑的沸點，再將溶液加熱到該沸點時，溶劑氣化後經由冷凝器收集，可將原來溶液中的溶劑量降低達到濃縮的目的。例：水在標準狀況(一大氣壓，攝氏 25°C)下，沸點為攝氏 100°C，若大氣壓力降低時，沸點也會降低。而減壓濃縮就是利用此特性，使溶劑在較低的溫度(低於溶劑沸點)甚至是常溫時，即沸騰蒸發成氣體，且在另一端(大圓球端)冷凝成液態溶劑，而溶質由於沸點遠大於溶劑，因而留在原來圓底燒瓶端，當溶劑量減少但溶質量不變時，即為濃縮。

#### 五、薄層層析

薄層層析(簡稱為 T.L.C.)是以鋁礬土(alumina)、矽膠(silica gel)或其它已含有膠結劑(常用的是硫酸鈣)的物質混成稀泥塗抹在乾淨的玻璃片或鋁片上，厚度約 0.3cm。乾燥後，待分離的混合物利用毛細管輕輕地點在 T.L.C.片底端，點愈小則分離的效果愈好。然後放入含有展開劑(developing solvent)的容器中，展開劑由於毛細作用，經過小點上升，而混合物對薄層的吸附力不同，所以各成分上升的速率不同，而達到分離的效果。若混合物有顏色則可以用肉眼分辨之；若無色則可以用物理或化學方法呈色(註 1)，由呈色的位置計算各成分移動的距離與展開劑移動的距離之比值得  $R_f$  值， $R_f$  值為該化合物與此溶劑的特性值，可作鑑定之用(註 2)。

$$R_f = \frac{\text{某成份移動之距離}}{\text{展開劑移動之距離}}$$

**註 1：**如果將展開後的薄層層析片，放入含有碘的瓶子中，各成分會吸附碘蒸氣而呈色；取出薄層層析片後，迅速用鉛筆做下記號，否則顏色會褪掉。某些矽膠或礬土在售出前已混有發光劑，將展開後的薄層層析片放在紫外(UV)燈照射下，便可明顯判別會吸收紫外光之各成分的位置。UV 光傷眼、皮膚，勿直視 UV 燈。

**註 2：**薄層層析在有機化學上有很多重要的用途：

- (1)估計兩化合物是否相同： $R_f$  不同的，必為不同化合物，但  $R_f$  相同的，則不一定是相同的化合物。
- (2)決定混合物至少含有多少不同成分。
- (3)決定管柱層析所適用的沖提劑。
- (4)檢視各種分離方法，如結晶、萃取、蒸餾和管柱層析的效果。
- (5)檢視有機化學反應的進行。

## 六、番茄醬介紹

### 以番茄醬代替番茄

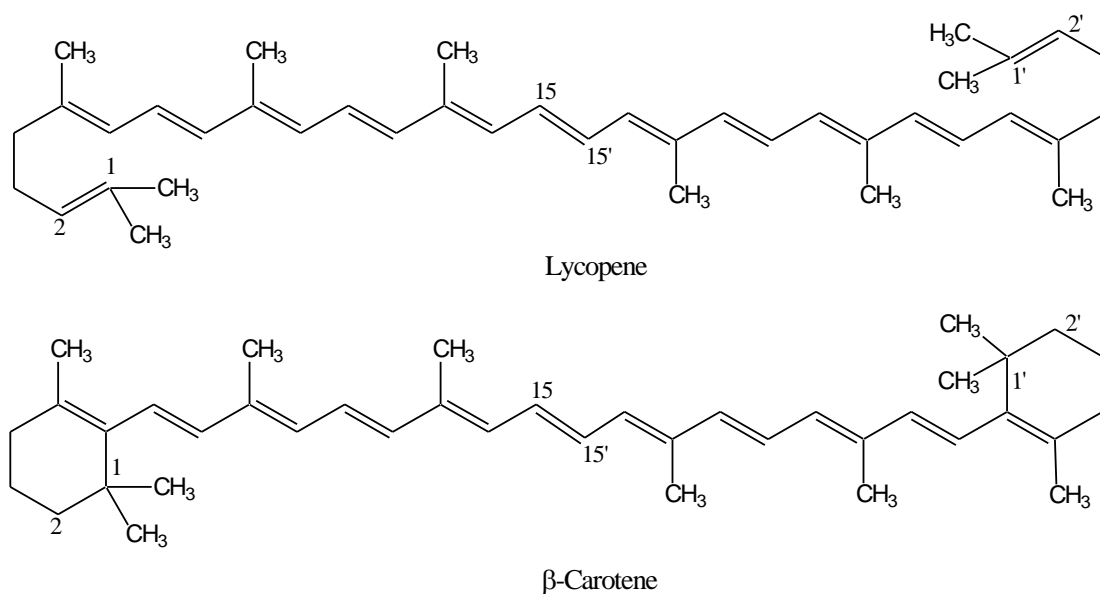
因番茄含高達 96% 的水份，故有機物含量極低，使用 1 公斤的新鮮番茄只層析出 0.02 克的 lycopene，若改為 1 公斤的番茄醬，則有 0.15 克的 lycopene。本次實驗只用 10 克番茄醬，故含量極少。

### 有機物組成

番茄含較多 lycopene 及紅色素，若實驗精密，還可分離出  $\beta$ -carotene 及黃色素。下為 lycopene 及  $\beta$ -carotene 的分子結構，因分子結構中共價鍵的組合不同導致顏色相異且兩者都是碳鏈極長的相似結構，唯一的不同在於碳鏈兩端， $\beta$ -carotene 有環狀 lycopene 則無，亦使兩分子之極性不同。本實驗主要在分離這兩種相似有機物。

### 番茄醬處理

首先必須用乙醇將番茄醬脫水，脫水之後再用萃取的方法將兩種有機物萃取到乙酸乙酯中，乙酸乙酯蒸發後，留下粗略的萃取物，再用薄層色層分析法分析。



## 實驗藥品與器材：

藥品	用量	藥品	用量
番茄醬	10g	展開液(98%石油醚+2%乙酸乙酯)	5 mL
Ethyl Acetate (乙酸乙酯)	25mL	Sat. Sodium Chloride (飽和食鹽水)	10mL
95% Ethanol (乙醇)	10mL	Magnesium Sulfate Anhydrous	適量
石油醚	2.0mL	(無水硫酸鎂)	

器材名稱	器材名稱	器材名稱	器材名稱
抽氣過濾瓶	55mm 濾紙	白瓷漏斗	藥匙
T.L.C.片	鐵環	分液漏斗	棉花
玻璃漏斗	50mL 錐形瓶	50mL 圓底燒瓶	磨砂口夾
兩端開口毛細管 4~6mm		展開槽	

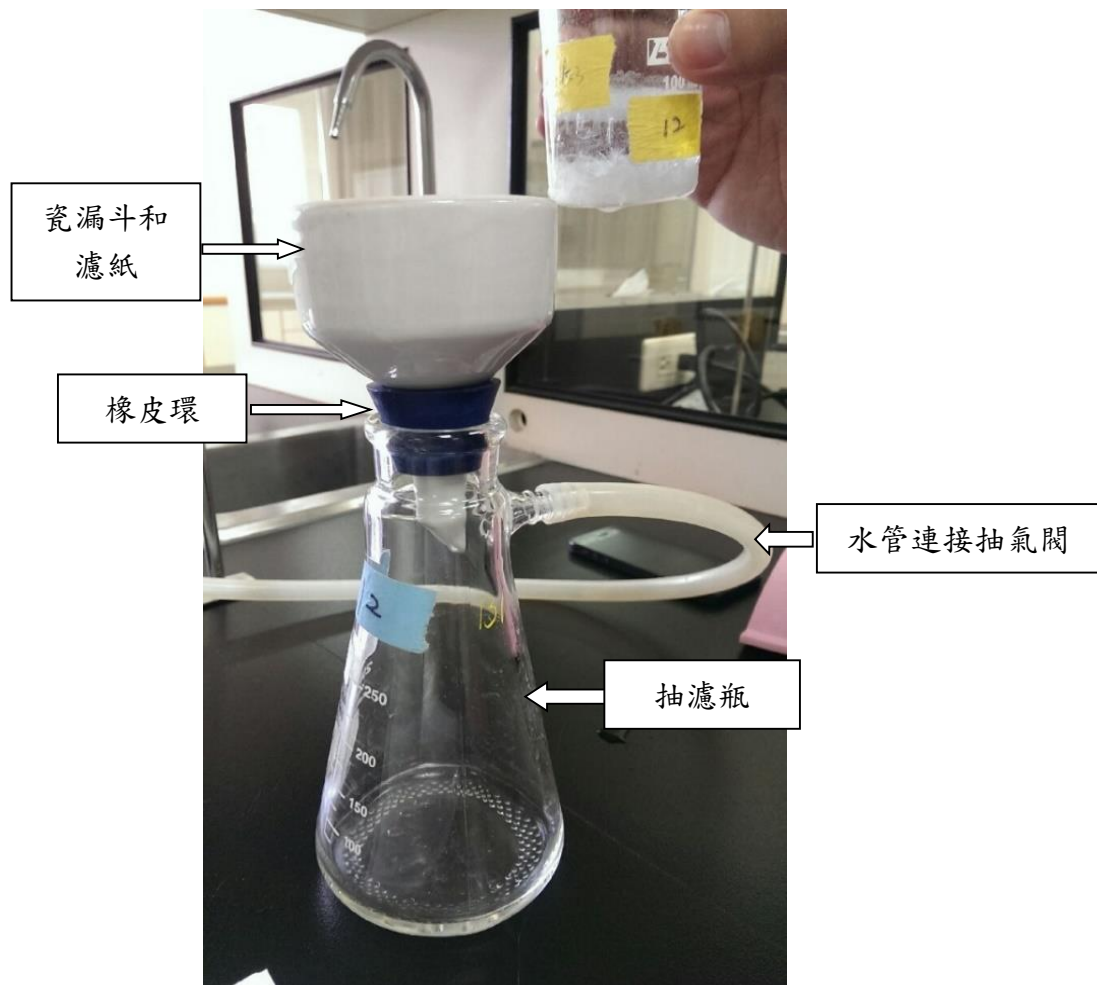
## 實驗步驟：

### \*上課前準備

1. 一位同學先將長頸漏斗、50 ml 錐形瓶、50 ml 圓底燒瓶\*2、沒有吸球的玻璃滴管等洗淨置於鐵籃中放進烘箱烘乾。
2. 另一同學將鐵環固定於通風櫥內的鐵架上，洗淨分液漏斗，確認不會側漏，於玻璃塞外緣塗上薄薄的凡士林，後放於鐵環上。

### 一、番茄醬的前處理

1. 秤 10g 番茄醬於 100mL 燒杯中，加入 10mL 95%乙醇使用藥匙攪拌均勻。
2. 將 55mm 濾紙放入白瓷漏斗內，架設抽氣過濾裝置過濾番茄醬如圖二，打開真空閥後，擠出洗滌瓶內少許水使濾紙與漏斗密合，再將步驟 1 均勻倒入後，過濾留下濃稠狀固體再刮回 100mL 燒杯中。濾液為廢液須回收至有機廢液桶。



圖二 抽氣過濾裝置圖，瓷漏斗(Büchner funnel)

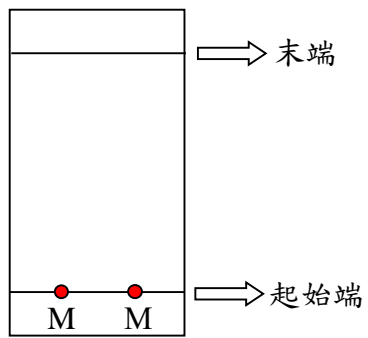
3. 於通風廚內架穩鐵環後放上分液漏斗，先加入 10mL 飽和食鹽水待用。
4. 於 100mL 燒杯中加 10mL 乙酸乙酯用藥匙大端背面緩慢而有力的壓榨番茄醬 5~10 分鐘使有機物質溶入乙酸乙酯內，當溶液呈橘紅色後，將溶液小心倒入分液漏斗內，不可把固體倒入。
5. 留在燒杯內的番茄泥再用 10mL 乙酸乙酯繼續壓榨至番茄泥褪色，同上步驟小心的將紅色液體倒入分液漏斗中並蓋上蓋子準備萃取。
6. 取下分液漏斗用一手手掌壓住蓋子，上下翻轉使出口朝上蓋子朝下，手掌要頂住蓋子，另一手控制活栓開關(如圖一)，保持倒轉將活栓打開洩壓，關閉活栓，簡短劇烈搖晃，停止保持倒轉將活栓打開洩壓，關閉活栓，再次搖晃，停止保持倒轉將活栓打開洩壓，反覆數次充分搖晃萃取，直到漏斗內無大量

壓力持續產生為止。(會產生大量氣體務必在通風櫥內進行，記得常常洩壓，以免壓力太大而噴出，造成危險)。

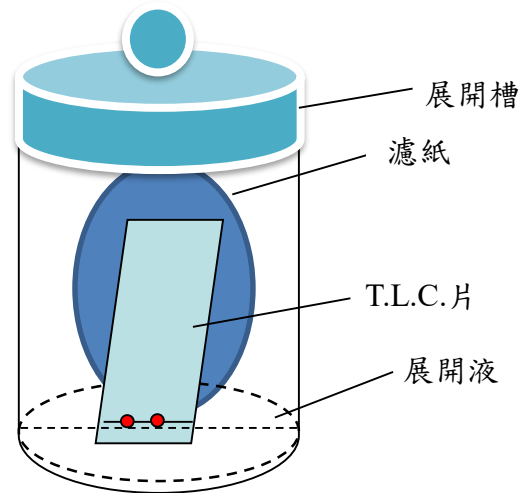
7. 將分液漏斗放回鐵環架上靜置分層後，打開上方蓋子將下層溶液漏到 50mL 燒杯。小心勿取錯層。
8. 上層液(有機層)從分液漏斗上方開口倒入已乾燥的 50mL 錐形瓶內。
9. 加入少量的無水硫酸鎂約 1 小匙並搖晃錐形瓶，此時會有吸水的塊狀硫酸鎂沉在底部，直到搖動溶液時硫酸鎂粉末可隨溶劑漂浮在溶液中即溶液混濁，液體靜止時呈現澄清即可。
10. 取一顆棉花輕壓入烘乾的玻璃漏斗的頸口上端。將溶劑過濾到乾燥的 50mL 圓底燒瓶中，再用少許的乙酸乙酯潤洗錐形瓶及棉花至無色以增加回收率。
11. 以減壓濃縮機抽除溶劑後，加入 1.5~2.0 mL 石油醚溶解樣品此為 M 溶液，要將圓底燒瓶內的物質全部溶出增加分析物濃度。
12. 以乾燥的玻璃滴管吸取約 1.5mL M 溶液，裝入棕色微量離心管中用封口膜封好，放到講桌前的架內，待下周進行管柱層析實驗。
13. 圓底燒瓶內剩餘的 M 溶液，再進行薄層層析法(T.L.C.)分析鑑定萃取後的番茄醬成分。

## 二、T.L.C.片層析方法

1. 取 T.L.C.片(約長 7cm 寬 2cm)，用鉛筆在粗糙面 0.7cm 處輕畫一條線為起始線，並點 2 點 (M)。另在約離頂點 0.3cm 處輕畫一條終點線，如圖三。
2. 取一兩端開口毛細管放入 M 溶液中吸取溶液，手輕拿毛細管前端垂直的、快速的在 M 點上點一下然後吹乾，如此重複 2~4 次，注意不可使點擴散。
3. 用鑷子小心的將 T.L.C.片垂直放入展開槽(共用)中，展開液不可超過起始點如圖四，靜置並觀察分離狀況，待溶劑展開至終點線。
4. 取出 T.L.C.片並迅速描繪出展開點的形狀且標出中心點後，觀察各點的展開情形，並量測展開點至起始線的距離算出  $R_f$  值。



圖三 T.L.C.片圖示



圖四 T.L.C.片展開時之位置

### 注意事項：

1. 本實驗需在通風櫥中操作並戴口罩及手套，以免發生危險。取用乙酸乙酯後要蓋上蓋子，因乙酸乙酯揮發性大容易散失。
2. 取用藥品要使用正確的藥匙取適量的藥品，取完要蓋上瓶蓋。
3. 廢液不可隨便丟棄先收集後再回收至指定地點。



實驗紀錄及報告

實驗一 番茄醬的萃取、濃縮與薄層層析

組別：

姓名：

日期：

實驗數據紀錄

繪出 T.L.C. 片結果

1. 展開液移動之距離 \_\_\_\_\_ cm
2.  $\beta$ -carotene 移動之距離 \_\_\_\_\_ cm
3. Lycopene 移動之距離 \_\_\_\_\_ cm
4. 計算  $\beta$ -carotene 與 Lycopene 之  $R_f$  值

問題回覆：

1. 在萃取時，如何判斷有機層與水層，請解釋之？
2. 在萃取時，為何要加入飽和食鹽水溶液與無水硫酸鎂粉末？
3. 在薄層層析中，將 T.L.C. 片放入展開槽中時，展開液為何不可超過起始點？

## 實驗二 管柱層析—番茄醬的分離與鑑定

**目的：**藉由管柱色層分析法來分離存在於番茄中的 Lycopene 和  $\beta$ -carotene 並用薄層層析法鑑定分離效果。

### 原理：

除蒸餾、萃取和再結晶方法外，層析(chromatography，原義為色層分析)亦是一種高效率分離混合物的方法。在所有的層析分離法中，樣品皆溶於一個動相(mobile phase)，它可以是一種氣體、液體或超臨界流體(supercritical fluid)。此動相接著被迫通入一個不互溶的固定相(stationary phase)中，此固定相已被固定於管柱內或一個固體表面上。這兩相的選取乃為了使樣品中的成份在動相與靜相間有不同程度的分佈。假設 A 為極性較大的化合物、B 為極性較小的化合物，A、B 與固定相的吸引力以 A 較強，故留滯的時間長，所以 A、B 同時進入固定相時，則 B 先離開固定相，A 次之，如此便達到分離的目的。由於流動率(mobility)不同的結果，樣品成份乃分離成若干不連續的層帶，因此可進而做定性或定量分析。目前已有的層析法種類很多，例如：濾紙層析法(paper chromatography)，管柱層析法(column chromatography)，薄層層析法(thin-layer chromatography)，氣相層析法(gas chromatography)，高壓液相層析法(high pressure liquid chromatography)及離子交換層析法(ion-exchange chromatography)等。

### 一、管柱層析：

Liquid-Solid Chromatography 此種層析其動相為液體，固定相為細小顆粒之固體，操作時將固體顆粒充填於管柱中(所以又稱管柱層析 Column Chromatography)，由液體沖提過充填固體顆粒之管柱(所以液體稱為沖提液 eluting solvent)來進行分離鑑定，如圖一。

固體顆粒表面以靜電力(electrostatic forces)和凡得瓦爾力(van der Waals forces)吸附化合物，而沖提液對化合物有其溶解度，兩力的作用達到分離的目的。現在用  $K_A$  表示此種作用

$$K_A = \frac{\text{每單位表面面積吸附A溶質之量}}{\text{A溶質在溶液中之濃度}}$$

化合物的結構、固定相之成分結構、沖提液的極性大小都會影響 K 值。當化合物的結構與固定相之成分結構同是高極性時，因吸引力大故 K 值大，所以留滯管柱時間長。若是化合物的結構與固定相之成分結構一是高極性、一是低極性時，

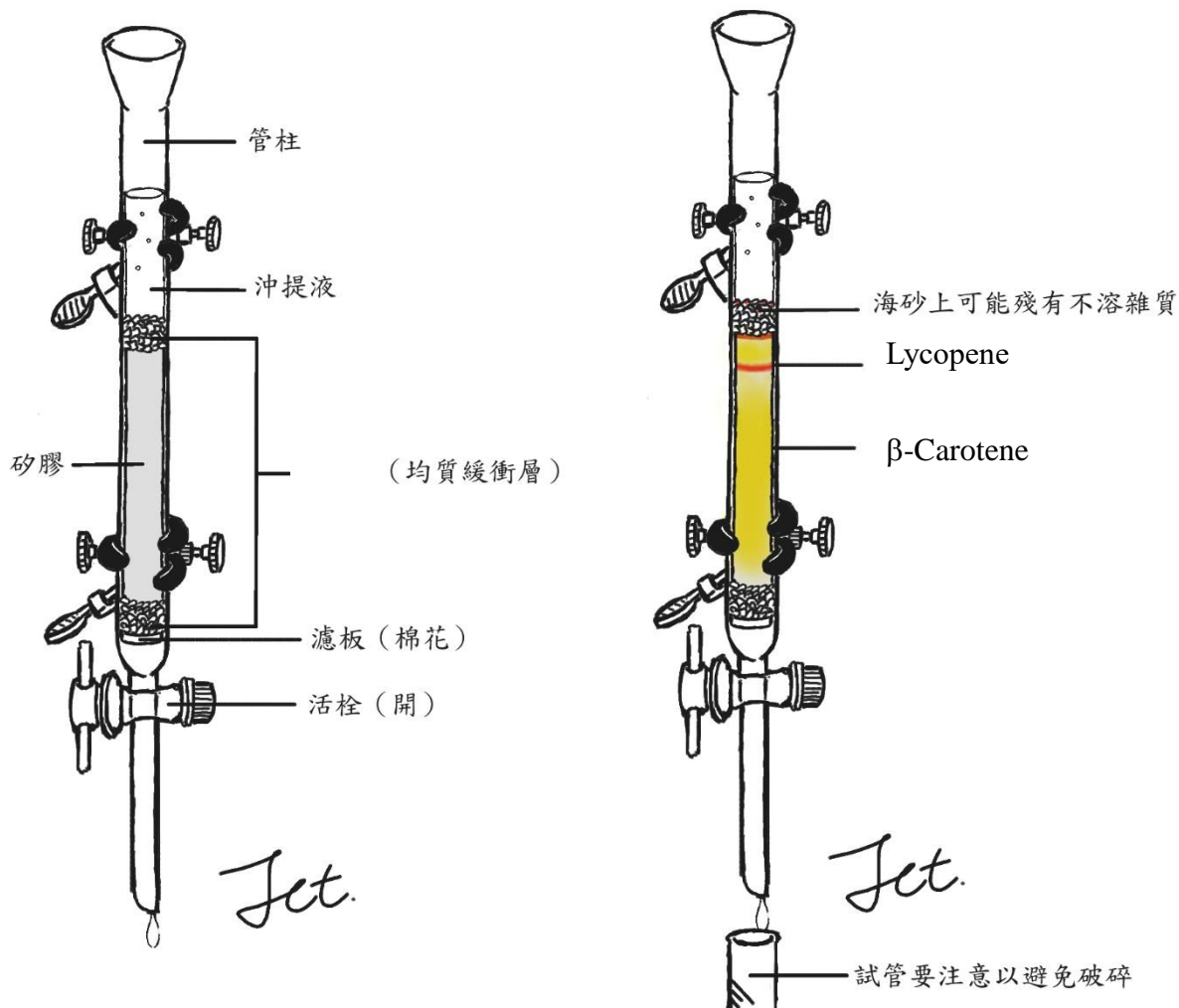
因吸引力小故 K 值小，所以留滯管柱時間短。而沖提液是高極性時，其作用大於吸附作用，即 K 值小所以留滯管柱時間短。因此選擇適當的固定相及合適極性的沖提液是實驗者必須具備的知識。下面提供一些數據供參考：

A. 層析的固定相對極性化合物之吸附力大小

Activated alumina, charcoal > Activated magnesium silicate > Activated silicic acid (silica gel) > Inorganic carbonate > Sucrose, starch

B. 沖提液之沖提力大小

Organic acid > Alcohols > Ketones > Ethers > Partially halogenated hydrocarbons > Aromatic hydrocarbons > Saturated hydrocarbons



圖一 管柱層析之基本裝置圖

圖二 管柱層析過程圖

## 實驗藥品與器材：

藥品	用量	藥品	用量
沖提液--石油醚	50mL	2%乙酸乙酯	10 mL
清洗毛細管用丙酮	10mL	6mL SPE 管柱 (silica gel/230-400mesh)	2g

器材名稱	數量	器材名稱	數量	器材名稱	數量
50mL 錐形瓶	1	5mL 針筒	1	鑷子	1
125mL 錐形瓶	2	T.L.C.片(約長 7cm 寬 3cm)	1	50ml 燒杯	1
玻璃滴管	2	50ml 圓底燒瓶(小)	2	鉛筆	1
試管	20	兩端開口毛細管	1		

## 實驗步驟：

### \*上課前準備

1. 確認以下玻璃器材為乾淨且乾燥: 50mL 錐形瓶、5mL 針筒、125mL 錐形瓶 2 個、玻璃滴管 2 支(乳膠吸球取下)、圓底燒瓶 2 個及試管 20 支。

### 一、管柱的活化

1. 向助教領取 SPE 管柱，以小鐵夾固定，下方放置 50mL 錐形瓶，待 125mL 錐形瓶冷卻後，裝取 50mL 石油醚沖提液，蓋上表玻璃以防溶液揮發。
2. 倒入約 25~30mL 沖提液進 50mL 錐形瓶，將管柱放進此錐形瓶確認下方出口浸泡於沖提液中。
3. 於管柱上方加入約 2~3mL 沖提液，讓沖提液慢慢流出至下方放的 50mL 錐形瓶內，可使用塑膠推筒將液體加壓向下推約 1 公分，使沖提液快速進入矽膠，無污染的沖提液可再重複使用。
4. 如此重複數次讓沖提液充滿矽膠的孔隙至均勻無氣泡，即管柱的顏色皆相同。
5. 矽膠上方需維持 0.3~0.5 cm 左右的沖提液，以防空氣進入。若管柱未完全活化或有空氣進入即無法順利完成樣品之分離。

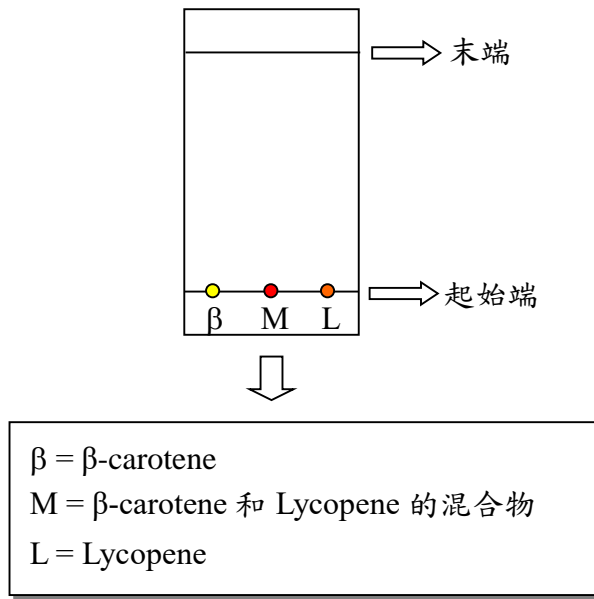
## 二、分析樣品的分離--管柱沖提步驟

1. 領取上周的萃取液，輕彈離心管尖端處數次。先放入毛細管吸取少許 M 溶液，點在 TLC 片的 M 點上，待進行薄層層析。
2. 再輕彈數次將離心管移至 SPE 管柱上方，以乾淨的滴管伸進離心管尖端並輕輕地吸取 M 溶液，將滴管伸入管柱內的填充保護層上方，緩慢的滴入所有的 M 溶液在管柱中央。
3. 待上層溶液進入填充層後，取 5~10 滴的沖提液小心的沿管壁加入，此時沖提液會呈橘黃色，讓上層液流入矽膠中。重覆此步驟 8~10 次，直到保護層上的沖提液為透明無色後小心的將沖提液加入管柱中，加滿。
4. 以試管接滴出物約 1~2mL 更換試管，適時補充沖提液且更換試管直到黃色的  $\beta$ -carotene 完全流出。(若滴出物為透明無色表示沖提液並無污染，可重複使用)，選擇顏色較深的 1~2 支試管倒入 50ml 的圓底燒瓶內，減壓濃縮移去溶劑後再加入約 0.5 mL 沖提液溶解，為 TLC 片上之  $\beta$  點。
5. 若流出的液體已由黃轉淡則沖提液改為 2%乙酸乙酯，加約 2~3mL 沖提液進管柱中並更換試管，至有橘紅色的 lycopene 完全流出，選擇顏色較深的 1 支試管倒入 50ml 的圓底燒瓶，減壓濃縮移去溶劑後再加入約 0.5 mL 沖提液溶解，為 TLC 片上之 L 點。

## 三、樣品的鑑定--點 T.L.C.片方法

1. 取 T.L.C.片(約長 7cm 寬 3cm)，用鉛筆在粗糙面 0.7cm 處輕畫一條線為起始線，並點 3 點 ( $\beta$ , M, L)。另在約離頂點 0.3cm 處輕畫一條線，為終點如圖三。
2. 取一兩端開口毛細管先在 M 點上混合物 M 溶液 3~5 次，再將分離濃縮後的黃色  $\beta$ -carotene 與紅色 lycopene，點在 T.L.C.片標示點上，黃色點須點 7~10 次，紅色 3~5 次，注意不可使點擴散。(毛細管依毛細現象吸入化合物，再以丙酮清洗 3~5 次後重複使用)

3. 用鑷子小心的將 T.L.C.片垂直放入展開槽(共用)中，展開液不可超過起始點，靜置並觀察使溶劑展開至終點線。
4. 取出 T.L.C.片並迅速描繪出展開點的形狀並標出中心點後，觀察各點的展開情形，並量測展開點至起始線的距離算出  $R_f$  值。



圖三 T.L.C.片圖

### 注意事項：

1. 管柱填充、樣品分離與樣品鑑定等部份實驗須**避水**。塑膠物品禁止放入烘箱。
2. 為了避免使用太多有機溶劑，造成環境污染，乾淨無污染的溶劑，可再利用，每組用量固定不再增加，沖提液易揮發須加蓋。
3. 將管柱內液體流乾，回收至有機廢液桶，管柱放置指定的地點。
4. 將所有器材尤其是圓底燒瓶和吸取 M 溶液的滴管，皆須以清潔劑刷洗乾淨。

實驗紀錄及報告

實驗二 管柱層析—番茄醬的分離與鑑定

組別：

姓名：

日期：

實驗數據紀錄

繪出 T.L.C. 片結果

4. 展開液移動之距離 \_\_\_\_\_ cm

5.  $\beta$ -carotene 移動之距離 \_\_\_\_\_ cm

6. Lycopene 移動之距離 \_\_\_\_\_ cm

7. 計算  $\beta$ -carotene 與 Lycopene 之  $R_f$  值

問題回覆

1. 在本實驗中，活化管柱時為何矽膠層需要完全泡在沖提液中不能有氣泡？
2. 在本實驗中，為何須重複用少許沖提液將上層保護層的溶液洗成透明？
3. 在管柱層析中，為何先用極性較低的沖提液而不用高極性的沖提液？

### 實驗三 再結晶與熔點測定

**目的：**了解再結晶法的原理並純化固體化合物，以及學習測定熔點並判別化合物之純度。

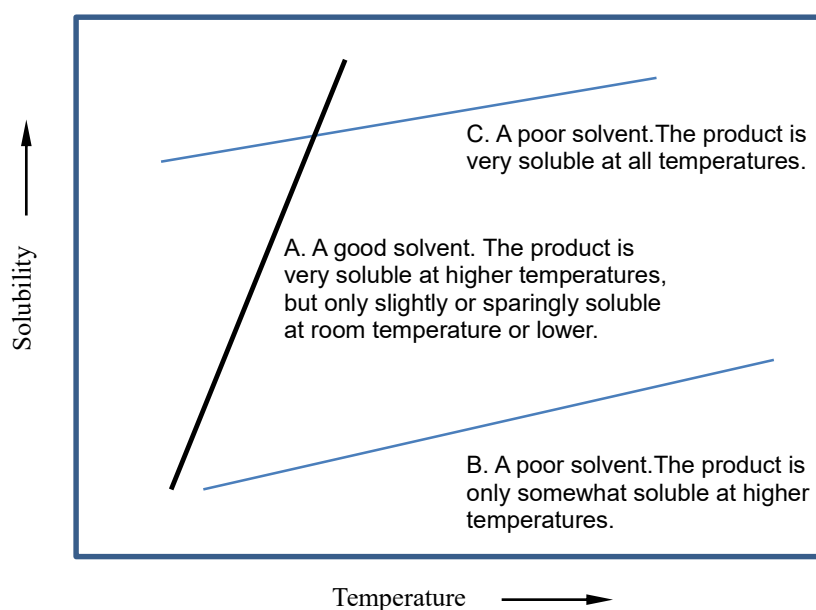
**原理：**

#### 一、再結晶

大部分有機反應所得到的產物皆不純，可能含有其他雜質及未反應物等。因此純化有機固體化合物最好的方法就是再結晶 (Recrystallization)，通常化合物在溶劑中之溶解度是隨著溫度上升而增加。如果一個有機化合物在熱溶劑中可完全溶解，而在冷溶劑中能完全析出，就可利用再結晶的方法來純化有機固體化合物了。主要原理乃利用適當溶劑將固體化合物溶解，以破壞其晶體的結構，然後使晶體再生長，因異種分子甚少能與另一化合物的晶體結構配合，即所謂『同類互溶』(Like dissolves like)；而原固體內的雜質則遺留在溶液中而與純晶體分離。

#### 二、溶劑的選擇

再結晶法的第一步是選擇適合的溶劑，如圖一。好的溶劑須在高溫時對物質有高溶解度，在低溫時對物質有低溶解度。高低溫的溶解度差異愈大，再結晶就愈易成功（如 A）。若有一溶劑不論在高溫或低溫對物質溶解度都低，那物質在高溫時就不易溶於溶劑，如此就需要大量的溶劑才能溶解，造成產物易流失在溶劑中（如 B）。若有一溶劑在高溫和低溫時對物質都是高溶解度，如此物質在低溫時還存在於溶劑中，使得產率下降（如 C）。



圖一 溶劑選擇圖



決定溶劑時，可用「like dissolves like」的原理。極性物質易溶於極性溶劑之中，非極性物質易溶於非極性溶劑之中。有離子或官能基為-OH，-NH<sub>2</sub>，-COOH，-NHCOCH<sub>3</sub>的分子為極性，含有碳氫官能基的分子大多是非極性。這是因為極性物質溶解使官能基和溶劑易產生氫鍵。

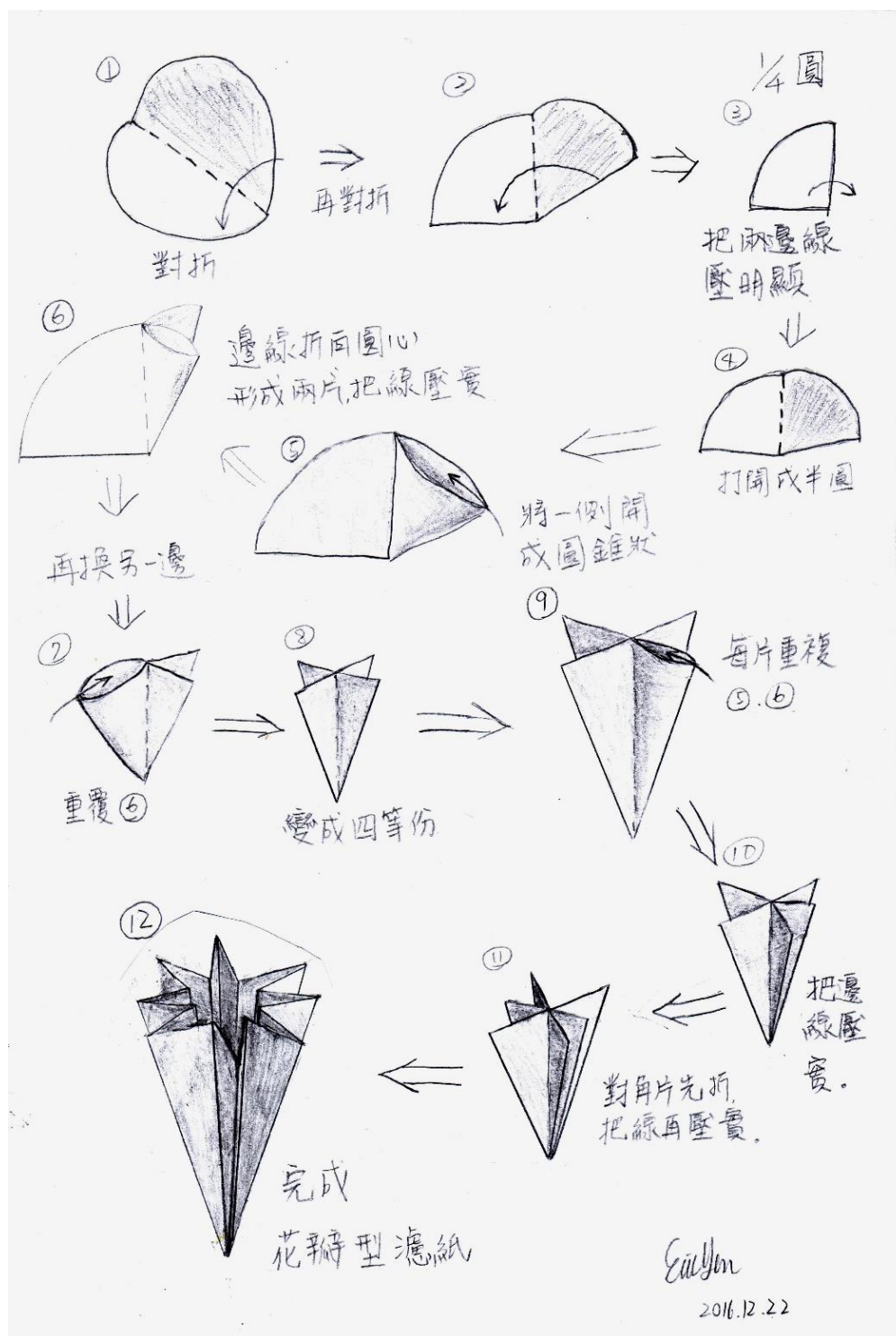
### 三、再結晶之流程

1. **選擇一個適當的溶劑** 有時某一物質可能在溶劑 A 的溶解度太大，在溶劑 B 則太小，此時可利用溶劑混合。溶解產物時，保持溶劑沸騰下，逐漸加入溶劑，使溶劑量剛好全部溶解產物後再使其過量約 20%，以免熱過濾時因溫度降低和溶劑揮發，物質在濾紙上析出而造成損失，但是，如果溶劑量太多，會使結晶析出量少或無法析出，此時須將過多溶劑蒸發出。
2. **溶解** 先將溶液煮沸，再加入待結晶溶質，直到溶液不能再溶為止。如此才能得到較大的結晶量。
3. **去色** 可利用活性碳來移除有顏色的不純物。好的碳粒子有大且活性的表面，可吸引並吸附有機反應混合物中如樹脂、聚合物等不純物。活性碳加入溶液的量約是待結晶物質重量的 2~3%。若太多就會吸到產物，使得產率下降。加入活性碳時須持續攪拌，因為活性碳易引起溶液突沸，使熱的溶液噴出來。
4. **過濾** 結晶析出前，須過濾以去除活性碳或其他不溶雜質，利用有摺痕的濾紙，如下頁圖二花瓣型濾紙折法，以增加過濾表面積。同時須用短頸漏斗。漏斗和燒杯皆須加熱過，以防溶液冷卻，使結晶過早析出。
5. **結晶** 冷卻溶液時不可太快，這樣會使不純物易附在結晶上。若液體冷卻後結晶尚未析出，可把溶液浸在冰水中或放入一根玻棒或放入晶種。
6. **收集晶體** 收集結晶時可用抽濾的方式，除了可節省時間外，也可避免在漏斗上的溶劑蒸發，而其所溶解的雜質又重新附著在產物結晶上。
7. **清洗晶體** 洗結晶時用少量且冷的溶劑來洗，洗結晶的目的是為了洗去附在結晶表面的雜質。
8. **乾燥晶體**
9. **可再做第二次結晶**

### 四、熔點測定

**熔點** (melting point) 係指物質在 1 大氣壓時，其固相與液相共存達平衡時的溫度。依此定義，在實際測量時，係先將少量固體粉末試樣置於毛細管中加熱，觀察試樣由最初熔化至完全液化的溫度範圍。如此所得熔點稱為**毛細管熔點** (capillary melting point)，在一般有機的化學文獻上所稱的熔點，即為此種毛細管熔點。

熔點為固體物質的重要物理性質之一，可用於化合物的鑑別及純度的檢測。固體中含有雜質時，會降低熔點，並加大熔點範圍，亦即由最初熔化至完全液化的溫度範圍會變大。影響測熔點之因：毛細管壁厚之均勻、內徑大小、樣本顆粒大小、放置的緊實度、升溫之速度（以攝氏  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  為宜，若速度太快會使受熱不均）。熔點的測定是有機化學實驗中的基本操作之一。



圖二 花瓣型濾紙折法

### 實驗藥品與器材：

藥品	用量	藥品	用量
不純苯甲酸 (99.9%Benzoic acid +0.1%Congo red)	1.0g	R.O. water	150mL
		activated carbon 活性碳	約 0.1 g

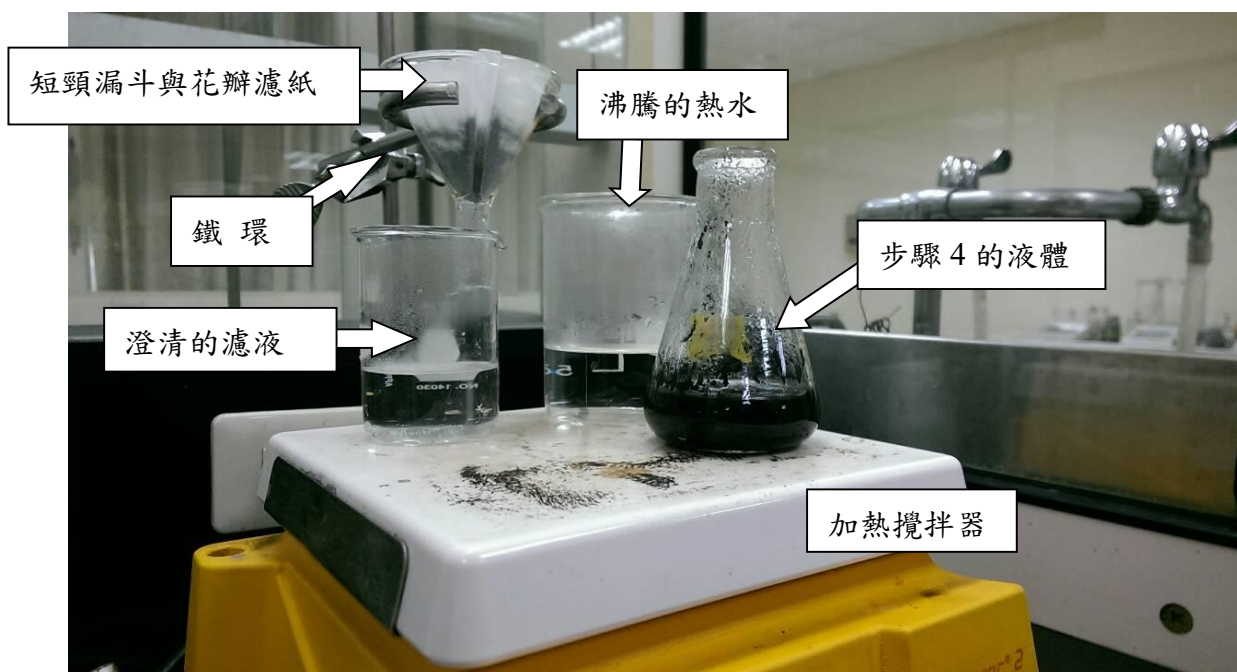
器材名稱	器材名稱	器材名稱	器材名稱
秤重瓶	125mL 錐形瓶	攪拌子	100mL 燒杯
短頸漏斗	100mm 濾紙	玻棒	250mL 燒杯*2
表玻璃	加熱攪拌器	抽濾瓶	瓷漏斗
一端封口毛細管			

### 實驗步驟：

\*上課前準備進行步驟 1~3，一位同學進行步驟 1、2，另一位進行步驟 3

1. 取出加熱攪拌器放進小通風櫥中插上電源，電源線遠離加熱的陶瓷板。
2. 取 250ml 燒杯裝約 150ml 的 R.O.水蓋上表玻璃，放在加熱攪拌器上加熱(heat 3~4)。
3. 於 100°C 烘箱內預熱短頸漏斗、摺好的花瓣型濾紙如圖二及 250mL 與 100mL 玻璃燒杯。
4. 秤 1.0~1.1 g 不純物並記錄實際重量，放入 125mL 的錐形瓶中加入攪拌子控制 stir 在 2~4，然後漸漸加入沸騰的熱水約 50~60mL，於加熱攪拌器上加熱至沸騰（加熱閥轉至 7~8）且呈深藍色全溶液體。
5. 若溶液有顏色則將溶液移開熱源 1~2 分鐘後，加入約 0.1g 活性碳（勿將活性碳直接加入沸騰溶液中，以免突沸噴出而產生危險），並再加熱至沸騰將加熱閥轉至 5~6 後加熱 1-2 分鐘且繼續攪拌以防止突沸，溶液沸騰後即可拿出烘箱中的器材。
6. 在加熱攪拌器上方架設鐵環，放上熱的短頸漏斗及濾紙，250mL 燒杯放在短頸漏斗下以盛接濾液。以玻璃滴管吸取少許沸騰的 R.O.水淋洗濾紙與燒杯。不純溶液與 R.O.水也須放在加熱攪拌器上加熱。

7. 取出攪拌子，以濾紙過濾法趁熱過濾，將濾液收集至燒杯，一邊過濾一邊加熱，如圖三。若溶液仍有顏色則重覆步驟 5~6，直到溶液無顏色止。（注意：若過濾時 benzoic acid 已在濾紙或漏斗上結晶無法順利濾下，則可在 benzoic acid 上淋少許沸騰的熱水將之溶解過濾，總水量不要超過 60ml。）



圖三 再結晶重力過濾圖，熱源需開至約 5~6 處

8. 使燒杯靜置慢慢冷卻至室溫直到結晶不再生成，再放入冰浴中靜置約 3~5 分鐘。
9. 利用抽氣過濾裝置收集結晶，濾紙及 100mL 燒杯需先秤重，先用洗滌瓶擠出少許水潤濕濾紙，使濾紙與漏斗密合。再將晶體全倒入瓷漏斗中，晶體須平均的鋪在濾紙上易烘乾，以少量冰水沖洗結晶，結晶需盡量抽乾需約 3~5 分鐘，將濾紙連同結晶從漏斗上小心拿出一起放至 100mL 燒杯中。
10. 放入 100°C 烘箱烘乾約 20~25 分鐘後取出待冷卻後，秤重算出結晶的重量以及計算回收百分比。
11. 結晶後的成品與不純物皆須測定熔點並比較之。
12. 熔點測定步驟如下：
- a、取少許乾燥之成品磨成粉狀。

- b、拿一端開口之毛細管，將開口端插入樣品中，然後倒置將封口端置於桌面輕敲，直到樣品掉入封口端為止，需填充緊實，高度約為 0.2~0.4cm。
- c、將步驟 2 已裝好的毛細管(封口端在下面)放入熔點測定器中測熔點(熔點測定儀的操作步驟見附錄第 I 頁)，當樣品開始融化時，同步紀錄初熔及全熔之溫度，此溫度範圍即為該樣品之熔點。

13. 將產物與結果數據交給老師檢查評分並回收產物。

### **注意事項：**

1. 取加熱過的器材時要戴手套。
2. 結晶時必須靜置，不可搖動溶液，始可得到晶形較佳、純度較高之產物。
3. 充填毛細管時要小心，不要將毛細管弄斷了；若不好充填可用重力法，將毛細管置於冷凝管中間，從上自由落體落下後將樣品掉入封口端。
4. 廢液不可隨便丟棄先收集後再回收至酸鹼廢液桶。
5. 回收的苯甲酸、使用過的毛細管皆要回收於指定的地點放置。

### 實驗三 再結晶與熔點測定

組別：

姓名：

日期：

1. 未純化的苯甲酸熔點： \_\_\_\_\_ °C
2. 不純的苯甲酸實際重量： \_\_\_\_\_ g
3. 純化後的苯甲酸重量： \_\_\_\_\_ g
4. 回收率： \_\_\_\_\_ %
5. 苯甲酸之理論熔點： \_\_\_\_\_ °C
6. 純化後苯甲酸之實際熔點： \_\_\_\_\_ °C
7. 純化後苯甲酸之外觀描述： \_\_\_\_\_

#### 問題回覆

1. 請比較苯甲酸純化前後的熔點與理論值有何差異，原因為何？
2. 在過濾熱溶液時為何使用重力過濾而不使用抽氣過濾？
3. 在晶體形成之過程中，為何須讓溶液靜置慢慢冷卻？