

利用形成有色錯離子簡易篩測微量重金屬

高中組化學科第三名

省立沙鹿高級工業職業學校

作者：李勇昇、張維真、林津梓、林佳村

指導教師：林月霞、吉道明

一、研究動機

當自然水或動、植物飼育栽培環境受重金屬污染時，水或食物原料將含有過量的重金屬，重金屬再經食物鏈進入人體，若攝取過量將造成重金屬之累積而危害人體健康。

基於確保食的安全及分析的簡便、實用性，我們選擇探討先將含微量重金屬離子的溶液添加最適當的配基，使形成具較深顏色的重金屬錯離子溶液，再利用價廉且方便的SP-20分光儀簡易偵測之，以取代設備昂貴且使用並不普遍的原子吸收光譜儀。

二、研究目的

- (一)探討選擇銅、鉻、亞鈷、亞鎳及鐵等金屬離子形成深色錯離子之最適當配基。
- (二)利用SP-20分光儀分別篩測多種低標準濃度及成份的各種重金屬錯離子水溶液的吸光度。
- (三)應用SP-20分光儀簡易篩測已受銅離子污染之牡蠣的含銅量，以驗證利用SP-20分光儀偵測微量重金屬離子濃度的實用性。

三、研究設備

(一)藥品

硫酸銅、濃硝酸、過氯酸、硝酸鉻、氨水、醋酸、硝酸亞鈷、硝酸亞鎳、硫酸鐵、硫氰化鉀。

(二)器材

原子吸收光譜儀、SP-20分光儀、帶殼活牡蠣、刻度吸量管、空氣幫浦、圓底燒瓶、精密電稱、塑膠軟管、安全吸球、加熱器、稱量紙、冷凝管、稱量瓶、錐形瓶、滴管、烘箱、量筒、燒杯、量瓶、海水。

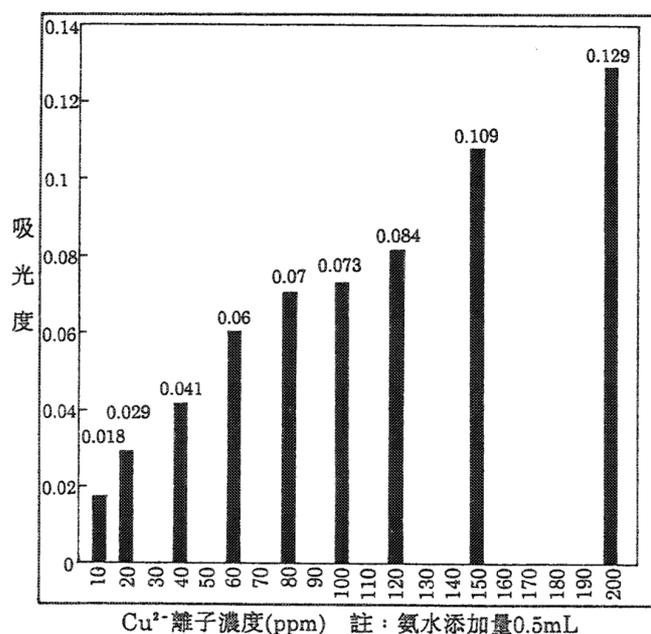
四、研究過程

- (一)由參考資料及測試擇定與銅、鉻、亞鈷、亞鎳及鐵離子形成較深色錯離子之最適當配基。
- (二)配製各種濃度之上述各種錯離子水溶液，並將各類試液分別選取最適當波長，再以SP-20分光儀偵測其吸收度。
- (三)配製800ppm及400ppm之硫酸銅海水溶液各20升，養殖牡蠣48小時後，再進行消化分析。

五、研究結果

- (一)銅、鉻、亞鈷、亞鎳及鐵等離子之選擇配基及其所形成錯離子的顏色：
(表一)

離子種類	配基種類	錯離子化學式	錯離子顏色
Cu^{2+}	NH_3	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	淺深藍
Cr^{3+}	NH_3	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	淺深藍綠
Co^{2+}	NH_3	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	粉紅
Ni^{2+}	NH_3	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	淺青紫
Fe^{3+}	SCN^-	FeSCN^{2+}	血紅

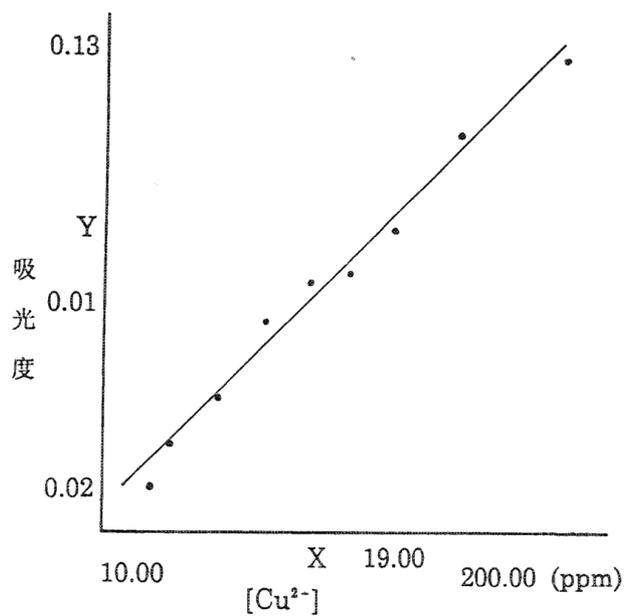


圖一

(二)以SP-20分析各標準濃度之銅離子溶液經加氨水處理後的吸收度，結果如下：

(表二)

氨水添加量 (mL) \ [Cu ²⁺] (ppm) 吸收度	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
10	0.002	0.010	0.010	0.012	0.015	0.017	0.018	0.019	0.019	0.019	0.019	0.020
20	0.002	0.022	0.022	0.024	0.024	0.029	0.029	0.029	0.030	0.032	0.032	0.032
40	0.006	0.031	0.039	0.040	0.040	0.040	0.041	0.043	0.044	0.044	0.045	0.049
60	0.006	0.050	0.055	0.056	0.058	0.059	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060
80	0.007	0.055	0.055	0.064	0.070	0.070	0.070	0.069	0.070	0.070	0.070	0.070
100	0.008	0.058	0.061	0.065	0.071	0.072	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073
120	0.008	0.058	0.072	0.080	0.083	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084
150	0.008	0.074	0.078	0.086	0.087	0.092	0.109	0.112	0.113	0.113	0.113	0.113
200	0.008	0.083	0.096	0.097	0.097	0.104	0.129	0.129	0.129	0.129	0.129	0.129



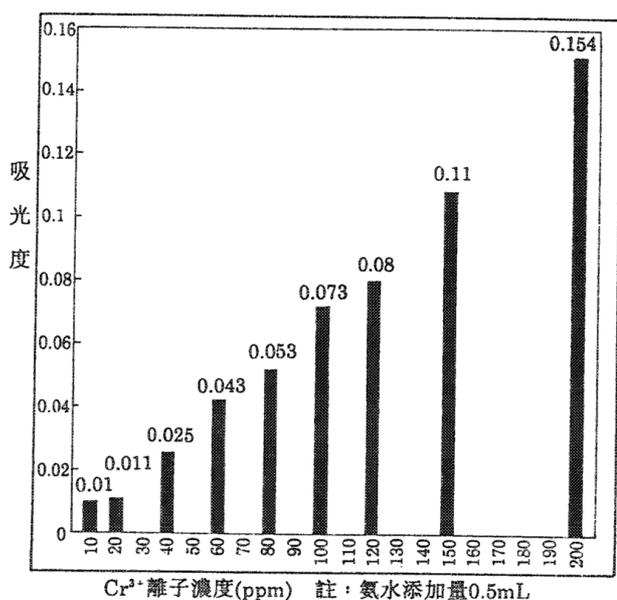
氨水添加5.0mℓ Cu²⁺離子吸光度檢量線

圖二

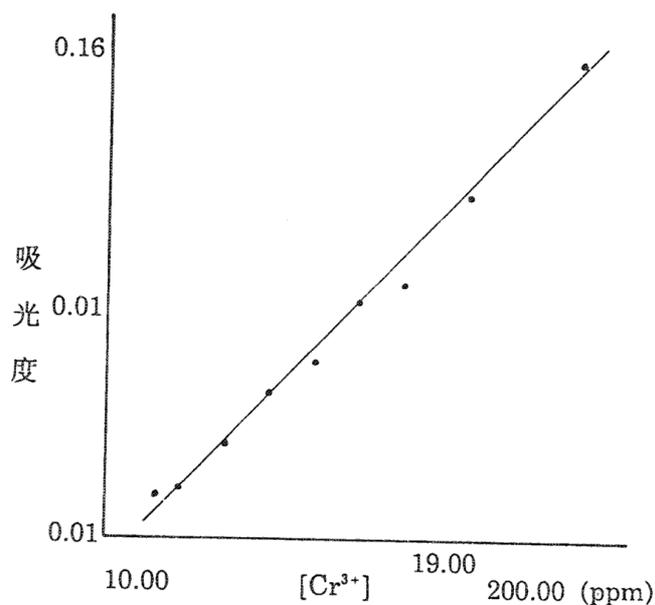
以SP-20分析各標準濃度之鉻離子溶液經加氨水處理後的吸收度，結果如下

(表三)

氨水添加量 (ml) / [Cr ³⁺] (ppm) \ 吸收度	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
10	0.005	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.011
20	0.005	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
40	0.009	0.022	0.022	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
60	0.008	0.034	0.036	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043
80	0.011	0.049	0.051	0.052	0.052	0.053	0.053	0.052	0.053	0.053	0.053	0.053
100	0.011	0.065	0.071	0.072	0.074	0.074	0.073	0.074	0.074	0.073	0.074	0.074
120	0.002	0.078	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.000	0.082
150	0.022	0.080	0.105	0.106	0.107	0.108	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.120
200	0.030	0.080	0.142	0.150	0.154	0.154	0.154	0.156	0.156	0.156	0.156	0.159



圖三

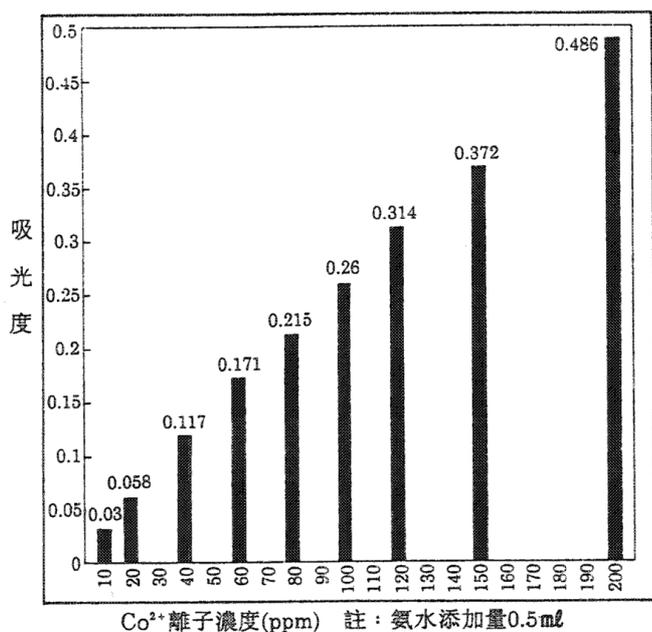


圖四

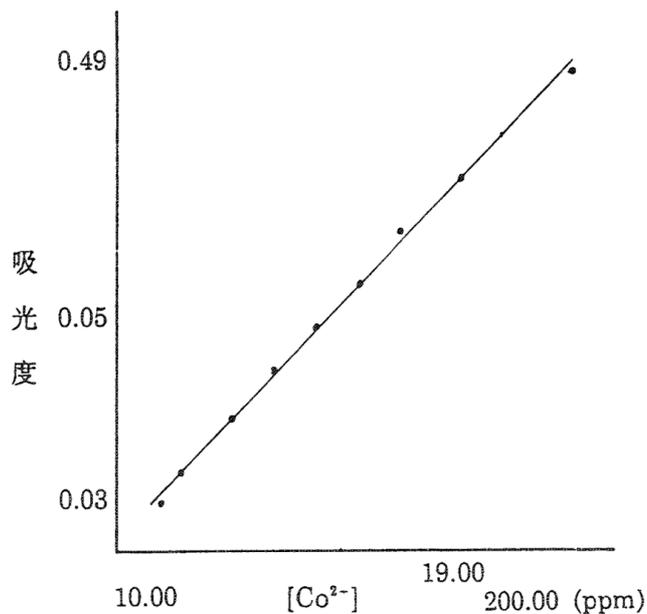
以SP-20分析各標準濃度之亞鈷離子溶液經加氨水處理後的吸收度，結果如下：

(表四)

[Co ²⁺] (ppm)	氨水添加量 (mL)												
	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	
10	0.015	0.025	0.023	0.027	0.028	0.030	0.030	0.030	0.032	0.032	0.033	0.032	
20	0.015	0.028	0.040	0.050	0.057	0.058	0.058	0.058	0.058	0.058	0.060	0.060	
40	0.018	0.058	0.093	0.110	0.114	0.117	0.117	0.118	0.119	0.119	0.119	0.120	
60	0.019	0.077	0.088	0.152	0.170	0.170	0.171	0.172	0.171	0.171	0.173	0.173	
80	0.019	0.083	0.095	0.209	0.212	0.214	0.215	0.216	0.215	0.220	0.222	0.222	
100	0.043	0.091	0.130	0.251	0.256	0.259	0.260	0.261	0.264	0.264	0.264	0.264	
120	0.043	0.093	0.133	0.255	0.255	0.314	0.314	0.316	0.316	0.316	0.316	0.316	
150	0.047	0.102	0.206	0.263	0.289	0.365	0.372	0.371	0.731	0.373	0.373	0.373	
200	0.047	0.142	0.258	0.361	0.473	0.486	0.486	0.483	0.493	0.493	0.493	0.492	



圖五

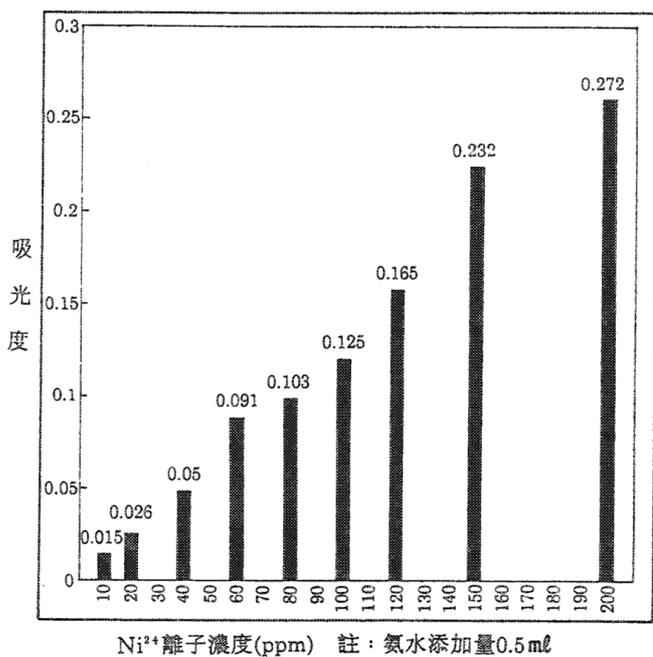


圖六

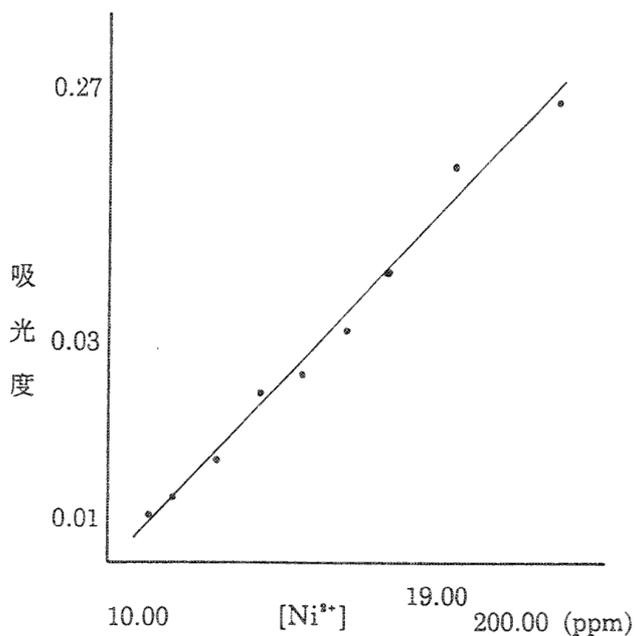
以SP-20分析各標準濃度之亞鎳離子溶液經加氨水處理後的吸收度，結果如下：

(表五)

[Ni ²⁺] (ppm)	氨水添加量 (ml)												
	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	
10	0.003	0.007	0.009	0.013	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	
20	0.003	0.013	0.018	0.024	0.025	0.025	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	
40	0.005	0.036	0.046	0.046	0.046	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	
60	0.006	0.055	0.084	0.089	0.089	0.089	0.091	0.091	0.092	0.092	0.092	0.093	
80	0.008	0.072	0.104	0.104	0.103	0.103	0.103	0.103	0.108	0.108	0.108	0.108	
100	0.009	0.116	0.121	0.122	0.122	0.125	0.125	0.128	0.132	0.132	0.132	0.132	
120	0.012	0.115	0.128	0.165	0.165	0.163	0.165	0.165	0.166	0.165	0.165	0.165	
150	0.013	0.123	0.166	0.232	0.233	0.222	0.232	0.232	0.235	0.236	0.235	0.235	
200	0.013	0.127	0.264	0.264	0.266	0.272	0.272	0.270	0.272	0.271	0.272	0.272	



圖七



圖八

(三) 牡蠣經由不同濃度之硫酸銅海水溶液飼養後消化之，以原子吸收光譜儀分析其含銅量，結果如下：

(表七)

硫酸銅海水溶液之濃度	牡蠣含銅濃度
海水空白試驗	18ppm
400ppm	74ppm
800ppm	89ppm

文. (1) 經飼養之牡蠣以添加適量食鹽及醋酸水溶液煮熟後，再以原子吸收光譜儀分析其含銅量，結果如下：

(表八)

飼養之硫酸銅海水溶液濃度	牡蠣殘存之含銅濃度
400ppm	12ppm
800ppm	16ppm

(2) 浸泡過硫酸銅海水溶液濃度為400ppm和800ppm的牡蠣，經加適量鹽和醋煮熟後，其留下的水溶液加入0.5毫升的氨水，並以SP-20分光儀偵測其吸收度，分別為0.058和0.062，由表二得知其相對應含銅離子的濃度為62ppm和74ppm。並曾以AA直接分析測得其含銅離子濃度為63ppm和74ppm。由此可得知以簡易SP-20方式對銅離子偵測可達到很高的準確度。

ㄐ. (1) 經飼養之牡蠣以自來水煮熟後，經消化再以原子吸收光譜儀分析其含銅量，結果如下：

(表九)

飼養之硫酸銅海水溶液之濃度	牡蠣殘存之含銅濃度
400ppm	32ppm
800ppm	38ppm

(2) 浸泡過硫酸銅海水溶液濃度為400ppm和800ppm的牡蠣，經直接煮熟後，其留下的水溶液加入0.5毫升的氨水，以SP-20分光儀偵測其吸收

度，分別為0.058和0.062，由表二得知其相對應含銅離子的濃度為40和50ppm，並以AA直接分析其銅離子濃度為42ppm和50ppm，兩者幾乎一樣。

六、討 論

- 1.經試驗，選擇以氨分子為銅、鉻、亞鈷及亞鎳離子之配基，鐵離子則以硫氰離子為配基較佳。
- 2.含不同低濃度的銅離子溶液，不加氨水時，利用SP-20分光儀偵測其吸光度大小不容易區別，但氨水加入0.2ml以上時（如表二），由於氨容易與銅離子形成深藍色的銅氨錯離子，且其顏色隨濃度增加而加深，因此可利用SP-20分光儀偵測微量不同濃度之銅離子溶液。
- 3.分析含鉻離子溶液，利用SP-20分光儀測試時，氨水的添加量，對吸收度的影響，結果如表三。於不加氨水時，利用SP-20分光儀濃度大小不容易區別。但只要加入0.05ml氨水，當鉻離子濃度大於40ppm以上時，隨濃度的增加，吸收度即產生明顯的變化；但於40ppm以下，則不管氨水的添加量多少，均無法用以區別其濃度，因此利用SP-20分光儀分析鉻離子濃度時，不能用以偵測40ppm以下者，但濃度高於40ppm時，加入適量氨水，SP-20分光儀即為鉻離子良好之偵測器。
- 4.亞鈷及亞鎳離子於低濃度時近無色，但加入適量氨水後，分別生成略明顯之粉紅色 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 及青紫色 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 離子，即可利用SP-20分光儀精確測得其濃度。
- 5.鐵離子於低濃度時近無色，但加入適量硫氰化鉀溶液後，即生成明顯的血紅色 FeSCN^{2+} 離子，利用SP-20分光儀可精確測得濃度大於20ppm者。
- 6.牡蠣置於添加400或800ppm硫酸銅海水中飼養兩天，取出經消化並利用原子吸收光譜分析其含銅量，分別為74ppm和89ppm（如表七），顯示牡蠣吸收銅離子的量隨所處環境濃度的增加而增多。
- 7.若以含食鹽和醋酸的水溶液烹煮受污染的牡蠣，再以原子吸收光譜儀偵測其含銅量，則由原來的74ppm和89ppm分別減為12ppm和16ppm（如表八）。因為牡蠣的主要成份為蛋白質，而蛋白質的成份乃胺基酸，故其吸附海水中的銅離子，乃因胺基酸的氮可提供未共用電子對而與銅離子形成配位共價鍵結之故，而當牡蠣置於添加醋酸及食鹽的水溶液時，醋酸解離出的氫離子亦可與胺基酸的氮結合而取代牡蠣吸附銅離子，又來自食鹽的氯離子也可以當銅離子的配基，因而破壞牡蠣與銅離子之結合，而使其銅含量減少。

8. 煮熟牡蠣留下的水溶液直接以SP-20分光儀偵測或加入不同量氨水，所得結果（如表九）。煮熟牡蠣後之水溶液，其吸收度大小並不因加入氨水而有明顯的變化，乃因牡蠣中的蛋白質與銅離子結合（顏色同 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ），經水煮沸以後，即隨著銅離子溶解於水。由此也可證明牡蠣受銅離子污染嚴重時，由外觀成藍綠色時即可得知；且利用SP-20分析含銅量時，烹煮牡蠣留下的水溶液即可不經加氨水直接分析之。
9. 依據表九數據，繪出曲線可得到浸泡於400ppm及800ppm水溶液中的牡蠣，其煮沸後水溶液銅離子含量分別為62和72ppm，此與直接利用原子吸收光譜儀偵測所得63和74ppm非常吻合。由此證明的確可利用簡易的SP-20分光儀篩測牡蠣的銅離子污染量。
10. 若已受污染的牡蠣以自來水煮沸，經消化再以原子吸收光譜儀分析其含銅量，結果（如表十），牡蠣殘存的銅離子含量為32ppm和38ppm，雖減少許多，但效果不如添加適量醋酸和食鹽之水溶液煮沸。因此，基於能夠安全食用牡蠣，烹調牡蠣時，不妨選擇添加適量食鹽和食醋水煮之。
11. 同樣將煮熟牡蠣留下的自來水水溶液加氨水測其含銅量，（如表十一）所示，其吸收度亦不因氨水的加入而有顯著的變化，顯示牡蠣中的部分蛋白質於煮沸時，的確隨所含銅離子一起溶出，且顏色與銅氨錯離子相似，同為深藍色，故分析時可不需要另加氨水。

七、討 論

1. 由本實驗得知，利用SP-20分光儀檢測含銅離子水溶液時，若加入氨水，甚至只加入0.05ml的氨水即可使其吸收度較不加氨水增加5~10倍。因此對於微量的此等離子水溶液，可選擇加入適量的氨水，再利用簡易的SP-20分光儀篩檢即可，而不需要使用昂貴且不普遍的原子吸收光譜儀分析之。
2. 利用SP-20分析鉻離子標準溶液，於加入氨水後，其靈敏度比銅離子的分析效果更好，且濃度大於40ppm時，吸收度與濃度更具明顯的正比關係。
3. 由表四、五可利用SP-20分光儀分析微量亞鈷及亞鎳離子只須添加適量氨水其靈敏度亦極高，且濃度小至10ppm仍可精確測得。
4. 由表六可知利用SP-20分光儀分析微量鐵離子，只需添加適量硫氰化鉀即可精確測得濃度20ppm以上之含鐵離子溶液。
5. 由本實驗結果顯示牡蠣吸收銅離子隨環境污染量的增加而增加。而使用添加適量食鹽和醋酸的混合水溶液烹煮之，則可大量減少牡蠣中銅離子的含量。
6. 利用SP-20分光儀檢測已煮熟過受污染牡蠣的水溶液，其銅離子的含量不

論是以自來水或含食鹽和醋酸的水溶液為烹煮溶液，所得銅離子的濃度均與使用原子吸收光譜儀測試結果吻合，此表示利用SP-20分光儀分析加入氨水的樣品，對銅離子濃度的測定，可以達到很好的準確度，且利用氨水的加入，可增加SP-20分光儀對於低銅離子濃度測定的準確度。但若為烹煮牡蠣留下的水溶液，則可更方便的不經加氨水直接分析之。

- 7.由本實驗結果得知，簡易的SP-20分光儀可用以偵測含微量重金屬離子的自然水，只要該離子能夠與適當的配位基形成具較深色度顏色者即可。例如加入適量氨水，可偵測微量的銅、鎘、亞鉛及亞錳離子，加入硫氰化鉀則可偵測微量鐵離子濃度，因其錯離子均具顏色。

八、參考資料

- 1.行政院衛生署72.8.23衛署食字第436953號公告，食品重金屬檢驗法銅之檢驗。
- 2.鄭森雄、許順堯、王果行，1979，臺灣牡蠣與文蛤之化學組成，Bull. Inst. Zool. Academia Sinica 18(1)：10
- 3.蔡佳芬、潘志寬、鄭秋真、周薰修，臺灣地區養殖類重金屬含量之調查，藥物食品檢驗調查研究年報，8：196-208，1990。
- 4.徐人英，毒物化學，P.153-168。
- 5.原子吸收光譜儀簡介，洽太公司出版。
- 6.邱承美著，儀器分析原理，科文出版社，1974，P.162-180。
- 7.鄭華生著，無機半微量分析，歐亞書局。
- 8.楊慶成編譯，儀器分析，眾光文化公司，1991，P.160-181。
- 9.葉基光著，工業污染之成因與防治，徐氏基金會出版，1990，P.105-116。
- 10.許薊編著，化工儀器實習，下冊，鄭文書局。
- 11.周澤川著，化工儀器，工器，東大書局。
- 12.王澄霞、陳朝棟編著，基礎化學，I、II、III冊，東大書局。

評語

本件作品利用光譜方法探討選擇一些常見重金屬離子污染物形成錯離子之適當的位基，並以可見光譜法及原子吸收光譜法測定這些重金屬離子的含量，同時也對受銅離子污染的牡蠣之含銅量加以測定。本件作品所採用之方法正確並兼具對化學原理及實用性的探討，是件好的作品。