

# 2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 200018

參展科別 環境工程

作品名稱 以高選擇性磷酸錯合物作為螢光感測器檢測水  
樣重金屬離子( $Zn^{2+}$ 和  $Cd^{2+}$ )

得獎獎項

就讀學校 臺北市私立復興實驗高級中學

指導教師 馬瑪宣、宋蕙伶

作者姓名 黃伯頓、石學曦

關鍵詞 螢光感測(fluorescence detect)、  
金屬離子(metal ion)、  
配位錯合物(coordination complex)

## 作者簡介



左:

因為家人從小就常常帶我參加各種動手做科學實驗的營隊，我從小就對科學以及實驗充滿興趣。上了國中後，我發現我特別喜歡化學，因此我平時有空就會翻翻化學的雜誌、科普網站等等，希望精進自己的化學能力。除此了學習新知識之外我也喜歡游泳、衝浪、拉小提琴等，讓我能夠適時放鬆自己。

右:

I' m a tenth-grade student. When I was little, I have been interested in various phenomena around my life. I perform well and find my own way to study through my learning.

After entering junior high school, I participated in many competitions such as science fairs and experimental design competitions. In addition, I have also been admitted to the biology program of Academia Sinica. I want to develop more experimental projects in the future.

For my other interests, I like all kinds of sports, such as volleyball, basketball and so on. For the rest of the time, I also like to watch videos about science, such as introducing various interesting experiments or discussing various reasons about the nature phenomena.

This can enrich my vision and also achieve the effect of entertainment.

## 摘要

本研究以三膦酸酯配體、2-(2-吡啶)-苯并咪唑和  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ ，合成  $[\text{Cu}_2(\text{H}_6\text{tpmm})_2(\text{Hpybim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $[\text{Cd}_2(\text{H}_6\text{tpmm})_2(\text{Hpybim})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  兩種膦酸錯合物，分別稱之為 Cu-Complex 和 Cd-Complex，錯合物與重金屬結合後會產生螢光，藉此可量測是否水樣中含有重金屬離子。實驗結果發現，Cu-Complex 會和  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  離子結合並產生明顯的螢光反應，Cd-Complex 則會和  $\text{Zn}^{2+}$  離子結合產生明顯的螢光反應，且能偵測到極微量的水中重金屬  $\text{Zn}^{2+}$  達 0.0086ppm，遠低於環保署的排放標準 5ppm。經由測定工廠的流放廢水能確定將此錯合物運用在現實生活中的可行性。此外，我們合成的 Cu/Cd-Complex 提供一另類化合物檢驗水樣重金屬的方法，有別於用傳統昂貴精密儀器檢驗法，有運用於檢測生活中水質特定重金屬的潛力。

## Abstract

This research used  $\text{H}_6\text{tpmm} = 2, 4, 6$ -tris(phosphorylmethylene), 2-(2-pyridyl)benzimidazole (Hpybim),  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ , and  $\text{CuCl}_2$  to synthesize two kinds of phosphonic complex,  $[\text{Cu}_2(\text{H}_6\text{tpmm})_2(\text{Hpybim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Cd}_2(\text{H}_6\text{tpmm})_2(\text{Hpybim})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . our research. The complexes combine with heavy metals will generate fluorescence, which can be used to measure whether the water samples contain heavy metal ions. The experimental results show that Cu-Complex will combine with  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions and produce obvious fluorescent reaction, Cd-Complex will combine with  $\text{Zn}^{2+}$  ions to produce obvious fluorescent reaction, and can detect extremely small amount of heavy metal  $\text{Zn}^{2+}$  in water low to 0.0086ppm, far lower than the EPA emission standard of 5ppm. The feasibility of using this complex in real life can be determined by measuring the wastewater of the factory. In addition, our synthesized Cu/Cd-Complex provides an alternative method for the detection of heavy metals in water samples, which is different from the traditional expensive precision instrument testing methods, have the potential to be used to detect specific heavy metals in water quality in daily life.

# 壹、前言

## 一、研究動機

最近化學課程有學習到有關「配位化合物」，也就是錯合物，相關的知識。而 先前也曾在電視或網路上聽聞重金屬中毒案例，例如砷含量過高引起的烏腳 病、汞中毒引起的水俣病、鎘中毒引起的痛痛病等…，這些水中的重金屬短 時間內並不會引起什麼明顯的症狀，但長期累積下來會對人體造成非常嚴重且 不可回復的傷害。因此我們希望能透過自己合成錯合物，來探究究竟它是否能 有效運用於測量水中的重金屬，來減少人們生病的機會。另外，我們也有看到 許多相關的新聞，像是科學園區，有時在生產時經過的切割、清洗的過程中， 常常使用到「水」，那麼使用完的廢水，處理也是一門重要的課題，其中當然 也會包括「重金屬」汙水，而當中的重金屬會造成人類的疾病，甚至死亡。而 我們想試著自己配出化合物，來測量水中的重金屬濃度，甚至種類。而我們這次測量的重金屬著重在  $Cd^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  離子。

表 1. 重金屬汙染[8]

名稱	來源	對人體的影響
鎘(Cd)	工業排放廢水	痛痛病、軟骨症
鋅(Zn)	電池製造、電鍍業、橡膠業	呼吸窘迫症、急性腎衰竭
砷(As)	地下水、有害廢物處理場	烏腳病、肝腎病變、膀胱病變、動脈硬化等
汞(Hg)	化學及玻璃工業、顏料、魚類...	中樞神經系統受損、腎臟病變、頭痛等
鎳(Ni)	加工廠、工業排放廢水、焚化爐廢氣	過敏性鼻炎、結膜炎、氣喘、暈眩、疲勞
銻(Sb)	寶特瓶、汽車內防火塗料	頭痛、頭暈
鉛(Pb)	油漆、自來水、電池、化妝品	心血管疾病、痛風、腦中風、貧血

## 二、研究背景

### (一)重金屬定義

重金屬的定義是密度大於 5 g/cm<sup>3</sup> 的金屬。許多重金屬元素在眾多領域都有所應用，例如工業方面的製造汽車、中藥材等。重金屬元素對於生物也是不可或缺的，例如氧氣運輸、輔因子、葡萄糖利用等均需要重金屬元素參與。不同種類重金屬也會對生物造成毒性，例如工業活動所導致的重金屬元素泄漏造成了包括水俣病事件等疾病。

[11]

### (二)重金屬汙染

為重金屬元素或其化合物所造成的環境汙染。重金屬可以各種化學狀態或化學形態存在，容易殘留、移動在不同環境中，且不會消失，因此會對生態造成危害。重金屬汙染有自然因素如風化作用和火山爆發等，不過大部分的重金屬汙染是人為因素造成的例如：採礦、工業廢水排放等。有些重金屬如錳、銅、鋅等是生命活動所需要的微量元素，如果濃度過高則會造成毒性。其他重金屬如汞、鉛、鎘、砷等則非生命所必需的，這些元素容易累積在生物體內造成疾病。重金屬汙染的危害程度取決於它存在的環境、濃度和化學狀態。[11]

### (三)光激發螢光(Fluorescence excitation)

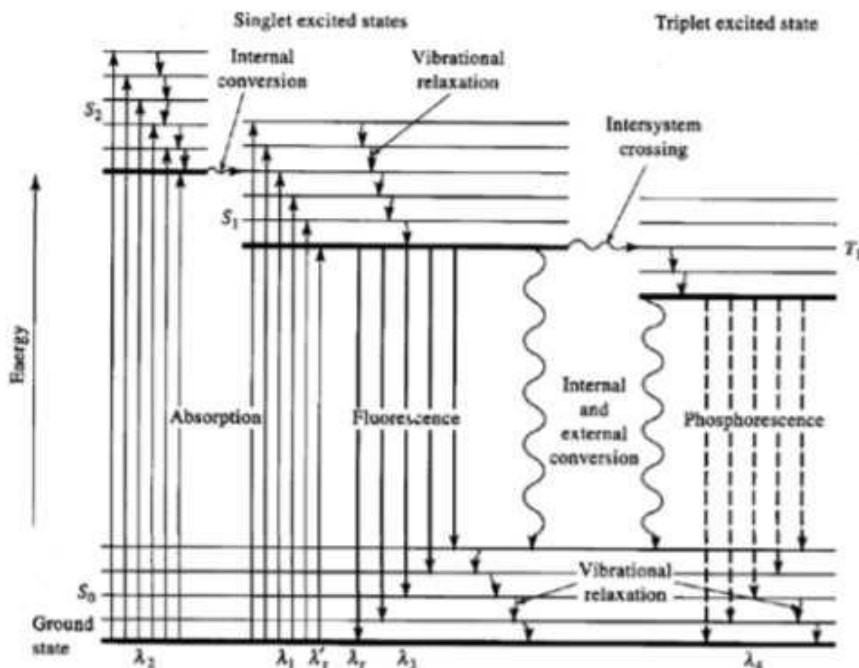


圖 1. 光激發螢光現象能階圖 [4]

### (四)螢光產生能階圖

螢光產生是因為當一具有螢光之分子受到入射光激發時，內部電子由基態(S0, 低能階)躍遷至能量較高之激發態(S1、S2)，於激發態之電子不穩定，故激發態分子會在約 $10^{-8}$ s 後，將所吸收的光能以放光或非放光形式將能量釋出，回復至基態，螢光即是以放光形式釋放能量回到基態。根據包立不相容原理，電子自旋方向上下顛倒，電子躍遷時，若與原自旋方向相反，此激發態稱為「單重激發態」(S1)，若電子躍遷與原自旋方向相同時，此激發態稱為「三重激發態」(T1)。螢光的產生即是由單重激發態回到基態，時間較短，約 $10^{-8}$ - $10^{-6}$ s。而當激發態分子由 S1 經 Intersystem crossing 轉變為 T1，再由 T1 以放光形式釋出能量，回復至基態，此即為「磷光」，由於磷光發生過程經過電子自旋調整，故所費時間較長，約需 $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$ 秒。[14]

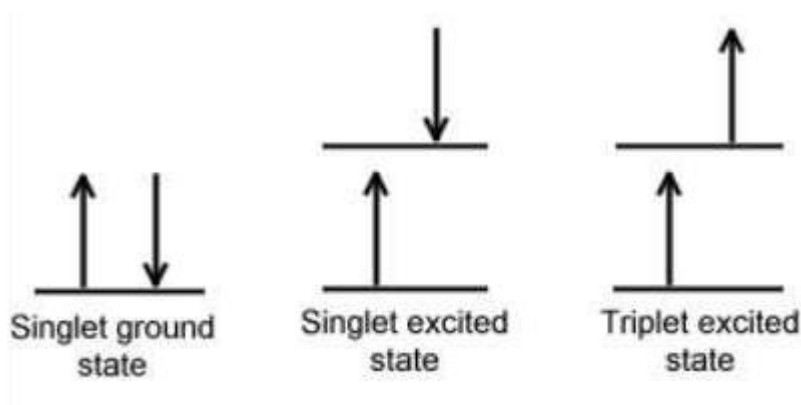


圖 2. 基態、單重激發態、三重激發態之電子自旋方向圖 [13]

### (五) 螢光儀原理

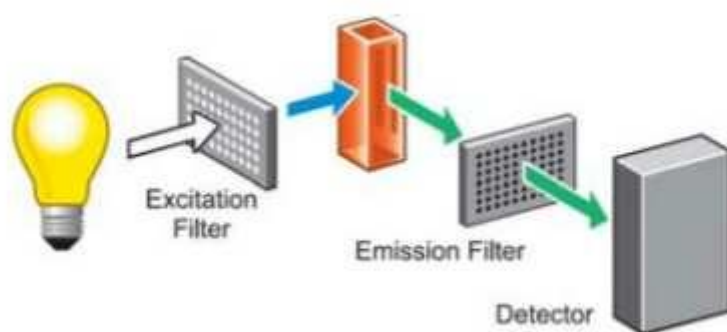


圖 3. 螢光儀原理示意圖 [3]

先讓光經過激發濾光片，照射在石英管上，接著再經過發射濾光片，最後再進行分析。每個溶液都會有特定的激發峰值，經過實驗後我們可以得知，達到特定的激發波

長，才會放出螢光。而藉由 Emission height 來製作檢量線(校正曲線)。激發濾光片(Excitation): 激發濾光片僅允許窄帶波長通過它，在峰值螢光團激發波長附近。發射濾光片(Emission Filter): 發射濾光片的作用是允許來自樣品的所需螢光到達檢測器，同時阻擋不需要的激發光痕跡。與激發濾光片一樣，該濾光片僅允許窄帶波長通過它，在峰值螢光團發射波長附近。[3]

## (六)配位化合物

配位化合物(coordination complex)由中心原子(和圍繞它的分子或離子(稱為配位基/配體)通過配位鍵結合而形成。許多含過渡金屬的化合物，多半是由配位錯合物組成。[15]

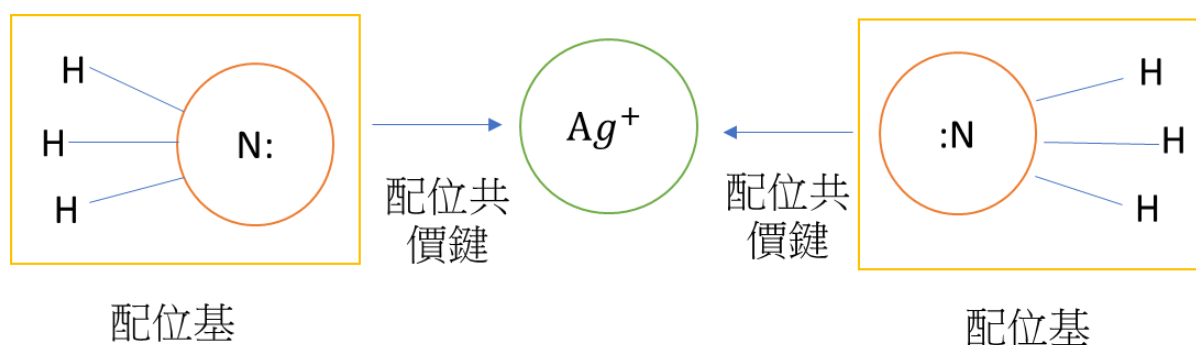


圖 4. 配位錯合物鍵結示意圖

### 1. 配位數

表 2. 不同配位數錯合物相應之立體構型

配位數	構型	3D 構型 [12]	實例
2	直線型		CO <sub>2</sub>
3	平面三角形		SO <sub>3</sub>
4	四面體		CH <sub>4</sub>
	平面正方形		XeF <sub>4</sub>
5	雙三角錐		PCl <sub>5</sub>
	四方錐		IF <sub>5</sub>





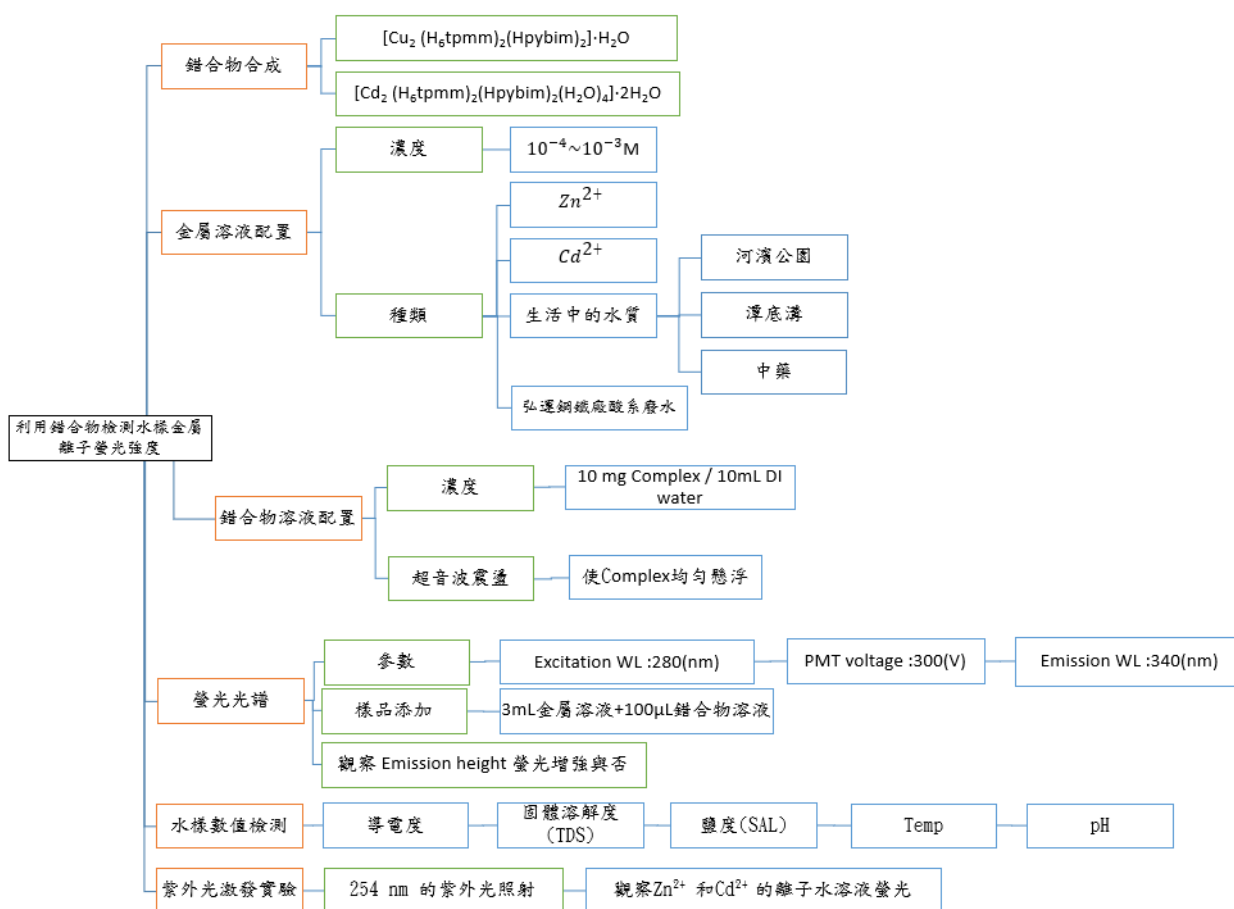
$\text{ZnS}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{S}^{2-}_{(aq)}$ $K_{sp} = [\text{Zn}^{2+}]_x [\text{S}^{2-}]$	$\text{Zn(OH)}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{OH}^-$ $K_{sp} = [\text{Zn}^{2+}]_x [\text{OH}^-]^2$
--	--

(八)重金屬檢測方法[9]

重金屬檢驗方法	重金屬元素
火焰式原子吸收光譜法 (FAAS)	鉛、鎘、錫、銅、銻
石墨爐式原子吸收光譜法 (GFAAS)	砷、鉛、鎘、錫、銅、銻
感應耦合電漿放射光譜法 (ICP-OES)	砷、鉛、鎘、錫、銅、銻、汞
感應耦合電漿質譜法 (ICP-MS)	砷、鉛、鎘、錫、銅、銻、汞
液相層析感應耦合電漿質譜儀 (LC/ICP-MS)	無機砷/甲基汞
氫化式-原子吸收光譜法	砷
冷蒸氣-原子吸收光譜法	汞
原子螢光光譜法	砷、汞
直接進樣汞分析法(DMA)	汞
CVAA 還原法	汞
分光光度計比色法	全

## 貳、研究過程與方法

### 一、實驗流程圖

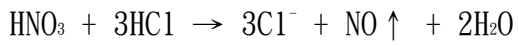


### 二、實驗設備與器材

表 3. 實驗設備與器材

實驗藥品	晶體： $[\text{Cd}_2(\text{H}_6\text{tpmm})_2(\text{Hpybim})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cu}_2(\text{H}_6\text{tpmm})_2(\text{Hpybim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 金屬離子( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ) 河水、潭底溝水、去離子水、弘運鋼鐵放流水
實驗器皿與耗材	微量滴管、滴管、石英管、燒杯、量筒、漏斗、濾紙、秤藥紙、秤藥匙、手套、試鏡紙、*王水、*食人魚液
實驗儀器	螢光光譜儀、電子天平、超音波震盪儀、pH 計、水質檢測器、紫外光發射器

\*王水(硝酸:鹽酸=1:3)



\*食人魚液反應式(濃硫酸:雙氧水=3:1)

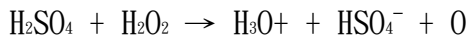


圖 7. 螢光光譜儀



圖 8. 弘運鋼鐵廠 [6]



圖 9. 處理前後放流水

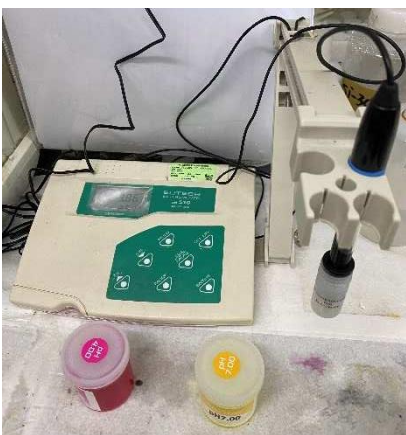


圖 10. pH 計 meter



圖 11. 水質檢測器

## 生活中水樣採集地點



圖 12. 大佳河濱公園 [7]



圖 13. 潭底溝

### 三、研究目的

1. 利用磷酸錯合物 $[\text{Cu}_2(\text{H}_6\text{tpmm})_2(\text{Hpybim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Cd}_2(\text{H}_6\text{tpmm})_2(\text{Hpybim})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 測量重金屬離子螢光。透過螢光儀測量各種重金屬與錯合物反應後的螢光強度製成圖表。
2. 我們拿到未知樣品時，就能對照圖表中的螢光強度，得知水中所含的重金屬種類和濃度，確保水質。
3. 以人的健康為出發，之前有許多常見的疾病，因飲用水中含有重金屬而得，我們希望能藉此減少這些疾病的發生率。

### 四、實驗步驟

#### (一) 兩錯合物對不同金屬離子的選擇性以及具選擇性離子之濃度-螢光增強效應

##### Cu-complex 對不同金屬離子的選擇性

1. 設定螢光儀之激發光波長設為 290 nm, 觀察最高放出之螢光波峰的波長，將 PMT 電壓設為 300 V
2. 配置陽離子水溶液樣本，陽離子分別為  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ，濃度為  $10^{-3}$  M、每種陽離子 5 mL
3. 使用蒸餾水沖洗石英管三次，取 3 mL 陽離子水溶液樣品於石英管中，再加入 100 mm 的 Cu-complex 溶液，並使用滴管攪拌均勻
4. 將石英管壁用試鏡紙擦乾淨後放入石英槽中（使用同一面）並測定螢光，再紀錄放

射光之波峰位置及光強度

5. 重複步驟 3、4 直到所有陽離子種類都測量完畢

Cu-complex 對不同濃度  $Zn^{2+}$  及  $Cd^{2+}$  產生的影響

1. 設定螢光儀之激發光波長設為 290 nm, 觀察最高放出之螢光波峰的波長, 將 PMT 電壓設為 300 V
2. 配置陽離子水溶液樣本, 陽離子分別為  $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ , 離子的濃度皆為  $3.33 \times 10^{-5} M$ 、 $0.000167 M$ 、 $0.00033 M$ 、 $0.0005 M$ 、 $0.00067 M$ 、 $0.00083 M$ 、 $0.001 M$
3. 使用蒸餾水沖洗石英管三次, 取 3 mL 陽離子水溶液樣品 (從低濃度到高濃度) 於石英管中, 再加入 100  $\mu$ m 的 Cu-complex 溶液, 並使用滴管攪拌均勻
4. 將石英管壁用試鏡紙擦乾淨後放入石英槽中 (使用同一面), 並測定螢光, 再紀錄放射光之波峰位置及光強度
5. 重複步驟 3、4 直到所有濃度的陽離子都測量完畢

Cd-complex 對不同金屬離子的選擇性

1. 設定螢光儀之激發光波長設為 280 nm, 觀察最高放出之螢光波峰的波長  
將 PMT 電壓設為 300 V
2. 配置陽離子水溶液樣本, 陽離子分別為  $Ca^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ , 濃度為  $10^{-3} M$ 、每種陽離子 5 mL
3. 使用蒸餾水沖洗石英管三次, 先使用去離子水取 3 mL 陽離子水溶液樣品於石英管中, 再加入 100  $\mu$ m 的 Cu-complex 溶液, 並使用滴管攪拌均勻
4. 將石英管壁用試鏡紙擦乾淨後放入石英槽中 (使用同一面) 並測定螢光, 再紀錄放射光之波峰位置及光強度
5. 重複步驟 3、4 直到所有陽離子種類都測量完到所畢

Cd-complex 對不同濃度  $Zn^{2+}$  產生的影響

1. 設定螢光儀之激發光波長設為 280 nm, 觀察最高放出之螢光波峰的波長

將 PMT 電壓設為 300 V

2. 配置陽離子水溶液樣本，陽離子分別為  $Zn^{2+}$ ，離子的濃度皆為 0.0000167M、0.000033M、0.00005M、0.000067M、0.0000833M、0.00013M、0.000033M、0.000167M、0.00033M、0.0005M、0.000667M、0.000833M、0.001 M
3. 使用蒸餾水沖洗石英管三次，取 3 mL 陽離子水溶液樣品（從低濃度到高濃度）於石英管中，再加入 100 mm 的 Cd-complex 溶液，並使用滴管攪拌均勻
4. 將石英管壁用試鏡紙擦乾淨後放入石英槽中（使用同一面），並測定螢光，再紀錄放射光之波峰位置及光強度
5. 重複步驟 3、4 直到所有濃度陽離子都測量完畢

## (二)生活中的水質檢測 — 河濱公園、中藥、潭底溝

1. 設定螢光儀之激發光波長設為 280 nm, 觀察最高放出之螢光波峰的波長將 PMT 電壓設為 300V
2. 將河濱公園、潭底溝的水樣過濾，中藥以 1g 中藥/10ml 水的比例配置成水樣



圖 14. 過濾水樣 圖 15. 過濾後河水水樣 圖 16. 過濾後潭底溝水 圖 17. 中藥水樣

3. 使用蒸餾水沖洗石英管三次，取 3 mL 水樣於石英管中，再加入 100 mm 的 Cd/Cu-complex 溶液，並使用滴管攪拌均勻
4. 將石英管壁用試鏡紙擦乾淨後放入石英槽中（使用同一面），並測定螢光，再紀錄放射光之波峰位置及光強度
5. 重複步驟 3、4 直到所有樣本都測量完畢

## (二)生活中的水質檢測 — 弘運鋼鐵水樣

數值測量：

1. 將 pH 計/水質檢測器探針放入校正液中校正

2. 校正完成後用蒸餾水沖洗探針
3. 將探針放入放流水，靜置直到螢幕數值不再改變，紀錄數據
4. 用蒸餾水沖洗
5. 將探針改為放入酸系廢水，靜置直到螢幕數值不再改變，紀錄數據

螢光測量：

1. 設定螢光儀之激發光波長設為 280 nm, 觀察最高放出之螢光波峰的波長將 PMT 電壓設為 300V
2. 將處理前的廢水經過過濾後稀釋為 100 倍、1000 倍
3. 使用蒸餾水沖洗石英管三次，取 3 mL 水樣於石英管中，再加入 100 mm 的 Cd/Cu-complex 溶液，並使用滴管攪拌均勻
4. 將石英管壁用試鏡紙擦乾淨後放入石英槽中（使用同一面），並測定螢光，再紀錄放射光之波峰位置及光強度
5. 重複步驟 3、4 直到所有樣本都測量完畢

### (三) 紫外光激發實驗

1. 配置濃度為 0.001 的  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的離子水溶液
2. 將 100 mm 的 Cd-complex 加入  $Zn^{2+}$  離子水溶液，並搖晃均勻
3. 放在波長為 254 nm 的紫外光前照射，觀察螢光
4. 將 100 mm 的 Cu-complex 分別加入  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的離子水溶液，並搖晃均勻
5. 放在波長為 254 nm 的紫外光前照射，觀察螢光

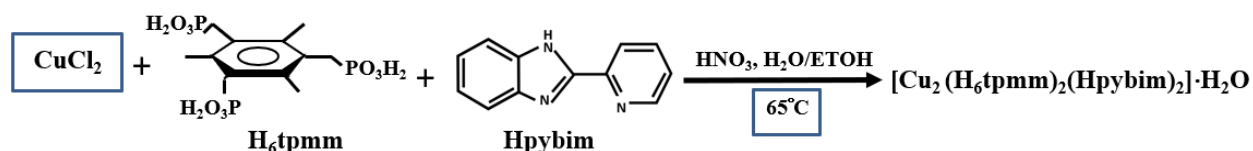


## 參、研究結果與討論

### 一、晶體合成

目的：合成重金屬離子檢測器 (HMD Heavy Metal Detector)

#### (一) Cu complex 合成 [1]

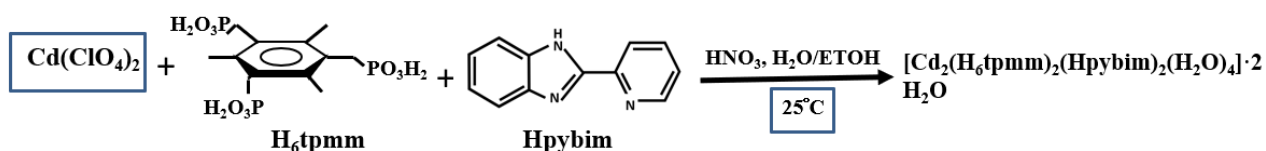


1. 先配置  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  水溶液(各 2.5mL)，加入 10mg(0.025mmol) $\text{H}_6\text{tpmm}$  和 9.8mg(0.050mmol) $\text{Hpybim}$  和  $\text{HNO}_3$ (1M, 0.2mL)。
2. 此溶液一樣至於試管底層。接著再配置  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  水溶液(各 0.5mL)，加入  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  (31.1 mg, 0.10 mmol)。
3. 把此溶液加入試管上層，在  $65^\circ\text{C}$  下能在約 12 小時候產生結晶。



圖 18. Cu-Complex 水溶液 (呈現微綠色)

#### (二) Cd complex 合成 [2]



1. 配置  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  水溶液(各 2.5mL)，加入 10mg(0.025mmol) $\text{H}_6\text{tpmm}$  和 9.8mg(0.050mmol) $\text{Hpybim}$  和  $\text{HNO}_3$ (1M, 0.2mL)。
2. 先把此水溶液加入試管底層。接著再配置  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  水溶液(各 0.5mL)，加入  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (17.0 mg, 0.1 mmol)。

- 把此水溶液加入試管上層，盡量不搖晃且在 25°C，約一周後晶體會附著在管壁上。



圖 19. Cd-Complex 水溶液 (呈現白色)

## 二、晶體結構探討

目的：了解晶體結構及其鍵結狀況

### (一) Cu complex 晶體結構

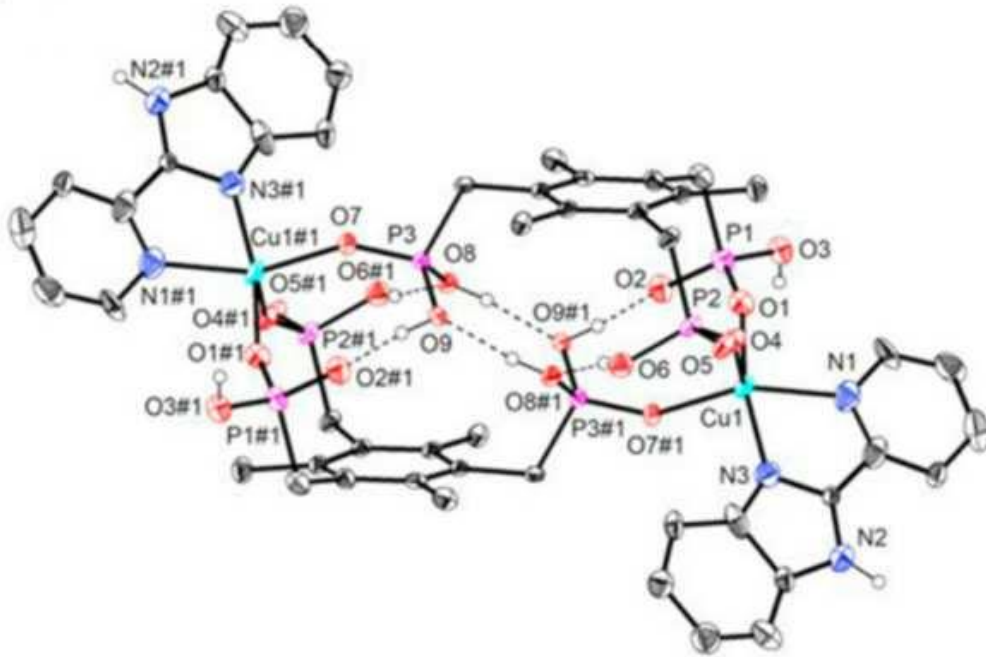


圖 20. 晶體  $[Cu_2(H_6tpmm)_2(Hpybim)_2] \cdot H_2O$  結構圖 [1]

- 配位的孤對電子能夠進入中心金屬原子的空軌域形成共價鍵
- Hpybim 的兩個 N 接在同一個 Cu 上，故 Hpybim 為雙牙基
- H<sub>6</sub>tpmm 一邊是用一個 H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> 上沒有接 H 的 O 跟 Cu 鍵結，另一邊是用兩個 H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> 上的沒有接 H 的 O 跟另一個 Cu 鍵結，因此 H<sub>6</sub>tpmm 為三牙基
- 左邊的 Cu 跟 Hpybim 形成兩個共價鍵、上面的 H<sub>6</sub>tpmm 與其形成一個、下面的

H<sub>6</sub>tpmm 則形成兩個，故為 Cu 為 5 配位

## (二) Cd complex 晶體結構

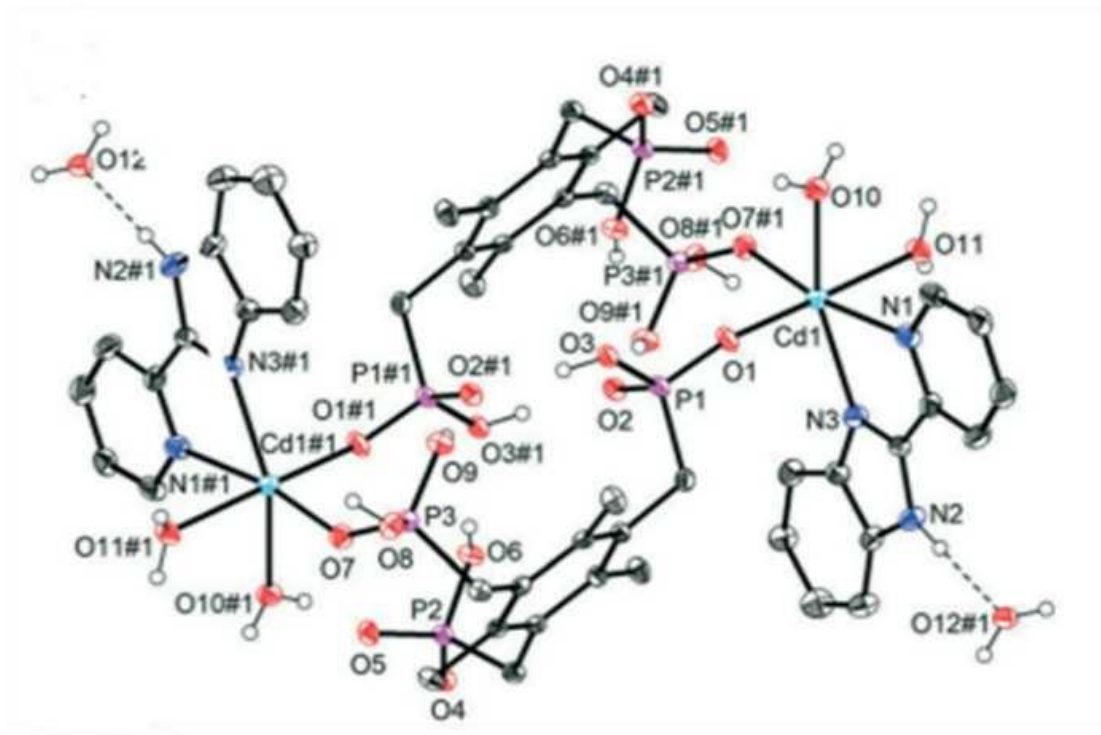


圖 21. 晶體  $[Cd_2 (H_6tpmm)_2(Hpybim)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  結構圖 [2]

1. 配位的孤對電子能夠進入中心金屬原子的空軌域形成共價鍵
2. Hpybim 的兩個 N 接在同一個 Cd 上，故 Hpybim 為雙牙基
3. H<sub>6</sub>tpmm 一邊是用 一個 H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> 上沒有 H 的 O 跟 Cd 鍵結，另一邊是用兩個 H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> 上沒有 H 的 O 跟另一個 Cd 鍵結，因此 H<sub>6</sub>tpmm 為雙牙基
4. Cd 接的兩個 H<sub>2</sub>O 皆為單牙基
5. 左邊的 Cd 與兩個 H<sub>2</sub>O 分別形成一個鍵結、Hpybim 與形成兩個、與上下的 H<sub>6</sub>tpmm 個形成一個，故 Cd 為 6 配位

## 三、重金屬螢光感測器 Heavy Metal Detector Cu / Cd -complex

### (一)Cu-complex 對不同金屬離子的選擇性

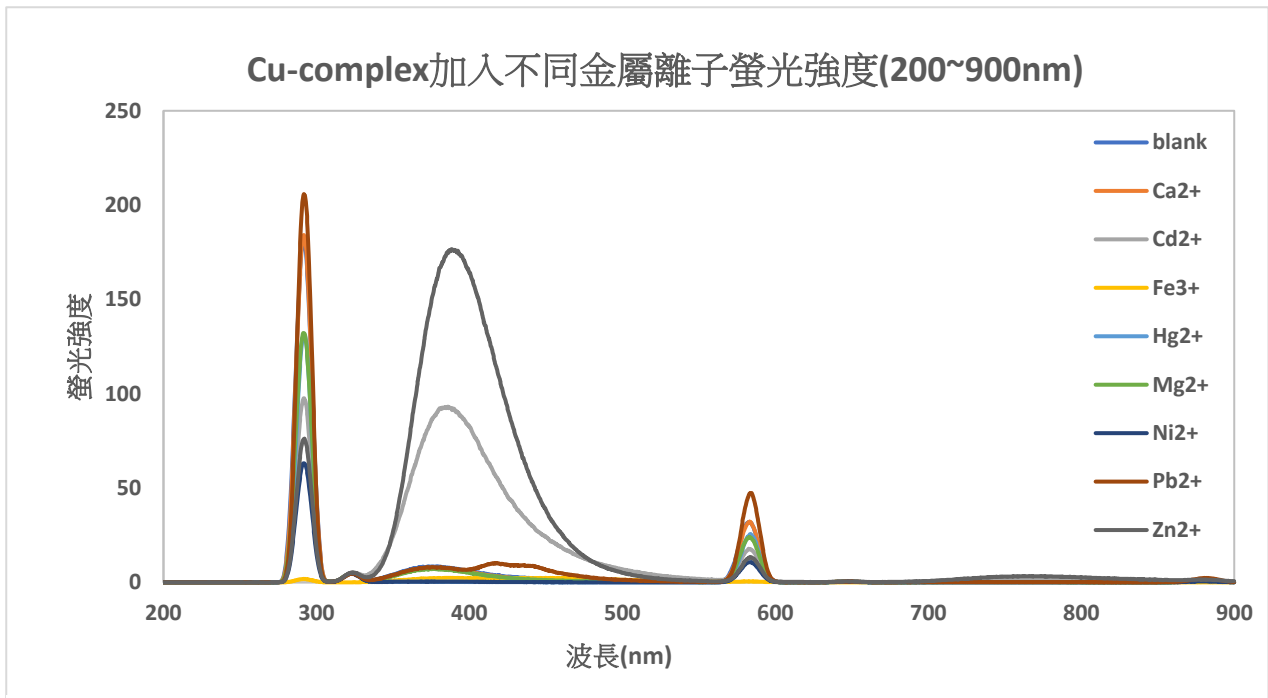


圖 22. Cu-complex 加入不同金屬離子螢光強度(200~900nm)

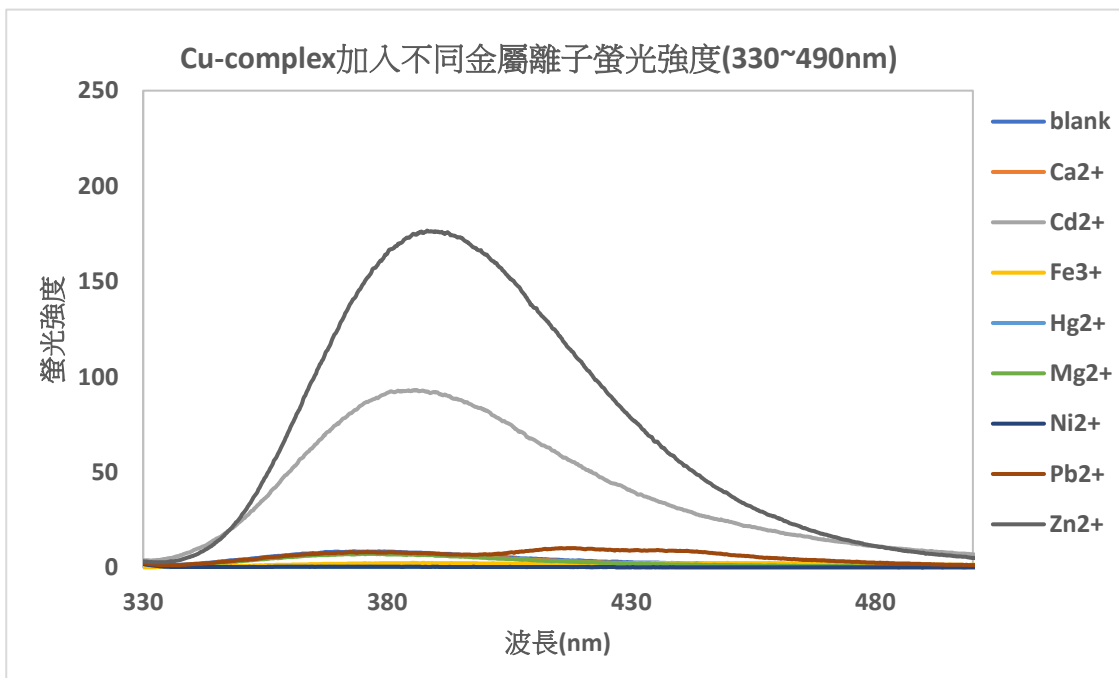


圖 23. Cu-complex 加入不同金屬離子螢光強度(330~490nm)

說明：

我們測量的 blank(去離子水，作為對照)、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  離子中，觀察波長 300-500nm 間的最高峰值(激發波長)後，得到 HMD Cu-Complex 會和  $\text{Zn}^{2+}$  離子

和  $\text{Cd}^{2+}$  離子產生明顯的螢光變化(升高)，代表 HMD Cu-Complex 對此兩種金屬離子選擇性較佳。

Cu-complex 對不同濃度  $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{Cd}^{2+}$  產生的影響

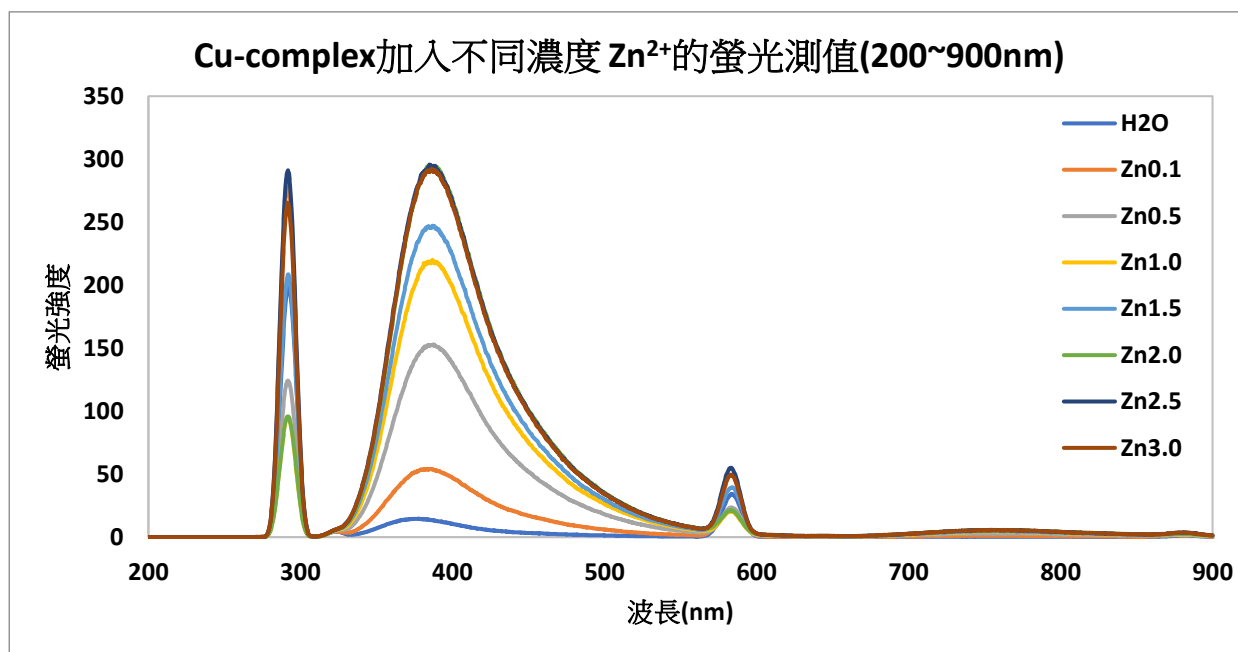


圖 24. Cu-complex 加入不同濃度  $\text{Zn}^{2+}$ 的螢光測值(200~900nm)

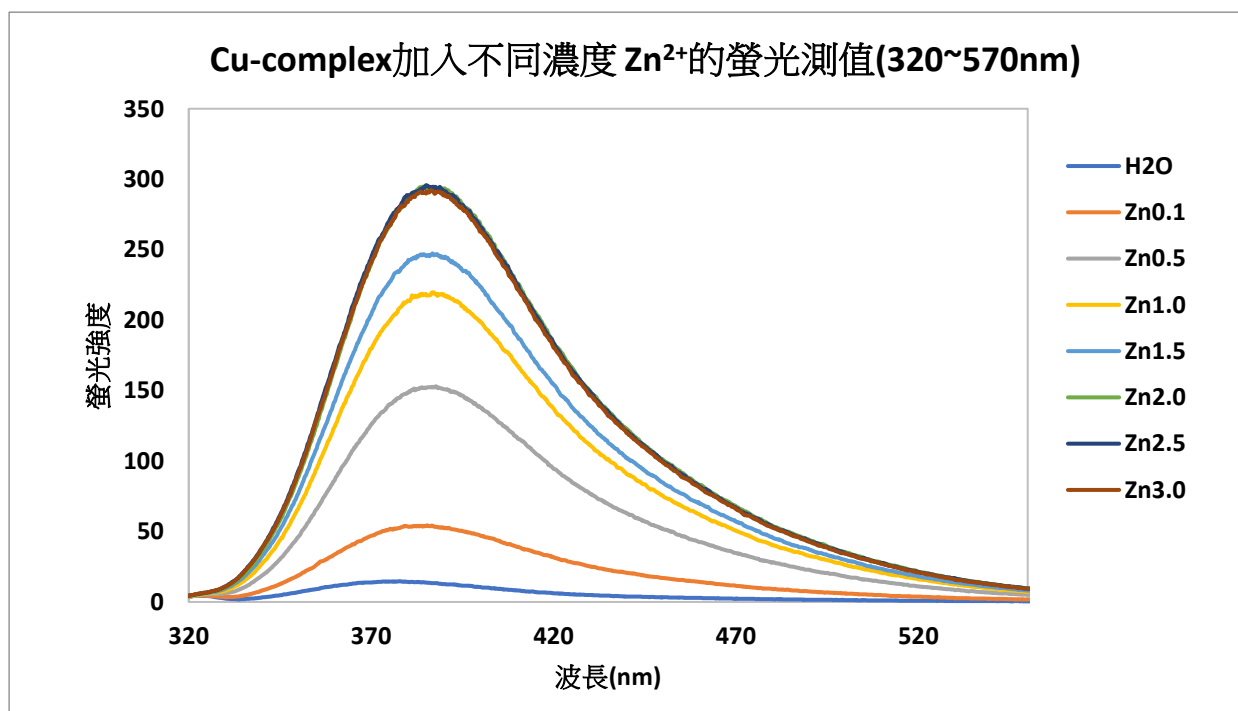


圖 25. Cu-complex 加入不同濃度  $\text{Zn}^{2+}$ 的螢光測值(320~570nm)

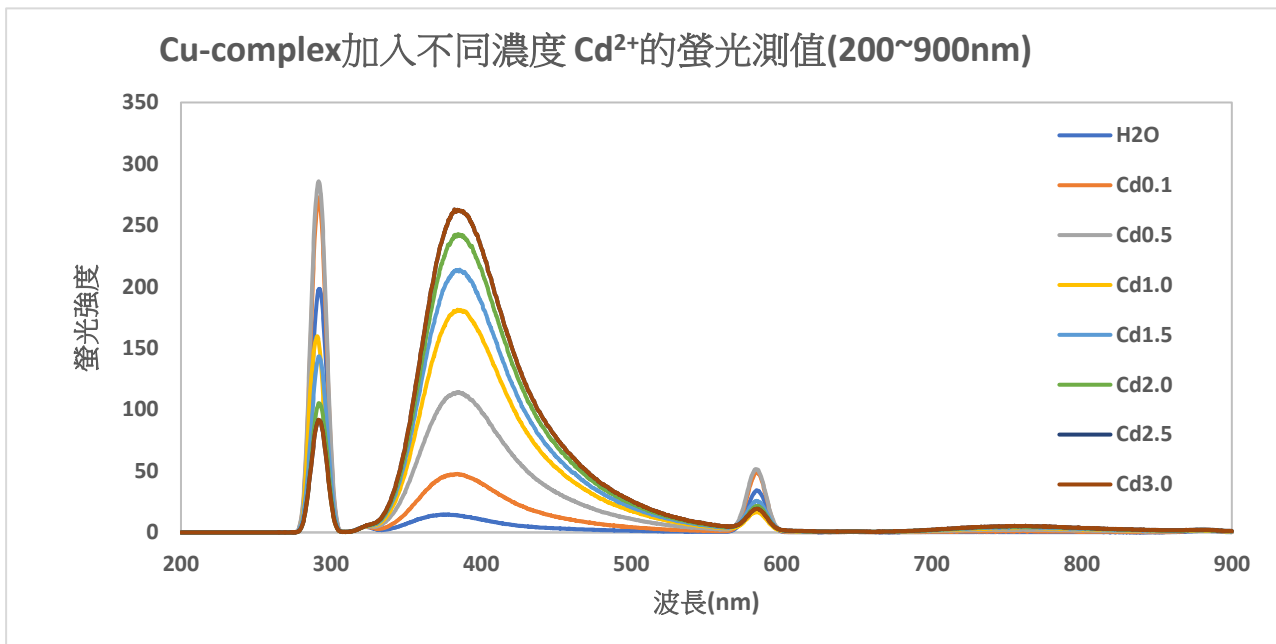


圖 26. Cu-complex 加入不同濃度  $\text{Cd}^{2+}$  的螢光測值(200~900nm)

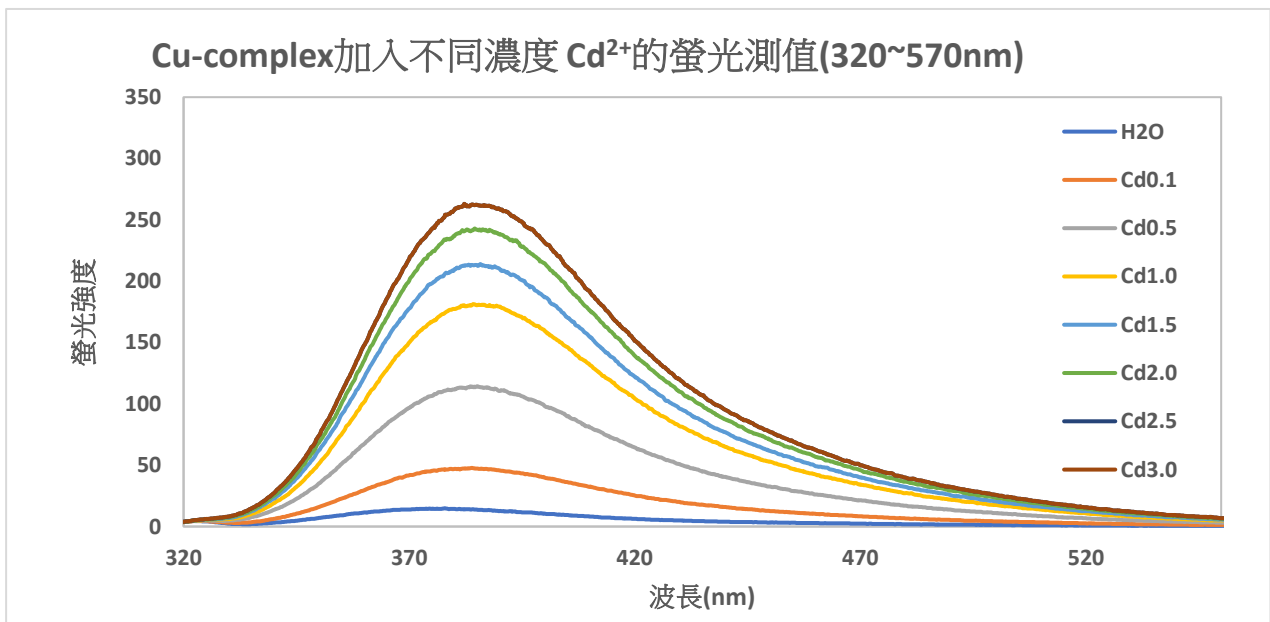


圖 27. Cu-complex 加入不同濃度  $\text{Cd}^{2+}$  的螢光測值(320~570nm)

說明：

透過前一項實驗結果，我們得到對  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  離子反應性較高，因此我們使用不同濃度  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  離子加入 HMD Cu-Complex 測量螢光強度，可以看出螢光測值會受離子濃度影響。濃度越高，測值越高。

不同濃度金屬離子產生的影響 Cu-complex

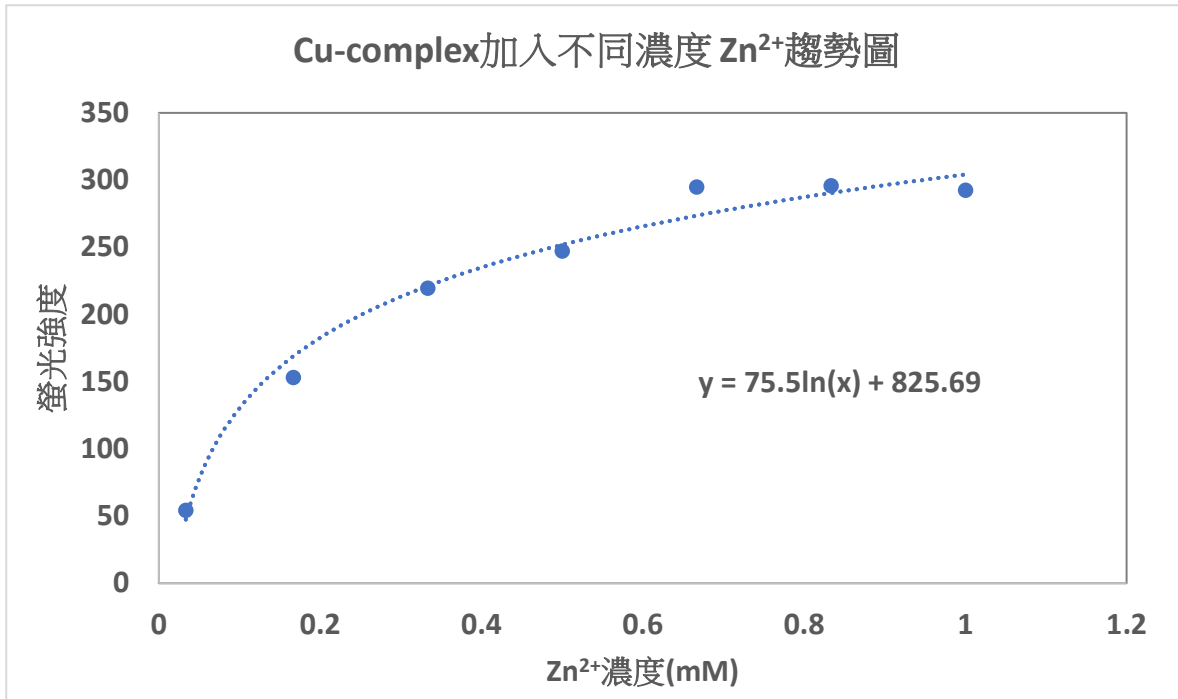


圖 28. Cu-complex 加入不同濃度 Zn<sup>2+</sup>趨勢圖

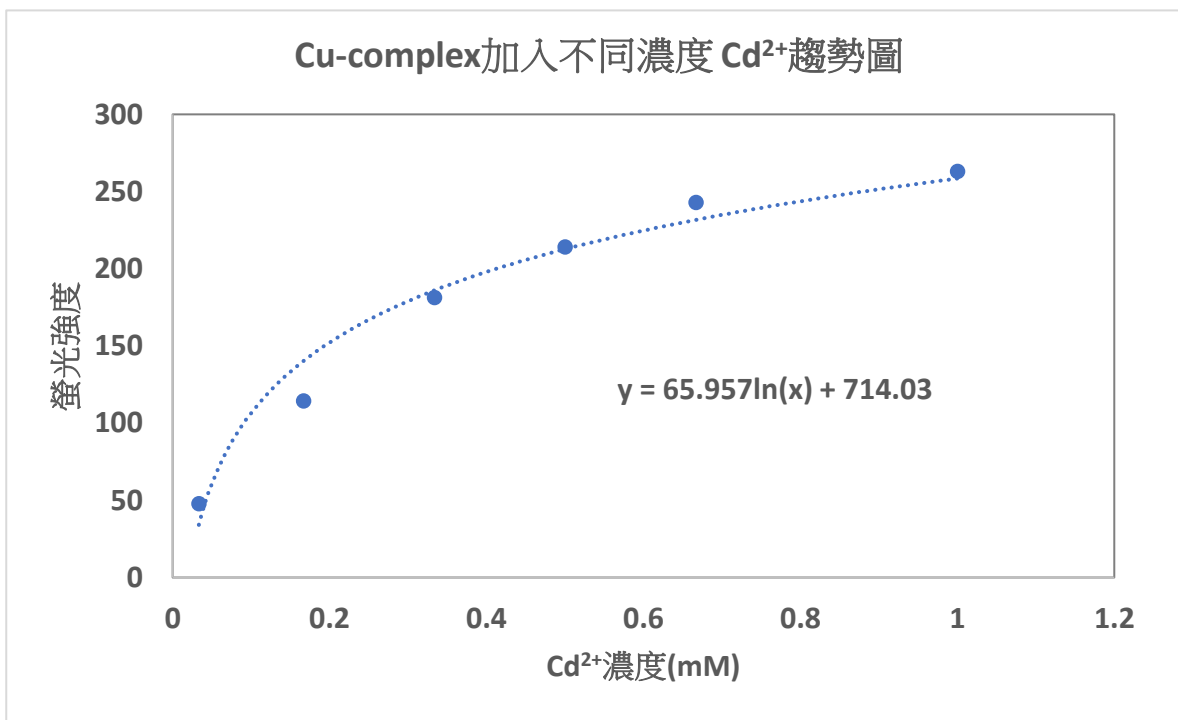


圖 29. Cu-complex 加入不同濃度 Zn<sup>2+</sup>及 Cd<sup>2+</sup>趨勢圖

說明：

可以觀察到當金屬離子濃度到達一定程度後螢光強度便不會再提高。Zn<sup>2+</sup>大約是 0.67(M)後達到上限，Cd<sup>2+</sup>則大約 0.83(M)。推測是因為 HMD Cu-Complex 皆已與金屬離子反應完畢，故產生此現象

Cd-complex 對不同金屬離子的選擇性

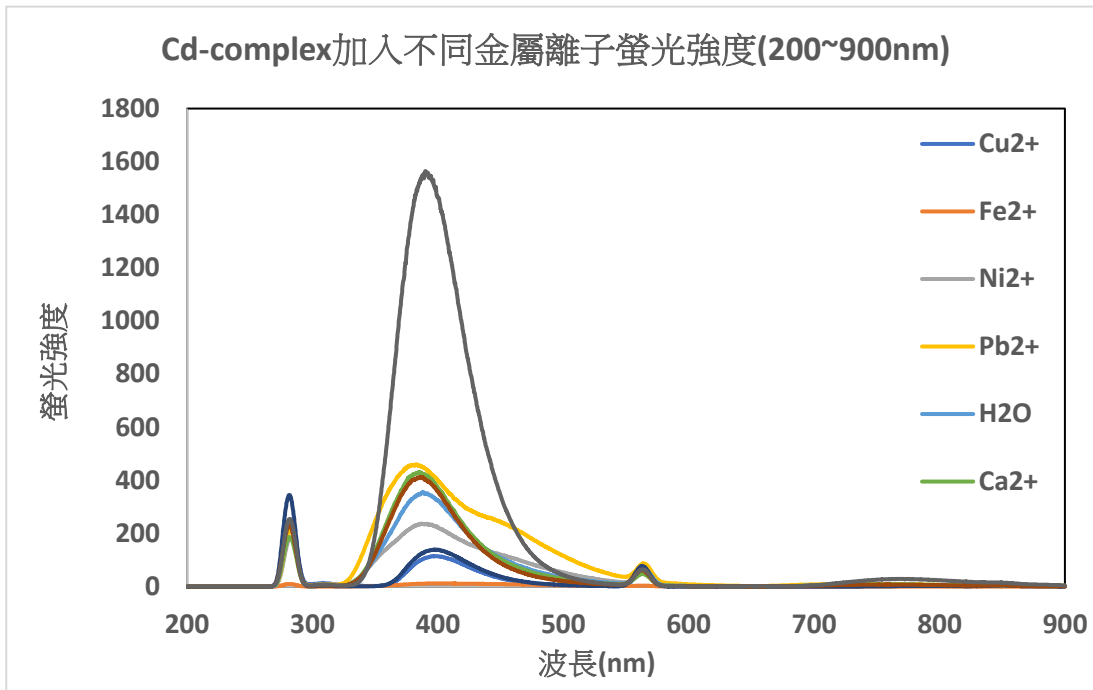


圖 30. Cd-complex 加入不同金屬離子螢光強度(200~900nm)

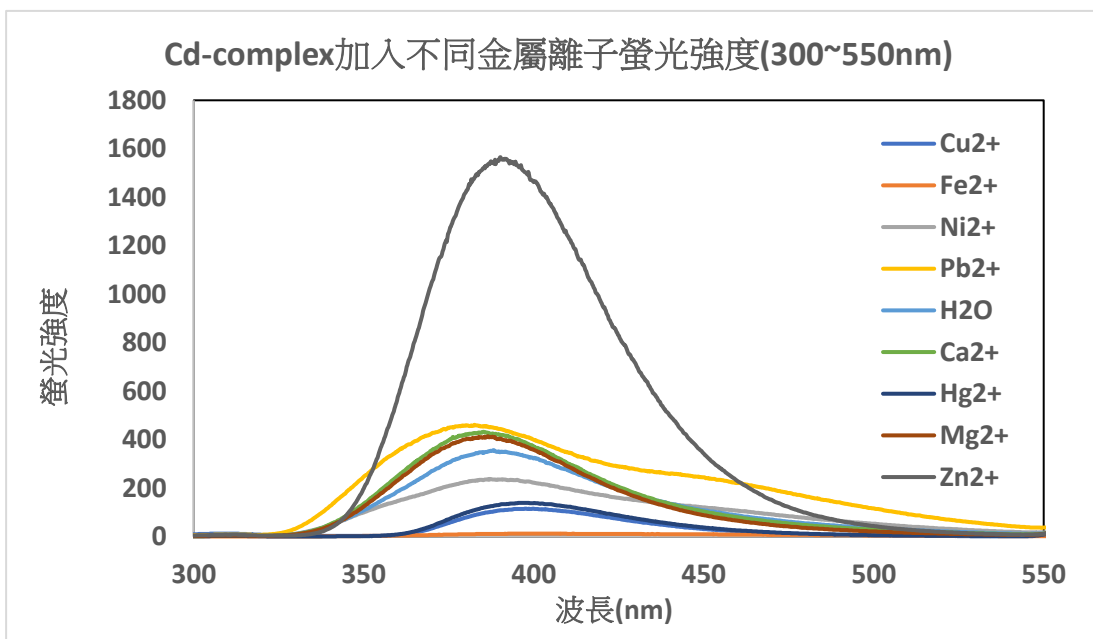


圖 31. Cd-complex 加入不同金屬離子螢光強度(300~550nm)

說明：

我們測量的 blank(H<sub>2</sub>O)、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>中可以明顯看出，HMD Cd-Complex 會和 Zn<sup>2+</sup>離子在激發波長段產生明顯的螢光值變化(升高)，代表 HMD Cd-Complex 對 Zn<sup>2+</sup>選擇性較佳。

Cd-complex 對不同濃度 Zn<sup>2+</sup>產生的影響



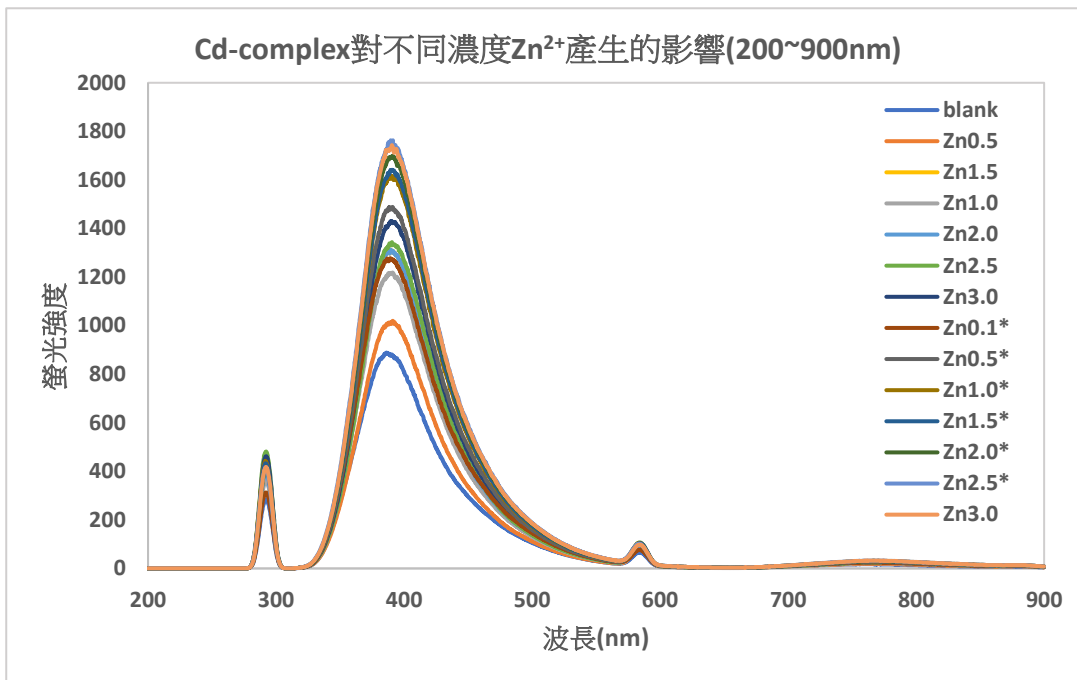


圖 32. Cd-complex 對不同濃度  $Zn^{2+}$  產生的影響(200~900nm)

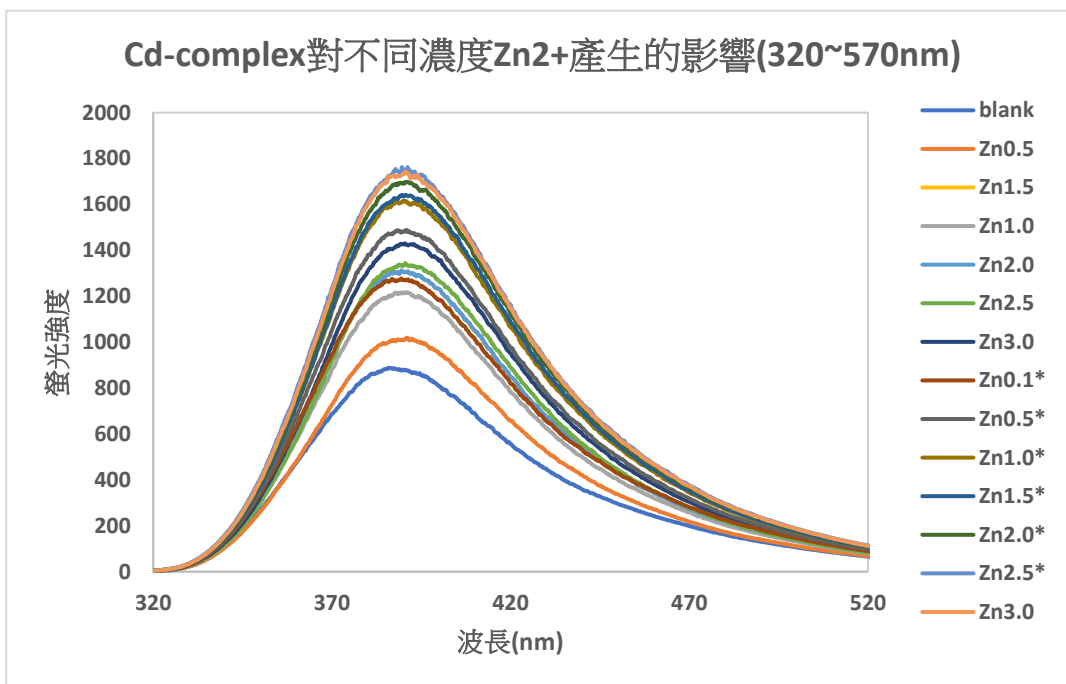


圖 33. Cd-complex 對不同濃度  $Zn^{2+}$  產生的影響(320~570nm)

說明：

由前面的結果得知，HMD Cd-Complex 對  $Zn^{2+}$  反應性較高，因此我們使用不同濃度  $Zn^{2+}$  離子加入 HMD Cd-Complex 測量螢光強度，可以看到螢光測值會受離子濃度影響。濃度越高，測值越高。

不同濃度金屬離子產生的影響- Cd-complex

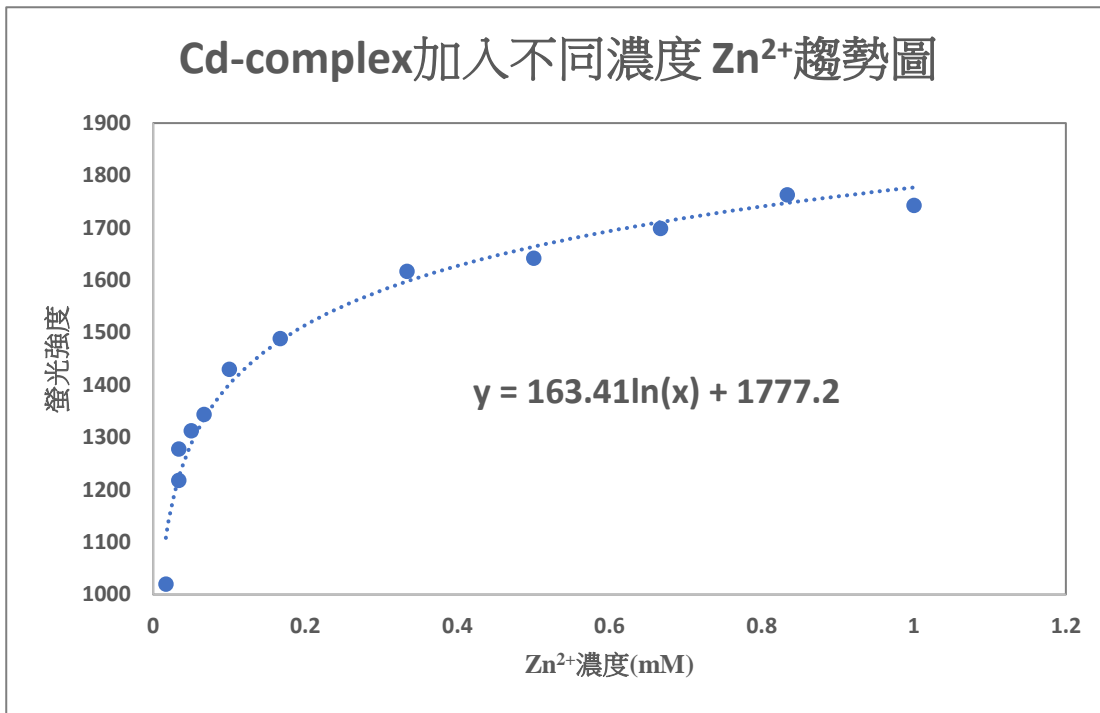


圖 34. Cd-complex 加入不同濃度 Zn<sup>2+</sup>趨勢圖

說明：

可以觀察到當金屬離子濃度到達一定程度後螢光強度便不會再提高。Zn<sup>2+</sup>大約是 0.83(M)後達到上限。推測是因為 HMD Cd-Complex 皆已與金屬離子反應完畢，故產生此現象

### 三、以 HMD Cd / Cu complex 檢測生活中的水樣（效能分析）

目的：為了瞭解我們的 HMD Cd-Complex 是否能應用於現實生活中的水中重金屬鋅檢測，取得鴻運鋼鐵廠的酸系廢水以及淨水處理後的水樣測量，進行實際的效能分析。再利用 HMD Cd-complex 檢測現實生活中的水樣

表. 4 弘運鋼鐵提供之處理前後用水質分析儀水樣數值檢測結果

	導電度	固體溶解度(TDS)	鹽度(SAL)	Temp	pH
酸系廢水	2098 $\mu$ s/cm	1041ppm	1250g/L	21.7°C	6.64
放流水	984 $\mu$ s/cm	493ppm	591g/L	21.3°C	7.54

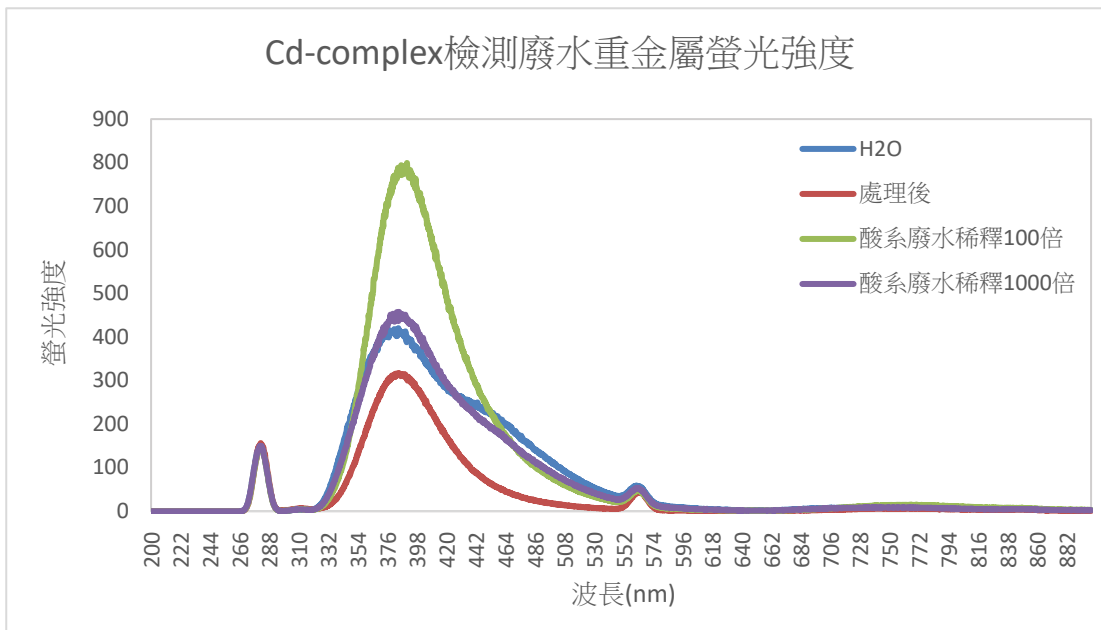


圖 35. Cd-complex 檢測廢水重金屬螢光強度

說明：

1. 我們以去離子水為背景測量，因我們的 HMD Cd-complex 有其本身的顏色。
2. 處理前稀釋 100 倍的螢光測值為去離子水的 1.87 倍  
處理前稀釋 1000 倍的螢光測值為去離子水的 1.07 倍  
處理後水樣的螢光測值為去離子水的 0.73 倍
3. 以下是透過我們得出的 Cd-complex 對  $Zn^{2+}$  離子濃度公式  $y = 163.41 \ln(x) + 1777.2$  (  $x$  為  $Zn^{2+}$  濃度 mM,  $y$  為螢光強度 ) 計算：

表 5. 弘運鋼鐵水樣  $Zn^{2+}$  濃度換算結果

	H <sub>2</sub> O	處理前稀釋 100 倍	處理前稀釋 1000 倍	處理後
螢光強度	420.3	799.3	457.3	317
$Zn^{2+}$ 濃度 (ppm)	0.016188	0.16345	0.02031	0.008604

環保署對於  $Zn^{2+}$  放流水濃度的規定為低於 5ppm，從上面的結果能看出：

1. 經過公式的換算能將 HMD Cd-complex 所放出的非線性螢光強度轉成  $Zn^{2+}$  的濃度，並換算成 ppm 來監測水樣是否超過環保署所訂的放流水  $Zn^{2+}$  濃度標準
2. 由於  $Zn^{2+}$  濃度與稀釋倍數成線性關係，能推測處理前未稀釋水樣的  $Zn^{2+}$  濃度為 16.345ppm，高於環保署 5ppm 的標準
3. 經換算處理後的  $Zn^{2+}$  濃度為 0.008604ppm，遠低於環保署 5ppm 的標準
4. 能將 HMD Cd-complex 用於監測環境水樣中  $Zn^{2+}$  離子的濃度是否超標

利用 HMD Cu/Cd-complex 檢測潭底溝、河濱公園、及中藥的螢光強度

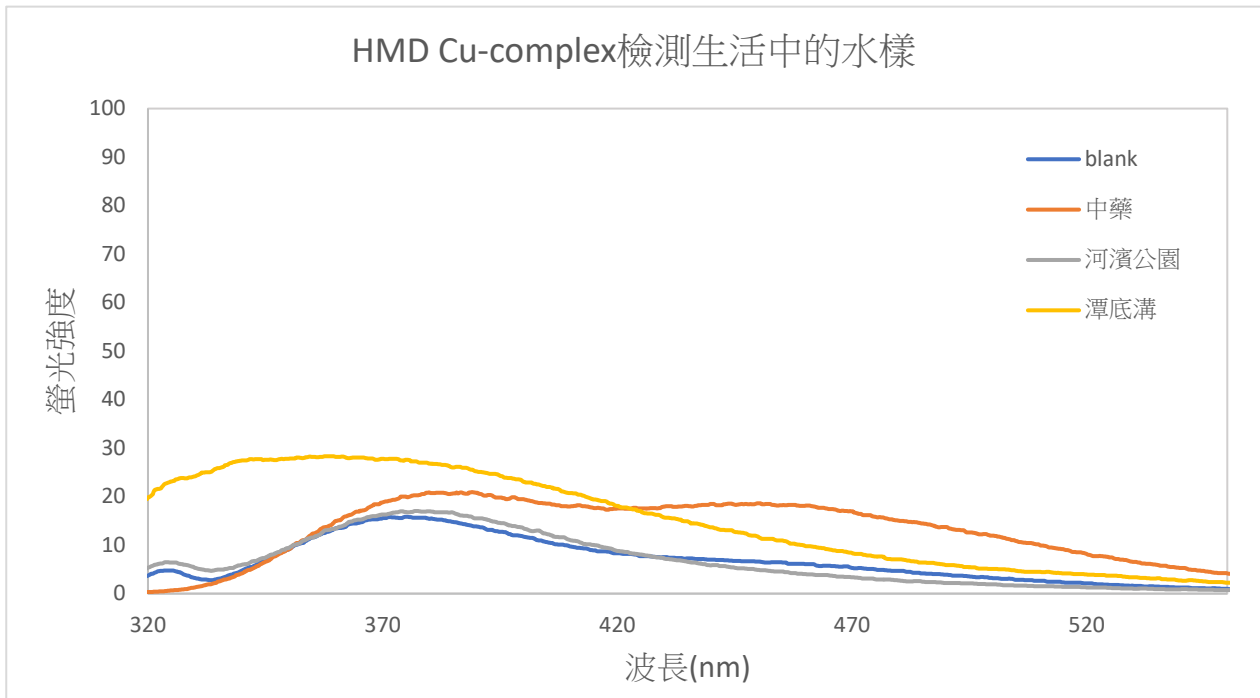


圖 36. 生活中的水質加入 HMD Cu-Complex 螢光強度

說明：

螢光值幾乎沒有變化，可以得知潭底溝、河濱公園、及中藥中並沒含有  $Cd^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  離子。

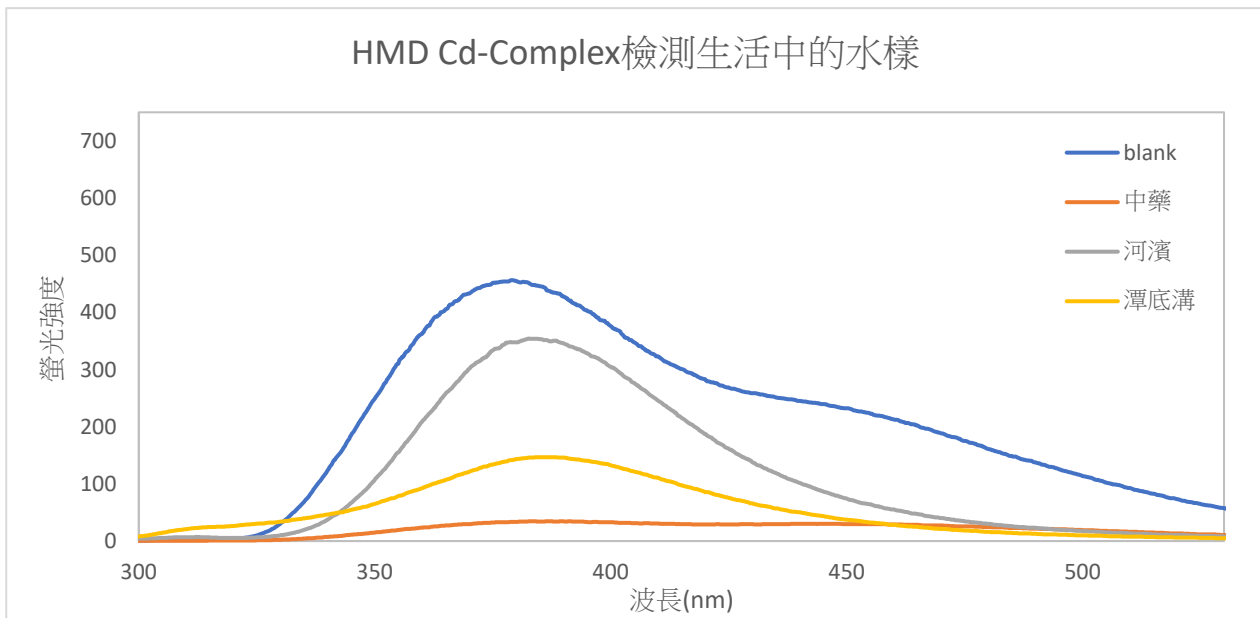


圖 37. 生活中的水質加入 HMD Cd Complex 螢光強度

經過 HMD Cd-complex 對  $Zn^{2+}$  離子濃度公式  $y = 163.41 \ln(x) + 1777.2$  (  $x$  為  $Zn^{2+}$  濃度 mM ,  $y$  為螢光強度 ) 計算：

表 6. 生活中水樣  $Zn^{2+}$  濃度換算結果

	H <sub>2</sub> O	中藥	河濱	潭底溝
螢光強度	456	41	354.3	150
$Zn^{2+}$ 濃度(ppm)	0.000309	0.00002436	0.0001653	0.0000473

說明：

從上面計算出的濃度能看出我們所檢測的水樣皆不含  $Zn^{2+}$ 。

### 三、紫外光激發實驗



圖 38. 紫外光激發實驗，左邊為金屬離子水溶液、右邊為紫外光發射器

在紫外光的照射下，激發出的紫色螢光(較強)



圖 39. HMD Cd-Complex 加  $Zn^{2+}$



圖 40. HMD Cu-Complex 加  $Zn^{2+}$



圖 41. HMD Cu-Complex 加  $Cd^{2+}$

說明：

我們可以看出經過紫外光照射，HMD Cd-Complex 加  $Zn^{2+}$  所發出的光明顯比 HMD Cu-Complex 加  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  還要深。而前面的研究結果為 HMD Cd-Complex 加  $Zn^{2+}$  在 400nm 附近所發出螢光強度為 1743，而 HMD Cu-Complex 加  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  所發出螢光強度則分別為 292.4 和 263，因此

這樣的實驗結果是合理的。另外，HMD Cu-Complex 加  $Zn^{2+}$  比 HMD Cu-Complex 加  $Cd^{2+}$  略深一點，也能對應到前面他們在 400nm 附近所發出螢光強度為 292.4 和 263。

## 肆、結論

於本研究中，我們利用兩種錯合物  $[Cd_2(H_6tpmm)_2(Hpybim)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  和

$[Cu_2(H_6tpmm)_2(Hpybim)_2] \cdot H_2O$  晶體加入不同金屬離子進行螢光測定。我們得出的結論是：

1.  $[Cu_2(H_6tpmm)_2(Hpybim)_2] \cdot H_2O$  會和  $Zn^{2+}$  離子和  $Cd^{2+}$  離子產生明顯的螢光變化(對  $Zn^{2+}$  離子和  $Cd^{2+}$  離子選擇性較佳)。
2.  $[Cd_2(H_6tpmm)_2(Hpybim)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  會和  $Zn^{2+}$  離子產生明顯的螢光值變化 (對  $Zn^{2+}$  離子選擇性較佳)。
3. 離子濃度越高，螢光強度測值越高，在大於 0.001M 後，螢光強度增加趨緩。

經由趨勢線，我們能將未知水樣的螢光強度轉成重金屬離子的濃度

4. 水樣檢測由於能測出弘運鋼鐵酸系廢水處理前、後差異達 1230.36 倍，處理後水中  $Zn^{2+}$  離子濃度為 0.00086ppm，遠低於環保署的放流水排放標準 5ppm，確定將 HMD Complex 運用在現實生活中的可行性
5. 在生活中的水質測定部分，我們在河濱公園和潭底溝中測到的污水基本上都是雜質，沒有重金屬離子，代表工廠等污水沒有排放出來，應有先處理過。
6. 最後是紫外光激發實驗，激發出的紫色螢光，以 Cd complex 加  $Zn^{2+}$  為最強，對照前面對照前面的圖表後，觀察到 complex 加  $Zn^{2+}$  在 400nm 附近所發出螢光強度為 1743，而 Cu complex 加  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  所發出螢光強度則分別為 292.4 和 263，因此這樣的實驗結果是符合預期的。

## 伍、參考資料

- [1] Hu, Z.-J.; Tsai, M.-J.; Sung, H.-L.; Wu, J.-Y., (2021) A three-component copper phosphonate complex as a sensor platform for sensitive Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ion detection in water via fluorescence enhancement. *J. Solid State Chem.* , 299, 122178.
- [2] Wu, J.-Y.; Hu, Z.-J.; Sung, H.-L., (2021) A water-stable molecular cadmium phosphonate bearing 2-(2-pyridyl)benzimidazole as a highly sensitive luminescence sensor for the selective detection of bisphenol AF and bisphenol B. *CrystEngComm* , 23 (15), 2842-2853.
- [3] 上泰儀器, 螢光光譜儀與分光光度計比較介紹.
- [4] Phosphorescence Quantum Yield Skoog, Hollar, Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1998. 1.
- [5] 張育唐; 陳藹然, (2011) 配位基與螯合基
- [6] 弘運鋼鐵, 電鍍鋅產品特徵與說明.
- [7] 河濱公園圖片來源: liwen2010, 隨意窩 blog/70207925.
- [8] 亞洲大學附屬醫院, 衛教資訊. 林杰樑, 綠十字健康網-常見重金屬中毒
- [9] 中華民國環保署, 重金屬檢測方法總則(NIEA M103.02C), (2012).
- [10] 華人百科, K<sub>sp</sub> 沉澱平衡常數.
- [11] 振泰檢驗, 重金屬定義與中藥重金屬標準檢測.
- [12] 戴安邦等(1987)。《配位化學》,《無機化學叢書》第十二卷。北京:科學出版社。
- [13] Phosphorescence Quantum Yield Skoog, Hollar, Nieman, (1998.1), *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [14] 陳平, (2020), 利用牛血清蛋白之螢光性質檢測水中重金屬之方法研究, 國立臺灣師範大學.
- [15] 中國化學會:《無機化學命名原則》(1980), 科學出版社, 北京。

## 【評語】 200018

研究主題清楚且聚焦，惟實驗數據之正確性及合理性應加強校核，如圖 35 所列去離子水的螢光強度反較處理後廢水高，是否正確？