

台灣二〇〇二年國際科學展覽會

科 別：化學科

作品名稱：螯合劑對銅・鉛・鋅離子萃取・分離及測定之微型
實驗研究

學 校：國立鳳山高級中學

作 者：梁瑋淳

作 者 簡 介



我是梁瑋淳，目前就讀於國立鳳山高中一年級。也許是對科學的興趣使然吧！從國中起就開始做科展的研究，我學到如何對一件計畫做事前評估，如何從無到有將夢想變成實際，以及在實做過程中衍生出相關的知識也令我成長許多，這都是我所獲得的。此次作品的順利完成，最感謝的是我的父親及張簡琦麗老師，還有高雄師範大學方金祥教授的細心指導，謝謝大家給我的協助。

螯合劑對銅、鉛、鋅離子萃取、分離及測定之微型實驗研究

中 文 摘 要

以微型實驗的方式用螯合劑：dithizone (diphenyl thiocarbazone) 在四氯化碳中對金屬離子銅 (II)、鉛 (II)、鋅 (II) 進行溶劑萃取與反萃取的平衡所得條件，以及由金屬離子與螯合劑結合時的莫耳數比與分離條件的探討得知，僅僅由控制溶液之 pH 值便可以使水溶液中的銅、鉛、鋅離子分離。於本研究中所使用之萃取光度分析法，對銅可以測至 0—0.1 ppm，鉛可以測至 0—5.0 ppm，鋅可以測至 0—0.8 ppm；莫耳吸光率分別為：

$Cu [HDz]_2 : 4.50 \times 10^4 L/moles \cdot cm (550nm)$ 。

$Pb [HDz]_2 : 6.85 \times 10^4 L/moles \cdot cm (520nm)$ 。

$Zn [HDz]_2 : 9.50 \times 10^4 L/moles \cdot cm (540nm)$ 。

其結果可做為重金屬離子廢水淨化效能之微型檢測指標。

關鍵詞：微型實驗、螯合劑、萃取分離

The Microscale Experiment Studies on the Extraction ,Separation and Determination of Copper,Lead and Zinc ions with Dithizone

Abstract

The microscale experiment that the equilibrium of extraction and back extraction of Cu(II)、Pb(II) and Zn(II) with the extraction of chelate agent - diphenylthiocarbazone (dithizone) in carbon tetrachloride were investigated. The conditions of extraction and back extraction of pH_{1/2} and the stability of these chelate compounds have the possibility to separate these Cu(II) 、 Pb(II) and Zn(II) metal ions in aqueous solution or in water samples mutually.

The separation and determination of Cu(II)、Pb(II) and Zn(II) up to 0~1 ppm (Cu) , 0~5ppm (Pb) , 0~0.8ppm (Zn) with dithizone in CCl₄ by extraction spectrophotometry has been established.

The molar absorptivity expressed in Lmol⁻¹cm⁻¹ was found to be 4.50 × 10⁴ (550nm) for Cu [HDz]₂ , 6.85 × 10⁴ (520nm) for Pb [HDz]₂ , 9.50 × 10⁴ (540nm) for Zn [HDz]₂ , respectively.

Key words : microscale experiment, chelate agent, extraction separation

螯合劑對銅、鉛、鋅離子萃取、分離及測定之微型實驗研究

壹、前言

一、研究動機

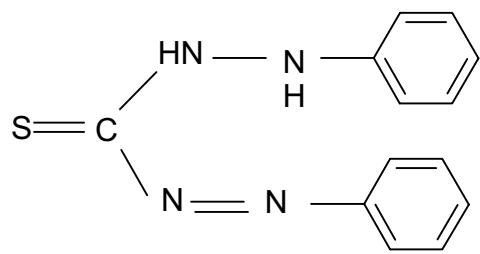
重金屬離子（例如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} ）對環境的影響甚大，但重金屬本身在工業上、實驗室中卻又佔有不可或缺的重要地位，因此如何讓周遭環境水溶液中的重金屬離子能夠從水中分離析出，是本研究的重點。微型實驗是目前世界上化學發展的新趨勢，除了兼具有環保效能，還能大量節省成本。而目前微型實驗發展的兩大方向：一是實驗器材的微小化，及用藥量的微量量化；一是改用不易破損的器材，自行設計微型實驗裝置。在本研究中，採用微型化學實驗，減少藥品用量，不但可減低成本，其污染也降低許多，實是一值得推行的實驗方向。

二、研究目的

1. 利用 dithizone 與銅、鉛、鋅離子會形成不同顏色錯合物的特性來分離之。
2. 探討 pH 對銅、鉛、鋅離子分離的影響。
3. 探討水溶液體積對銅、鉛、鋅離子分離的影響。
4. 探討搖動時間對銅、鉛、鋅離子分離的影響。
5. 探討金屬離子與螯合劑 dithizone 間最適當之莫耳數比。
6. 探討他種離子對銅、鉛、鋅離子分離的影響。
7. 實際應用本實驗方法來檢測學校飲用水中銅、鉛、鋅離子的含量。

三、原理探討

1. 融合劑：二苯基硫芥巴（dithizone）為一種棕黑色結晶狀粉末，可與一些重金屬離子（如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} ）在 CCl_4 中反應，形成具有顏色的金屬錯合物（metal-dithizonate）。Dithizone 的化學式為 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ 、結構式如下所示：



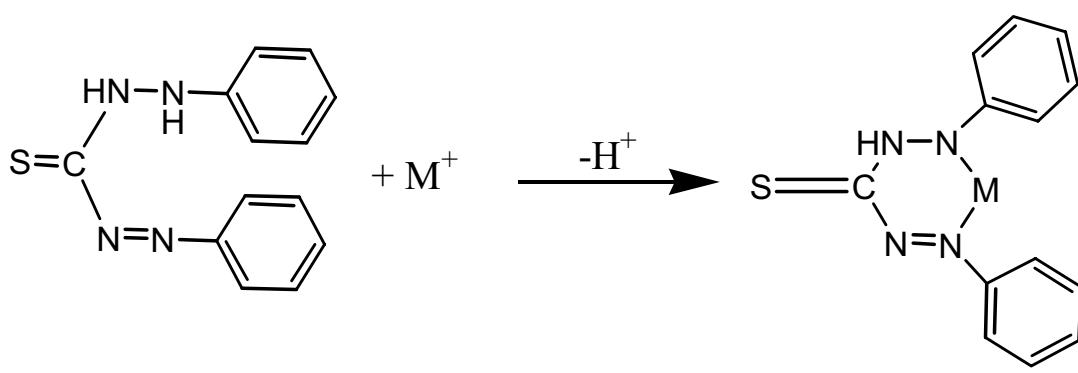
dithizone

2. 融合劑的反應機制：

a. 融合劑 dithizone 中醯亞氨基上的氫（imide hydrogen），可與一價金屬離子 (M^+) 形成酮型-錯合物（Keto - Complex (I)），如反應機制 I 所示。

b. 二價金屬離子則會與 thiol group ($\text{C}=\text{S}$) 起反應，進而形成烯醇型-錯合物 (Enol-Complex (II)), 如反應機制 II 所示。

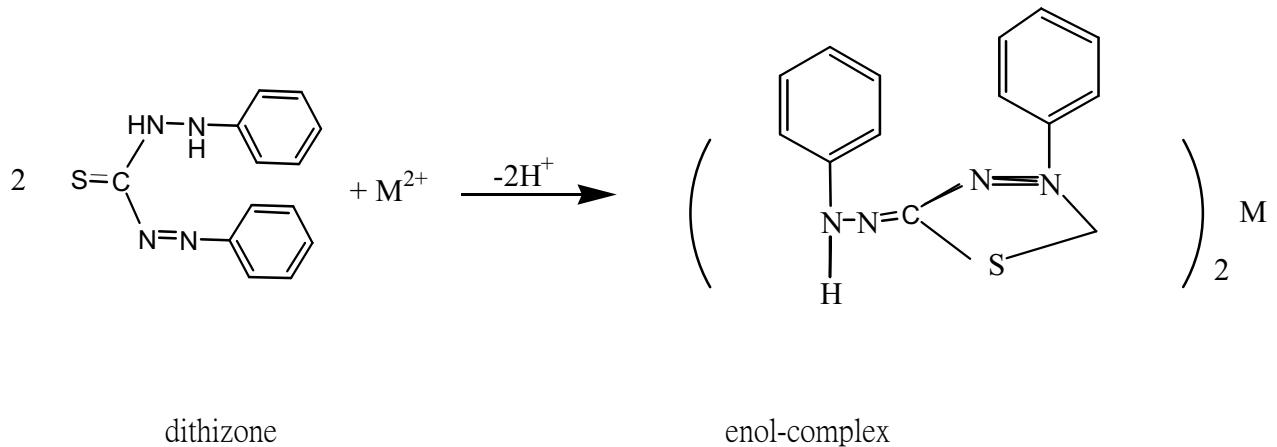
反應機制 I :



dithizone

keto-complex

反應機制 II :



3. 分析化學上的分離法

分析化學上常見的分離法有沈澱法、酸度調節法、硫化物分離法、共沉法、萃取法、蒸餾法、色層分析法。在本研究中所使用的是酸度調節法及萃取法。

(1) 酸度調節法 (control acidity method)：調節 pH 值，可改變物質的溶解而使其分離。

(2) 萃取法 (extraction method)：

a. 理論：當溶質在二種不互溶的溶劑中，達到平衡時，溶質在二種溶劑中的溶劑分配比是一定值的，這就是利用萃取法做分離的基本原則。

b. 優點：
*無共同沈澱現象

*可分離很多微量物質。

*當分配係數較低時，可用多級萃取法，使其完全分離。

*利用連續萃取法可使操作簡化。

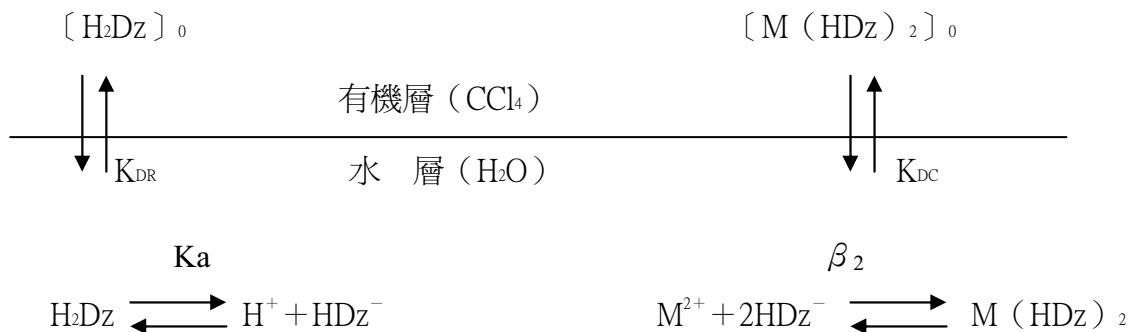
*較沈澱法簡單省時。

c. 遮蔽劑：在萃取過程中加入遮蔽劑 (masking agent) 可降低干擾物濃度，使分離效果更佳。

4. 萃取吸光分析 (extraction spectrophotometry)

以螯合劑 dithizone 在四氯化碳溶液中對二價金屬離子銅、鉛、鋅等的溶劑

萃取之平衡關係可以以下圖一表示：



圖一 以螯合劑 dithizone 在四氯化碳溶液中對二價金屬離子銅、鉛、鋅等的溶劑萃取之平衡關係

其中 H_2Dz 表示螯合劑 dithizone。

$[\text{H}_2\text{Dz}]_0$ 表示螯合劑在四氯化碳層中的濃度。

K_{DR} 表示螯合劑在有機溶劑層與水層間的分配係數。

K_a 表示螯合劑在水中的解離常數。

β_2 表示金屬離子與螯合劑 dithizone 結合成螯合物之全部穩定常數。

M^{2+} 表示二價金屬離子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 。
 K_{DC} 表示金屬離子與螯合劑 dithizone 結合成螯合物後在有機溶劑層與在水層間之分配係數。

如果整個溶劑萃取過程中，只用一種螯合劑來當萃

取劑時，則萃取過程可以上圖表示，同時可得以下的關係式。

設金屬離子在有機溶劑層與在水層間之分配係數

為 D，則

$$D = \frac{C_o}{C_w} \quad (C_o : \text{金屬離子錯合物在有機層之濃度，}$$

$C_w : \text{金屬離子在水層之濃度})$

$$= \frac{[M(HDz)_2]_o}{[M^{2+}]_w} \quad (\text{如無其他反應發生時})$$

$$\text{萃取百分率 } E\% = \frac{\text{被萃取物質在有機相中的總量}}{\text{被萃取物質的總量}} \times 100\%$$

設某物質在有機相中的總濃度為 C_o ，在水相中的總濃度為 C_w ，兩相的體積分別為 V_o 和 V_w 。則萃取百分率為：

$$E\% = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_w V_w} \times 100\%$$

分子分母同除以 $C_w V_o$

$$\begin{aligned} E\% &= \frac{C_o/C_w}{C_o/C_w + V_w/V_o} \times 100\% \quad (V_o : \text{有機溶劑之體積，} \\ &\qquad V_w : \text{水溶液之體積}) \\ &= \frac{D}{D + (V_w/V_o)} \times 100\% \end{aligned}$$

若 $V_o = V_w$ 時，其半萃取時 $E\% = 50$ ，則 $D = 1$ 。此時之萃取酸度為 $pH_{1/2}$ 。

資料來源：李俊義（1995）

貳、研究方法或過程

一、研究方法

(一) 藥品與器材

1. 試劑

螯合劑 dithizone ($C_{13}H_{12}N_4S$, diphenylthiocarbazone) (試藥特級)

四氯化碳 CCl_4 (光譜級)

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 、 $Zn(CH_3COO)_2$ (均化學純級)

2. 儀器設備

a. 微型萃取裝置 (微型分液漏斗、錐形瓶)



b. 原子吸收光譜儀為 1L-151AA



c. 吸光光度計為 Spectronic 20D+



d. pH 計為 Corning-EEL scientific instruments model 12 research pH metter



(二) 溶液配製

1. 蟋合劑 dithizone 的配製

精稱 30 毫克的 dithizone 溶於 5mL CCl_4 中，過濾後將深綠色的溶液收集在 20mL 的分液漏斗中，並以 0.075N 氨水 10mL 分兩次萃取後，將氨水層去除掉，然後將上述留下的四氯化碳層，利用 2mL 1N 的 H_2SO_4 酸化之，激烈搖動二分鐘後，分離出來的有機層再以蒸餾水洗之，此時所得的有機層即為 dithizone- CCl_4 溶液，儲存於冰箱以供實驗用。於分析時取 dithizone- CCl_4 溶液 0.7mL 以稀釋至 50mL，其濃度為 $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ ($25 \mu\text{mole/L}$)。

2. 金屬離子溶液的配製

取 0.0499 克的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，0.0662 克的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 及 0.0367 克的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 分別以蒸餾水溶解，並稀釋成 20mL，各金屬離子的濃度為 10^{-2}M ，儲存之以供實驗用。

3. 萃取吸光分析

將 10^{-2}M 的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 水溶液分別以蒸餾水稀釋，使各金屬離子濃度為 $10^{-6} \sim 10^{-2}\text{M}$ ，並以 0.1~1M 的 NaOH 或 HCl 溶液調整水溶液之 pH 值為 1~12。

每一金屬離子水溶液各取 10mL 分別加入 dithizone ($2.5 \times 10^{-5}\text{M}$) 溶液 10mL，並先以 CCl_4 溶液 1mL 萃取兩次，將 CCl_4 層收集，並以 CCl_4 稀釋到 5mL 後，利用吸光光度計分別測定銅 (550nm)、鉛 (520nm)、鋅 (540nm) 之吸光度。

(三) 實驗項目

1. 利用螯合劑分離銅、鉛、鋅離子。
2. 測定 pH 對銅、鉛、鋅離子分離的影響。
3. 測定水溶液體積對銅、鉛、鋅離子分離的影響。
4. 測定搖動時間對銅、鉛、鋅離子分離的影響。
5. 測定金屬離子與螯合劑 dithizone 間最適當之莫耳數比。
6. 測定他種離子對銅、鉛、鋅離子分離的影響。
7. 測定學校飲用水中銅、鉛、鋅離子的含量。

二、研究過程

1. 用螯合劑分離銅、鉛、鋅離子：

螯合劑 dithizone 會與銅、鉛、鋅離子形成不同顏色的螯合物，利用此特性，可以藉由加入 dithizone 將銅、鉛、鋅離子由溶液中萃取分離出來。

2. 測定 pH 對銅、鉛、鋅離子分離的影響：

將 10^{-5} M 的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 水溶液之 pH 值為各調整為 1~12 後，分別加入 2.5×10^{-5} M dithizone 2mL 到上述溶液，以四氯化碳溶液萃取兩次後，檢測在不同 pH 值下萃取及反萃取的百分率，以找到最適宜的 pH 值，使銅、鉛、鋅離子分離。

3. 測定水溶液體積對銅、鉛、鋅離子分離的影響：

以 2mL dithizone- CCl_4 (2.5×10^{-5} M) 對不同水溶液體積中 (1mL-50mL) 等量的金屬離子進行萃取，取出四氯化碳層分別在各金屬離子的最大吸收波長下來測定其吸光度。

4. 測定搖動時間對銅、鉛、鋅離子分離的影響：

分別將 10^{-5} M 的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 水溶液，以 2.5×10^{-5} M 的 dithizone 在四氯化碳中於最適當的 pH 值下搖動 1~20 分鐘後，取出四氯化碳層分別在各金屬離子的最大吸收波長下來測定其吸光度。

5. 測定金屬離子與螯合劑 dithizone 間最適當莫耳數比：

將螯合劑 dithizone 與各金屬離子以不同莫耳數比結合成螯合物後，分別測其吸光度。

6. 測定他種離子對銅、鉛、鋅離子分離的影響：

在各金屬離子的萃取過程中，分別加入不同的陰離子後，再各以相同的方法來萃取，並測其吸光度，以了解外加陰離子後對銅、鉛、鋅等金屬離子萃取的影響。

7. 測定學校飲用水中銅、鉛、鋅離子的含量

利用萃取光度分析法，由以上實驗對銅、鉛、鋅等金屬離子的分離及測定以建立出一方便、準確之分析方法，其分析過程如圖二所示。此法在符合 Beer's Law 的範圍內可測出銅 0-1.0ppm，鉛 0-5.0ppm、鋅可測到 0-0.8ppm，其莫耳吸光率分別為 $Cu(HDZ)_2 4.50 \times 10^4 \text{ L/moles} \cdot \text{cm}$ (550nm)、 $Pb(HDZ)_2 6.85 \times 10^4 \text{ L/moles} \cdot \text{cm}$ (520nm)、 $Zn(HDZ)_2 9.50 \times 10^4 \text{ L/moles} \cdot \text{cm}$ (540nm)。

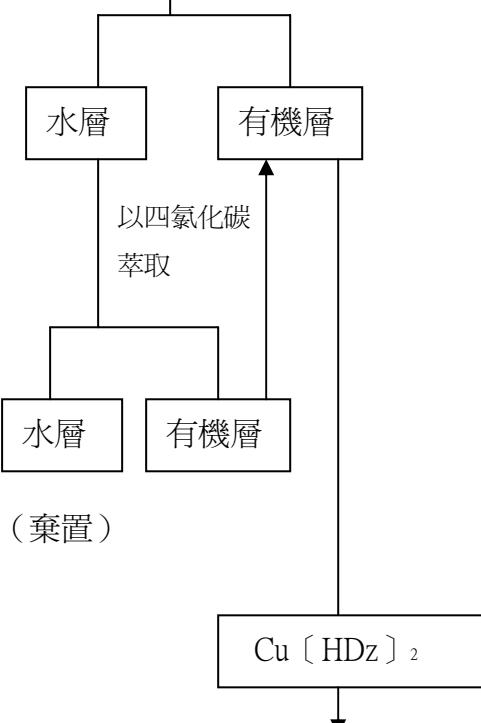
因此採用本實驗之實驗方法檢驗本校各單位之飲水機，並與原子吸收光譜加以分析比較，來分析水中銅、鋅、鉛離子的含量。

以上各金屬離子詳細的分離及測定過程如下頁圖二所示。

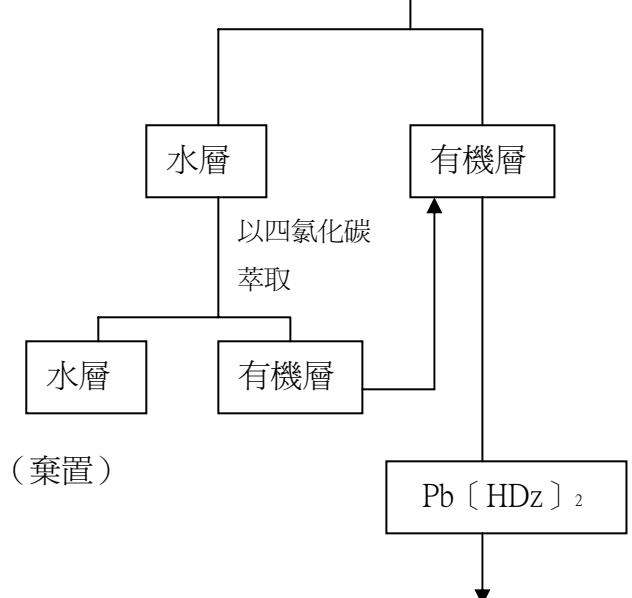
含銅、鉛、鋅離子的水溶液

分成三部分

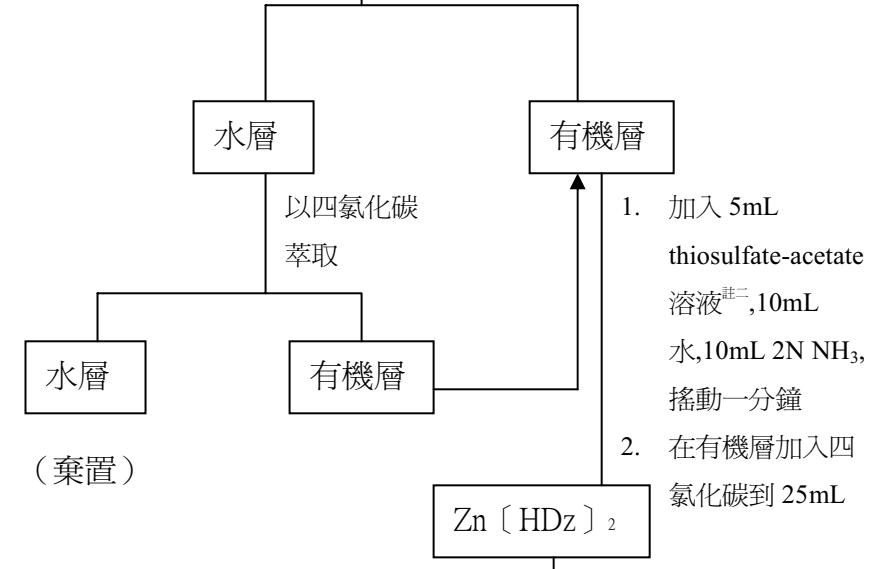
- 取 10mL 的樣品溶液，並調整其 pH 值到 3.5
- 以 dithizone-CCl₄ 溶液萃取，並搖動 1-5 分鐘



- 取 10mL 的樣品溶液，並調整其 pH 值到 7.5
- 加入 2mL 10% K₂CO₃, 1mL 10% NH₄OH+NH₄Cl 緩衝溶液，2mL 10% 酒石酸鉀鈉 (KNaC₄H₄O₆) 溶液。
- 以 dithizone-CCl₄ 溶液萃取，並搖動 1-5 分鐘



- 取 10mL 的樣品溶液
- 加入遮蔽試劑^{註一} 20mL，並調整其 pH 值到 8.5
- 以 dithizone-CCl₄ 溶液萃取，並搖動 1-5 分鐘



註一：遮蔽試劑的配製方法: 10mL 2N NH₃+3mL 5% (NH₄)₂C₂O₄, 30mL 5% K₂CO₃ + 90mL 10% NaAc + 240mL 50% Na₂S₂O₃ + 70mL 1N HCl 溶液，最後加水到 1L。

註二：硫代硫酸鹽+醋酸鹽 (thiosulfate-acetate) 溶液: 溶解 5g Na₂S₂O₃ 和 20g NaAc 在 10mL 65% HNO₃ 和 500mL H₂O 的混合溶液中。

圖二 銅、鉛、鋅離子分離與測定的實驗流程

壹、研究結果與討論

一、研究結果

1. 利用螯合劑分離銅、鉛、鋅離子。

表 1.1 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 與 dithizone 形成之螯合物，其 pH 範圍、顏色的比較

金屬離子	螯合物	pH 範圍	螯合物的顏色
—	dithizone (H_2Dz)	—	暗綠色
銅 (II)	$\text{Cu} [\text{HDz}]_2$	2 ~ 5	咖啡色
鉛 (II)	$\text{Pb} [\text{HDz}]_2$	6.5-10.5	深紅色
鋅 (II)	$\text{Zn} [\text{HDz}]_2$	6.5-9.5	紫紅色

• 溶劑：四氯化碳

表 1.2 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 與 dithizone 形成之螯合物，其最大吸收波

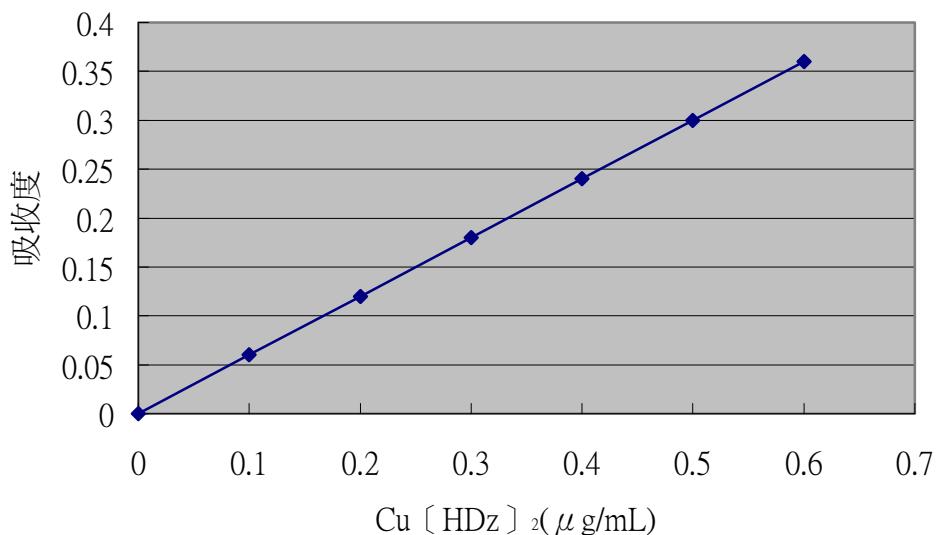
長、及莫耳吸光率的的比較

金屬離子	螯合物	最大吸收波長 λ_{\max} , nm	莫耳吸光率 ε (L/moles • cm)
—	dithizone (H_2Dz)	620	3.28×10^4
銅 (II)	$\text{Cu} [\text{HDz}]_2$	550	4.50×10^4
鉛 (II)	$\text{Pb} [\text{HDz}]_2$	520	6.85×10^4
鋅 (II)	$\text{Zn} [\text{HDz}]_2$	540	9.50×10^4

• 溶劑：四氯化碳

表 1.3 各種濃度 Cu [HDz]₂ 在 CCl₄ 中的吸收度

Cu [HDz] ₂ ($\mu\text{g/mL}$)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
吸收度	0.06	0.12	0.18	0.24	0.3	0.36



最大吸收波長 $\lambda_{\max} = 550\text{nm}$

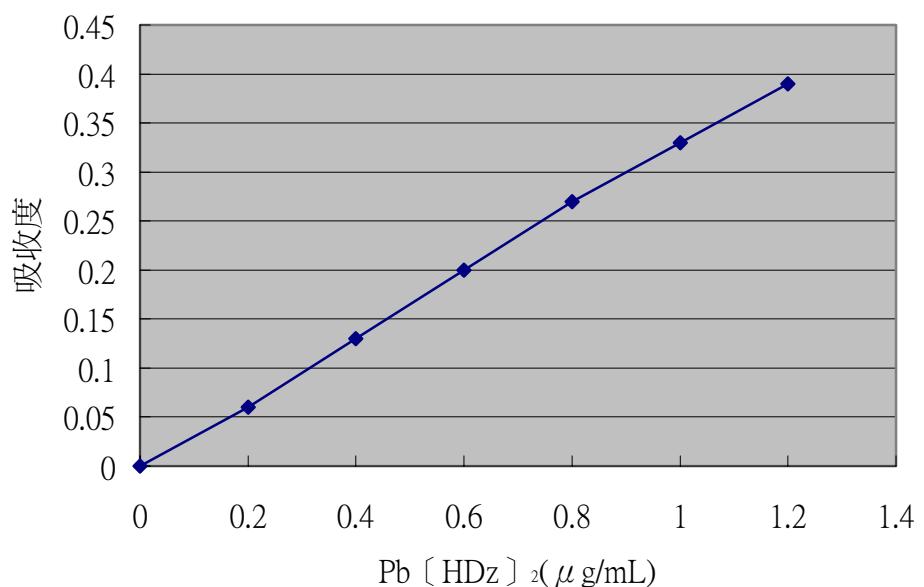
莫耳吸光率 $\varepsilon = 4.50 \times 10^4$

相對標準偏差 $V(5\mu\text{g}/25\text{mL}) = 3\%$

圖三 Cu [HDz]₂ 在 CCl₄ 中的標準曲線

表 1.4 各種濃度 Pb [HDz]₂ 在 CCl₄ 中的吸收度

Pb [HDz] ₂ ($\mu\text{g/mL}$)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
吸收度	0.06	0.13	0.20	0.27	0.33	0.39



最大吸收波長 $\lambda_{\max} = 520\text{nm}$

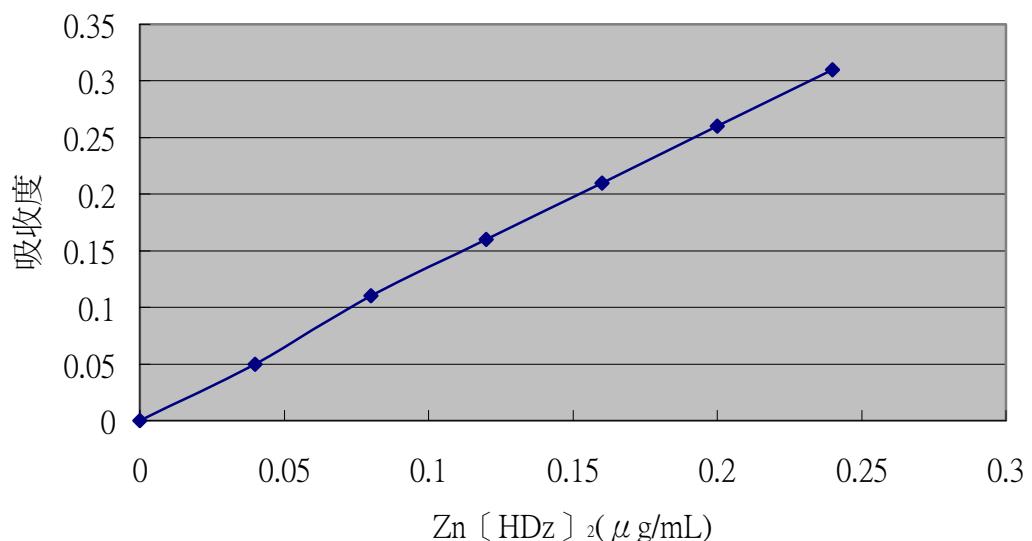
莫耳吸光率 $\varepsilon = 6.85 \times 10^4$

相對標準偏差 V (5 $\mu\text{g}/25\text{mL}$) = 3%

圖四 Pb [HDz]₂ 在 CCl₄ 中的標準曲線

表 1.5 各種濃度 Zn [HDz]₂ 在 CCl₄ 中的吸收度

Zn [HDz] ₂ ($\mu\text{g/mL}$)	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24
吸收度	0.05	0.12	0.16	0.22	0.6	0.31



最大吸收波長 $\lambda_{\max} = 520\text{nm}$

莫耳吸光率 $\varepsilon = 6.85 \times 10^4$

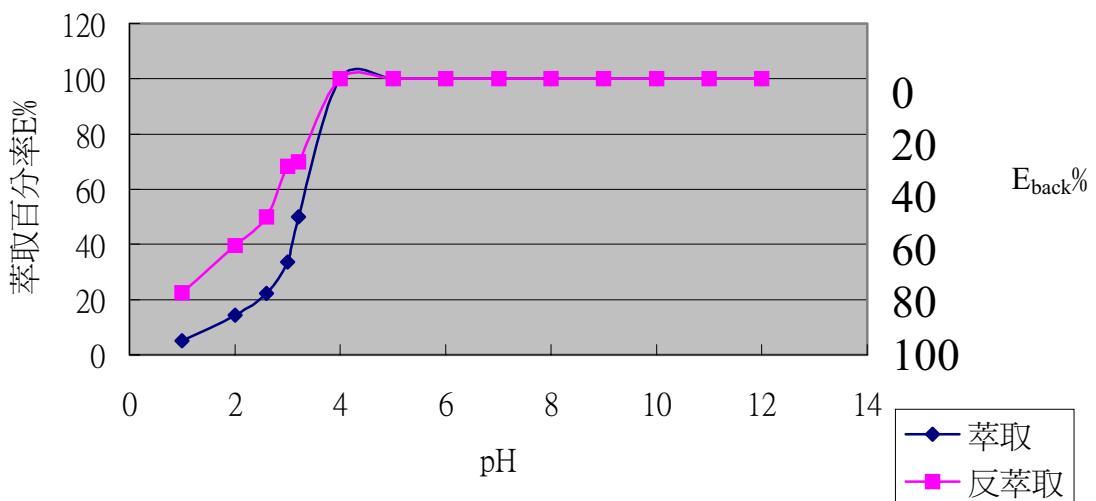
相對標準偏差 V (5 $\mu\text{g}/25\text{mL}$) = 3%

圖五 Zn [HDz]₂ 在 CCl₄ 中的標準曲線

2. 測定 pH 對銅、鉛、鋅離子分離的影響。

表 2 銅離子在不同 pH 值下的萃取百分率 E%

表 3 銅離子在不同 pH 值下的反萃取百分率 $E_{back}\%$



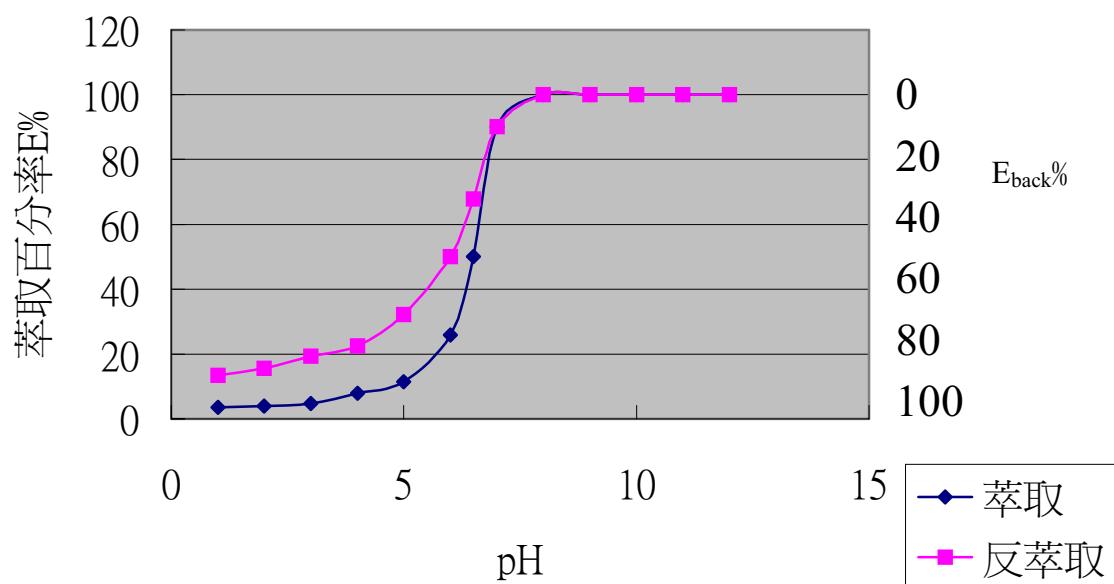
圖六 銅離子在不同 pH 值下的萃取百分率 E% 及反萃取百分率 E_{back}%

表 4 鉛離子在不同 pH 值下的萃取百分率 E%

pH 值	1	2	3	4	5	6	6.5	7	8	9	10	11	12
C _o (M)	1.72×10^{-7}	1.82×10^{-7}	1.98×10^{-7}	2.81×10^{-7}	3.66×10^{-7}	6.71×10^{-7}	9.7×10^{-7}	6.7×10^{-6}	1.00×10^{-5}				
C _w (M)	4.65×10^{-6}	4.43×10^{-6}	3.95×10^{-6}	3.27×10^{-6}	2.84×10^{-6}	1.93×10^{-6}	9.7×10^{-7}	7.4×10^{-7}	0	0	0	0	0
D	0.037	0.041	0.050	0.086	0.129	0.348	1.000	9.100	/	/	/	/	/
V _w /V _o	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
萃取百分率 E%													
	3.6	3.9	4.8	7.9	11.4	25.8	50	90.1	100	100	100	100	100

表 5 鉛離子在不同 pH 值下的反萃取百分率 $E_{back}\%$

pH 值	1	2	3	4	5	6	6.5	7	8	9	10	11	12
C_w (M)	4.67×10^{-6}	4.31×10^{-6}	3.89×10^{-6}	3.25×10^{-6}	2.67×10^{-6}	1.95×10^{-6}	9.60×10^{-7}	7.10×10^{-7}	0	0	0	0	0
C_o (M)	7.22×10^{-7}	7.97×10^{-7}	9.37×10^{-7}	9.49×10^{-7}	1.32×10^{-6}	1.95×10^{-6}	2.03×10^{-6}	6.46×10^{-6}	1.00×10^{-5}				
D	6.463	5.410	4.434	3.425	2.096	1.000	0.475	0.009					
V_o/V_w	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
反萃取 百分率 $E_{back}\%$	86.6	84.4	81.6	77.4	67.7	50	32.2	0.9	0	0	0	0	0



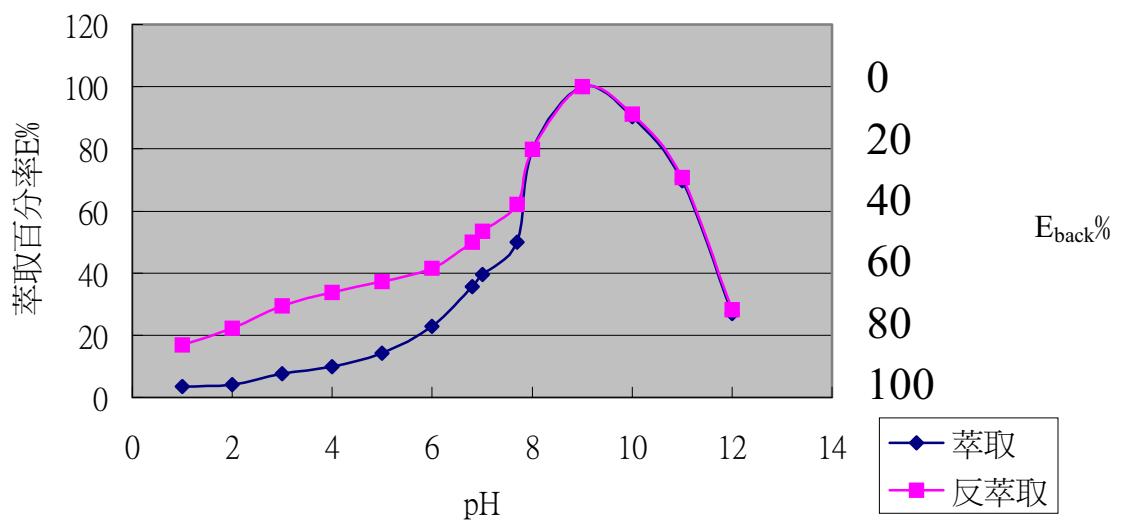
圖七 鉛離子在不同 pH 值下的萃取百分率 E% 及反萃取百分率 $E_{back}\%$

表 6 鋅離子在不同 pH 值下的萃取百分率 E%

pH 值	1	2	3	4	5	6	6.8	7	7.7	8	9	10	11	12
C _o (M)	1.98 × 10 ⁻⁷	2.13 × 10 ⁻⁷	3.26 × 10 ⁻⁷	3.58 × 10 ⁻⁷	4.99 × 10 ⁻⁷	6.00 × 10 ⁻⁷	1.05 × 10 ⁻⁶	1.14 × 10 ⁻⁶	1.25 × 10 ⁻⁶	2.92 × 10 ⁻⁶	1.00 × 10 ⁻⁵	5.21 × 10 ⁻⁶	1.92 × 10 ⁻⁶	8.18 × 10 ⁻⁷
C _w (M)	5.67 × 10 ⁻⁶	4.96 × 10 ⁻⁶	3.93 × 10 ⁻⁶	3.25 × 10 ⁻⁶	3.04 × 10 ⁻⁶	2.32 × 10 ⁻⁶	1.89 × 10 ⁻⁶	1.74 × 10 ⁻⁶	1.25 × 10 ⁻⁶	7.4 × 10 ⁻⁷	0	5.6 × 10 ⁻⁷	8.3 × 10 ⁻⁷	2.21 × 10 ⁻⁶
D	0.035	0.043	0.083	0.110	0.164	0.295	0.553	0.656	1.000	3.950	/	9.309	2.31	0.371
V _w /V _o	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
萃取百分 率 E%	3.4	4.1	7.7	9.9	14.1	22.8	35.6	39.6	50	79.8	100	90.3	69.8	27.1

表 7 鋅離子在不同 pH 值下的反萃取百分率 E_{back}%

pH 值	1	2	3	4	5	6	6.8	7	7.7	8	9	10	11	12
C _w (M)	3.67 × 10 ⁻⁶	3.34 × 10 ⁻⁶	2.88 × 10 ⁻⁶	2.69 × 10 ⁻⁶	2.34 × 10 ⁻⁶	2.11 × 10 ⁻⁶	1.98 × 10 ⁻⁶	1.81 × 10 ⁻⁶	1.68 × 10 ⁻⁶	9.3 × 10 ⁻⁷	0	5.6 × 10 ⁻⁷	1.07 × 10 ⁻⁶	3.03 × 10 ⁻⁶
C _o (M)	7.41 × 10 ⁻⁷	9.54 × 10 ⁻⁷	1.2 × 10 ⁻⁶	1.37 × 10 ⁻⁶	1.39 × 10 ⁻⁶	1.49 × 10 ⁻⁶	1.98 × 10 ⁻⁶	2.08 × 10 ⁻⁶	2.75 × 10 ⁻⁶	3.67 × 10 ⁻⁶	1.00 × 10 ⁻⁵	5.08 × 10 ⁻⁶	2.95 × 10 ⁻⁶	1.05 × 10 ⁻⁶
D	4.952	3.504	2.401	1.967	1.681	1.410	1.000	0.869	0.610	0.253	/	0.096	0.412	2.534
V _w /V _o	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
反萃取 百分率 E _{back} %	83.2	77.8	70.6	66.3	62.7	58.5	50	46.5	37.9	20.2	0	8.8	29.2	71.7



圖八 鋅離子在不同 pH 值下的萃取百分率 E% 及反萃取百分率 E_{back}%

1. 測定水溶液體積對銅、鉛、鋅離子分離的影響。

表 8 銅離子的螯合物在不同水溶液體積中的吸收度

螯合物： $\text{Cu}[\text{HDz}]_2$

水溶液體積 吸光度 實驗次數	1mL	2mL	3mL	4mL	5mL	6mL	10mL	20mL	30mL	40mL	50mL
第一次	0.342	0.345	0.340	0.345	0.349	0.349	0.339	0.348	0.341	0.345	0.344
第二次	0.347	0.347	0.348	0.341	0.346	0.345	0.345	0.343	0.345	0.349	0.348
第三次	0.343	0.346	0.347	0.343	0.337	0.344	0.354	0.344	0.343	0.344	0.346
平均	0.344	0.346	0.345	0.343	0.344	0.346	0.346	0.345	0.343	0.346	0.346

反應物濃度： $\text{Cu}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$

$\text{H}_2\text{Dz} : 2.5 \times 10^{-5}\text{M}$

表 9 鉛離子的螯合物在不同水溶液體積中的吸收度

螯合物： $\text{Pb}[\text{HDz}]_2$

水溶液體積 吸光度 實驗次數	1mL	2mL	3mL	4mL	5mL	6mL	10mL	20mL	30mL	40mL	50mL
第一次	0.241	0.242	0.242	0.244	0.240	0.243	0.244	0.242	0.241	0.242	0.240
第二次	0.239	0.241	0.240	0.240	0.238	0.240	0.241	0.242	0.239	0.241	0.243
第三次	0.240	0.237	0.241	0.242	0.239	0.243	0.241	0.242	0.240	0.243	0.243
平均	0.240	0.240	0.241	0.242	0.239	0.242	0.242	0.242	0.240	0.242	0.242

反應物濃度： $\text{Pb}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$

$\text{H}_2\text{Dz} : 2.5 \times 10^{-5}\text{M}$

表 10 鋅離子的螯合物在不同水溶液體積中的吸收度

螯合物： $\text{Zn}[\text{HDz}]_2$

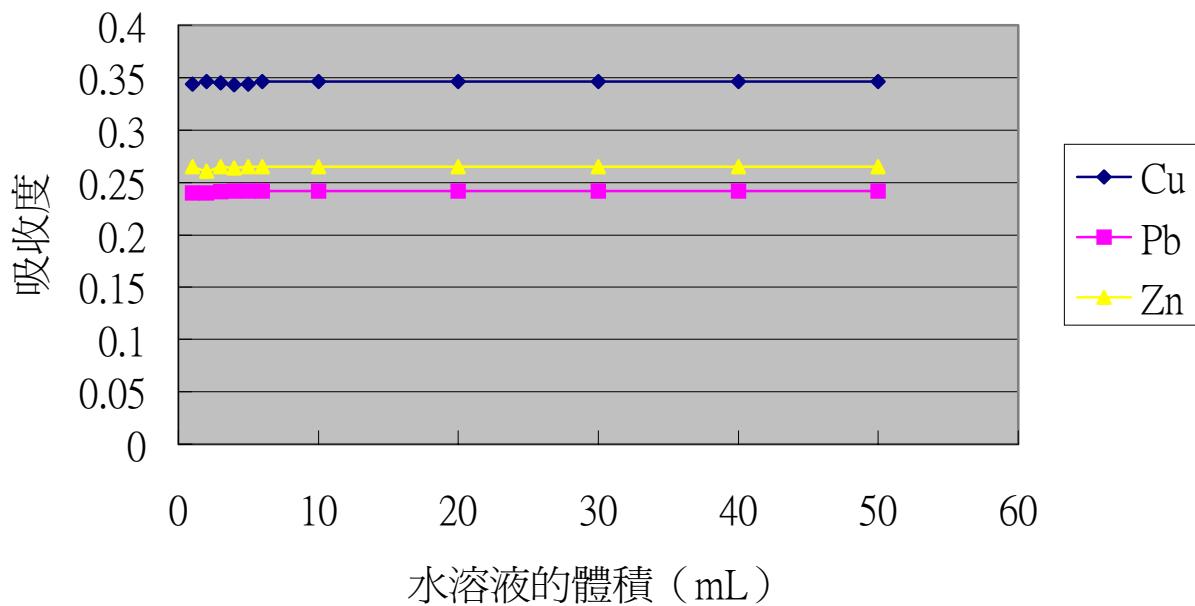
水溶液體積 吸光度 實驗次數	1mL	2mL	3mL	4mL	5mL	6mL	10mL	20mL	30mL	40mL	50mL
第一次	0.265	0.260	0.268	0.264	0.267	0.268	0.263	0.264	0.263	0.264	0.258
第二次	0.267	0.262	0.264	0.263	0.264	0.265	0.262	0.265	0.264	0.265	0.262
第三次	0.263	0.261	0.263	0.265	0.264	0.262	0.267	0.263	0.259	0.263	0.263
平均	0.265	0.261	0.265	0.264	0.265	0.265	0.264	0.265	0.262	0.265	0.261

反應物濃度： $\text{Zn}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$ $\text{H}_2\text{Dz} : 2.5 \times 10^{-5}\text{M}$

表 11 銅、鉛、鋅離子的螯合物在不同水溶液體積中的吸收度

水溶液體積 吸光度 實驗次數	1mL	2mL	3mL	4mL	5mL	6mL	10mL	20mL	30mL	40mL	50mL
$\text{Cu}[\text{HDz}]_2$	0.344	0.346	0.345	0.343	0.344	0.346	0.346	0.345	0.343	0.346	0.346
$\text{Pb}[\text{HDz}]_2$	0.240	0.240	0.241	0.242	0.239	0.242	0.242	0.242	0.240	0.242	0.242
$\text{Zn}[\text{HDz}]_2$	0.265	0.261	0.265	0.264	0.265	0.265	0.264	0.265	0.262	0.265	0.261

反應物濃度： $\text{Cu}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$ $\text{Pb}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$ $\text{Zn}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$ $\text{H}_2\text{Dz} : 2.5 \times 10^{-5}\text{M}$



圖九 銅、鉛、鋅離子的螯合物在不同水溶液體積中的吸收度

2. 測定搖動時間對銅、鉛、鋅離子分離的影響。

表 12 銅離子的螯合物在不同搖動時間下的吸收度

螯合物： $\text{Cu}[\text{HDz}]_2$

搖動時間 吸光度 實驗次數	1 分鐘	2 分鐘	3 分鐘	4 分鐘	5 分鐘	6 分鐘	7 分鐘	8 分鐘	9 分鐘	10 分鐘	11 分鐘	15 分鐘
第一次	0.095	0.190	0.287	0.335	0.346	0.346	0.346	0.344	0.346	0.347	0.347	0.346
第二次	0.094	0.190	0.288	0.334	0.344	0.346	0.347	0.346	0.346	0.345	0.345	0.346
第三次	0.096	0.190	0.289	0.339	0.348	0.346	0.345	0.348	0.346	0.346	0.346	0.346
平均	0.095	0.190	0.288	0.336	0.346	0.346	0.346	0.346	0.346	0.346	0.346	0.346

反應物濃度： $\text{Cu}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$

$\text{H}_2\text{Dz} : 2.5 \times 10^{-5}\text{M}$

表 13 鉛離子的螯合物在不同搖動時間下的吸收度

螯合物： $\text{Pb}[\text{HDz}]_2$

搖動時間 吸光度 實驗次數	1 分鐘	2 分鐘	3 分鐘	4 分鐘	5 分鐘	6 分鐘	7 分鐘	8 分鐘	9 分鐘	10 分鐘	11 分鐘	15 分鐘
第一次	0.021	0.068	0.111	0.194	0.233	0.241	0.242	0.240	0.241	0.244	0.242	0.242
第二次	0.021	0.068	0.113	0.195	0.235	0.241	0.242	0.244	0.242	0.241	0.242	0.241
第三次	0.024	0.068	0.112	0.196	0.234	0.244	0.242	0.242	0.243	0.241	0.242	0.243
平均	0.022	0.068	0.112	0.195	0.234	0.242	0.242	0.242	0.242	0.242	0.242	0.242

反應物濃度： $\text{Pb}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$

$\text{H}_2\text{Dz} : 2.5 \times 10^{-5}\text{M}$

表 14 鋅離子的螯合物在不同搖動時間下的吸收度

螯合物： $\text{Zn}[\text{HDz}]_2$

搖動時間 吸光度 實驗次數	1 分鐘	2 分鐘	3 分鐘	4 分鐘	5 分鐘	6 分鐘	7 分鐘	8 分鐘	9 分鐘	10 分鐘	11 分鐘	15 分鐘
第一次	0.034	0.096	0.145	0.216	0.264	0.265	0.264	0.265	0.263	0.268	0.267	0.265
第二次	0.034	0.095	0.144	0.216	0.266	0.265	0.266	0.265	0.268	0.264	0.264	0.265
第三次	0.034	0.097	0.146	0.216	0.265	0.265	0.265	0.265	0.264	0.263	0.264	0.265
平均	0.034	0.096	0.145	0.216	0.265	0.265	0.265	0.265	0.265	0.265	0.265	0.265

反應物濃度： $\text{Zn}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$

$\text{H}_2\text{Dz} : 2.5 \times 10^{-5}\text{M}$

表 15 銅、鉛、鋅離子的螯合物在不同搖動時間下的吸收度

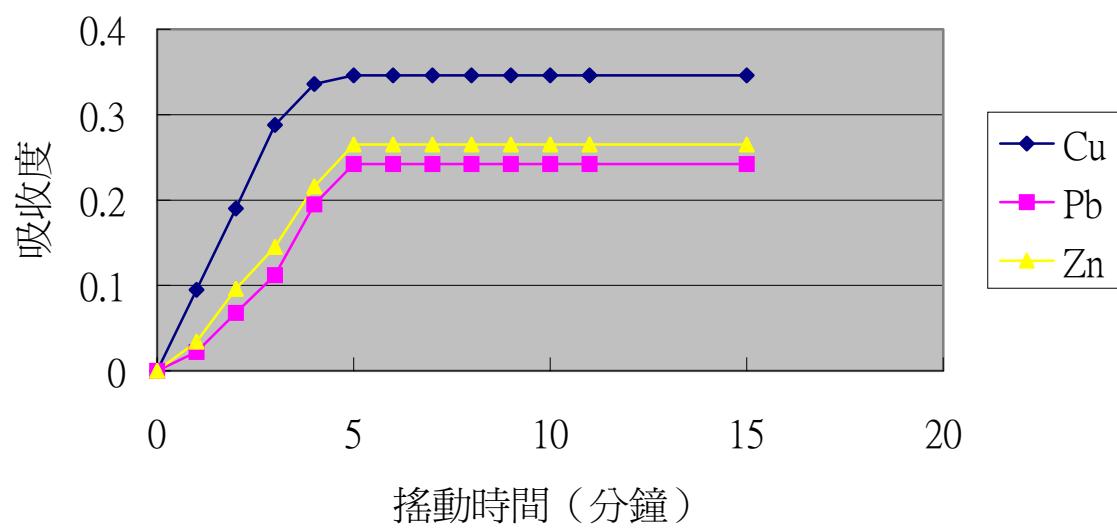
搖動時間 吸光度 實驗次數	1 分鐘	2 分鐘	3 分鐘	4 分鐘	5 分鐘	6 分鐘	7 分鐘	8 分鐘	9 分鐘	10 分鐘	11 分鐘	15 分鐘
$\text{Cu}[\text{HDz}]_2$	0.095	0.190	0.288	0.336	0.346	0.346	0.346	0.346	0.346	0.346	0.346	0.346
$\text{Pb}[\text{HDz}]_2$	0.022	0.068	0.112	0.195	0.234	0.242	0.242	0.242	0.242	0.242	0.242	0.242
$\text{Zn}[\text{HDz}]_2$	0.034	0.096	0.145	0.216	0.265	0.265	0.265	0.265	0.265	0.265	0.265	0.265

反應物濃度： $\text{Cu}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$

$\text{Pb}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$

$\text{Zn}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$

$\text{H}_2\text{Dz} : 2.5 \times 10^{-5}\text{M}$



圖十 銅、鉛、鋅離子的螯合物在不同搖動時間下的吸收度

3. 測定金屬離子與螯合劑 dithizone 間最適當之莫耳數比。

表 16 銅離子與螯合劑 dithizone 莫耳數比與吸收度的關係

螯合物： $\text{Cu} [\text{HDz}]_2$

莫耳比 吸光度 實驗次數	1	2	3	4	5
第一次	0.130	0.247	0.246	0.248	0.247
第二次	0.132	0.248	0.248	0.248	0.247
第三次	0.134	0.246	0.247	0.248	0.249
平均	0.132	0.248	0.248	0.248	0.248

表 17 鉛離子與螯合劑 dithizone 莫耳數比與吸收度的關係

螯合物： $\text{Pb} [\text{HDz}]_2$

莫耳比 吸光度 實驗次數	1	2	3	4	5
第一次	0.090	0.185	0.186	0.185	0.187
第二次	0.091	0.185	0.186	0.186	0.186
第三次	0.092	0.188	0.186	0.187	0.185
平均	0.091	0.186	0.186	0.186	0.186

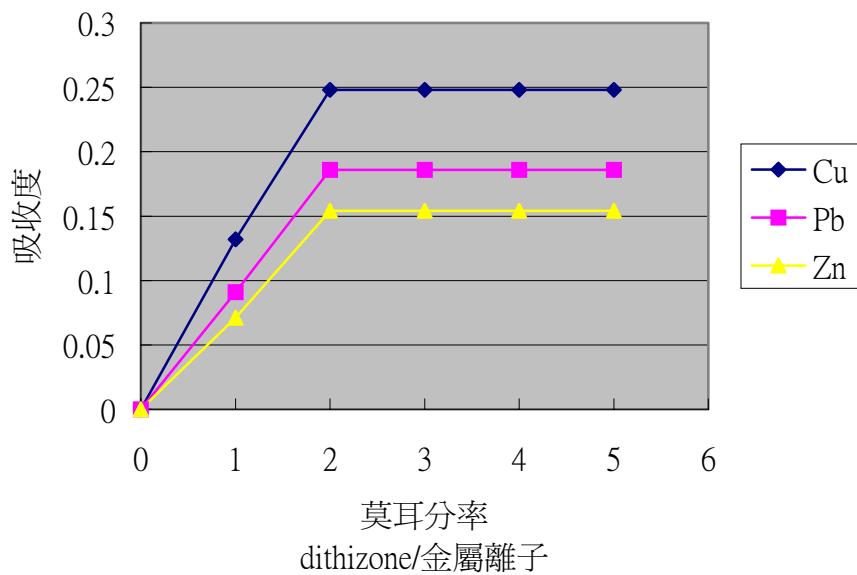
表 18 鋅離子與螯合劑 dithizone 莫耳數比與吸收度的關係

螯合物： $Zn [HDz]_2$

莫耳比 吸光度 實驗次數	1	2	3	4	5
第一次	0.070	0.153	0.154	0.154	0.154
第二次	0.072	0.154	0.153	0.154	0.154
第三次	0.071	0.155	0.155	0.154	0.154
平均	0.071	0.154	0.154	0.154	0.154

表 19 金屬離子與螯合劑 dithizone 莫耳數比與吸收度的關係

莫耳比 吸光度 實驗次數	1	2	3	4	5
$Cu [HDz]_2$	0.132	0.248	0.248	0.248	0.248
$Pb [HDz]_2$	0.091	0.186	0.186	0.186	0.186
$Zn [HDz]_2$	0.071	0.154	0.154	0.154	0.154



圖十一 金屬離子與螯合劑 dithizone 莫耳數比與吸收度之關係圖

ii. 測定他種離子對銅、鉛、鋅離子分離的影響。

表 20 外加陰離子之後對銅離子萃取的影響

陰離子	在 550nm 的 吸光度	陰離子	在 550nm 的 吸光度
None	0.346	NO_3^-	0.339
Cl^-	0.345	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.343
Br^-	0.344	SO_4^{2-}	0.338
I^-	0.342	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.344
CO_3^{2-}	0.124	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.092
SCN^-	0.343	EDTA	0.081

反應物濃度： $\text{Cu}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$ ，Anion： 10^{-3}M ， $\text{H}_2\text{Dz} : 2.5 \times 10^{-5}\text{M}$

表 21 外加陰離子之後對鉛離子萃取的影響

陰離子	在 520nm 的 吸光度	陰離子	在 520nm 的 吸光度
None	0.242	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.064
Cl^-	0.241	SO_4^{2-}	0.240
Br^-	0.238	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.239
I^-	0.240	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.242
CO_3^{2-}	0.242	EDTA	0.043
SCN^-	0.239	NO_3^-	0.241
Ac^-	0.240		

反應物濃度： $\text{Pb}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$ ，Anion： 10^{-3}M ， $\text{H}_2\text{Dz} : 2.5 \times 10^{-5}\text{M}$

表 22 外加陰離子之後對鋅離子萃取的影響

陰離子	在 540nm 的 吸光度	陰離子	在 540nm 的 吸光度
None	0.265	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.265
Cl^-	0.263	SO_4^{2-}	0.263
Br^-	0.264	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.258
I^-	0.264	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.262
CO_3^{2-}	0.265	EDTA	0.264
SCN^-	0.264	NO_3^-	0.018
Ac^-	0.265		

反應物濃度： $\text{Zn}^{2+} : 10^{-5}\text{M}$ ，Anion： 10^{-3}M ， $\text{H}_2\text{Dz} : 2.5 \times 10^{-5}\text{M}$

7. 測定學校飲用水中銅、鉛、鋅離子的含量

表 23 利用萃取分析法測定學校各單位飲水機水中銅、鉛、鋅離子的含量

水樣 濃度 ppm 金屬 離子	教 務 處	學 務 處	總 務 處	輔 導 室	圖 書 館	教 官 室	國文科 辦公室	英文科 辦公室	社會科 辦公室	數學科 辦公室	自然科 辦公室
Cu	0.81 (0.72)	未發 現，繼 續追蹤	1.00 (0.91)	1.01 (0.93)	未發 現，繼 續追蹤	0.17 (0.16)	0.09 (0.07)	0.96 (0.94)	0.84 (0.80)	0.95 (0.92)	0.94 (0.91)
Pb	0.04 (0.03)	0.10 (0.10)	0.03 (0.01)	未發 現，繼 續追蹤	未發 現，繼 續追蹤	0.10 (0.08)	0.12 (0.10)	1.14 (1.07)	0.13 (0.10)	0.11 (0.09)	未發 現，繼 續追蹤
Zn	未發 現，繼 續追蹤	1.13 (1.12)	2.20 (2.20)	1.15 (1.14)	1.22 (1.20)	0.35 (0.29)	0.30 (0.28)	0.24 (0.23)	0.96 (0.94)	2.18 (2.14)	1.22 (1.20)

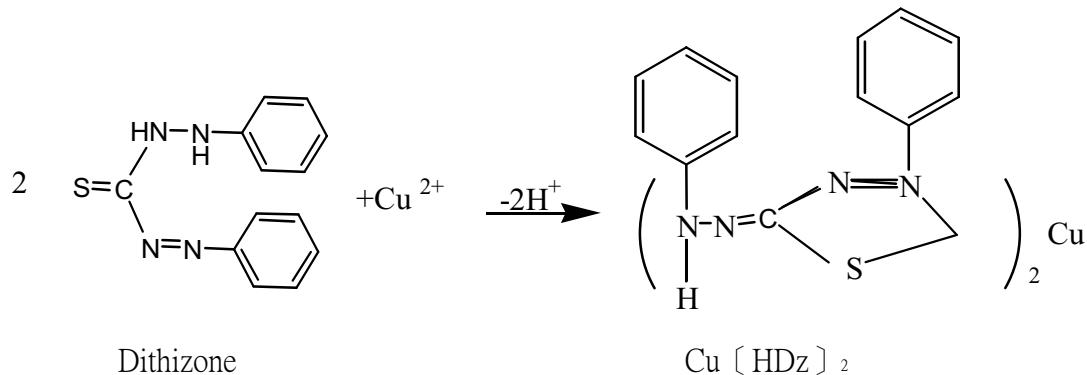
註一：() 中之數值為使用原子吸收光譜所測定出的結果

註二：環保署公佈之飲用水標準：銅之含量不得超過 1.0ppm、鉛之含量不得超過 0.05ppm、

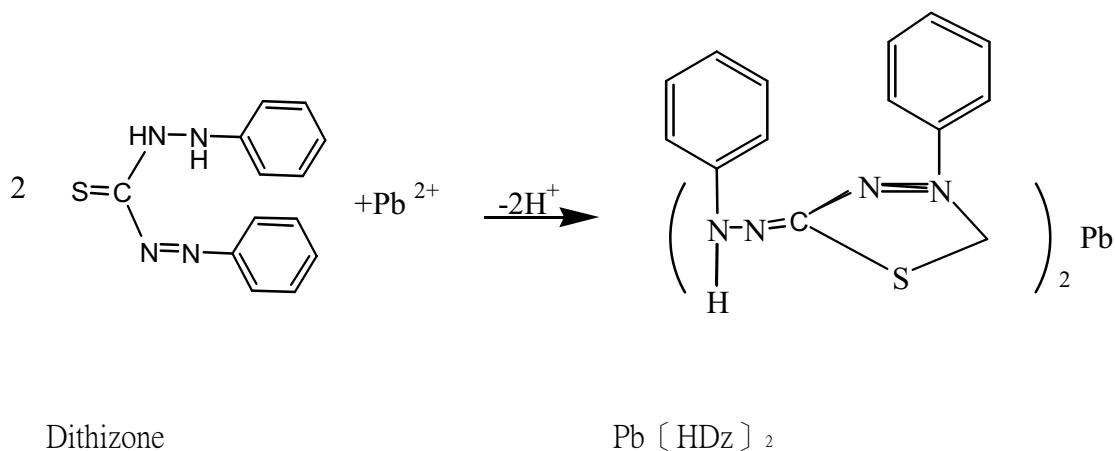
鋅之含量不得超過 5.0ppm

二、討論

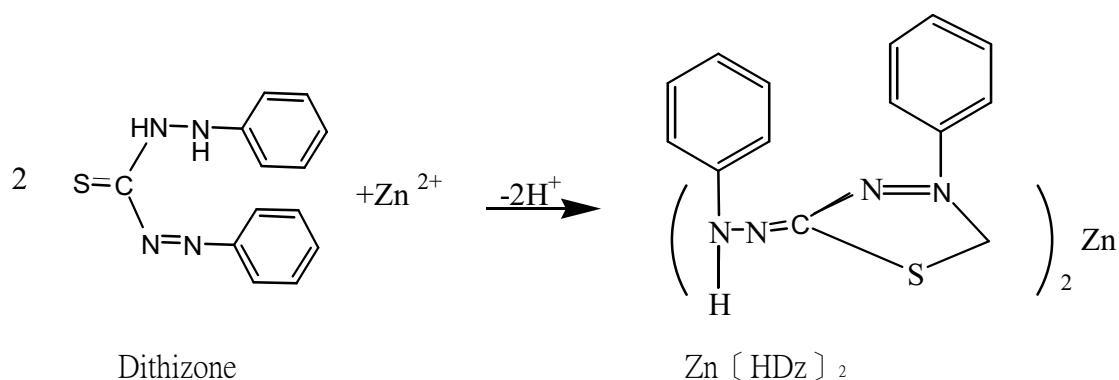
1. 由表 1.1、1.2 及圖三至圖五得知：Dithizone 及其與銅、鉛、鋅離子在四氯化碳中會形成螯合物，其結構如圖十二到圖十四所示。



圖十二 Dithizone 及其與銅離子形成螯合物



圖十三 Dithizone 及其與鉛離子形成螯合物



圖十四 Dithizone 及其與鋅離子形成螯合物

2. pH 對銅、鉛、鋅離子分離的影響 (effect of pH)

由表 2-表 6 及圖六到圖八顯示出銅、鉛、鋅的萃取及反萃取曲線都很類似，而且其萃取百分率及反萃取百分率皆受到 pH 值的影響。半酸度 ($pH_{1/2}$) 銅為 3.2，鉛為 6.5，鋅為 7.7；且各金屬離子被完全萃取之最適宜 pH 值分別是銅為 3.5，鉛為 7.5，鋅為 8.5，以上之 pH 值各相差 1~3pH 單位。由表 4 實驗知， Zn^{2+} 的 $pH > 10$ 以上時，萃取效率反而降低，因為 Zn^{2+} 在鹼性溶液中會形成難錯合的 ZnO_2^{2-} ，致使 dithizon 萃取 Zn^{2+} 的量下降，而使萃取效率降低。所以在萃取 Zn^{2+} 時要特別注意 pH 的範圍，而 Cu^{2+} 及 Pb^{2+} 則不會有此種情形的發生，因此在 $pH > 10$ 的時候，萃取百分率不會受到影響。表 24 所列即為半萃取及萃取之酸度 ($pH_{1/2}$) 及最適宜之 pH 值。因此銅、鉛及鋅離子可藉由控制溶液的 pH 值而加以分離。

表 24 半萃取及萃取之酸度 ($pH_{1/2}$) 及最適宜之 pH 值

金屬離子	最適宜 pH 值	$pH_{1/2}$	
		萃取	反萃取
Cu^{2+}	3.5	3.2	2.6
Pb^{2+}	7.5	6.5	6.0
Zn^{2+}	8.5	7.7	6.8

反應物濃度： $Cu^{2+} : 10^{-5}M$ $Zn^{2+} : 10^{-5}M$ $Pb^{2+} : 10^{-5}M$

$H_2DZ : 2.5 \times 10^{-5}M$

3. 水溶液體積對銅、鉛、鋅離子分離的影響

(effect of the volume of the aqueous solution)

由表 11 及圖九可發現：在最大吸收波長下測出各金屬離子與 dithizone 形成的螯合物之吸光度皆相同，不因稀釋而影響其被萃取到有機層之螯合物的吸光度。

4. 搖動時間對銅、鉛、鋅離子分離的影響(effect of the shaking time)

由表 15 及圖十可發現：各離子完全被萃取所需時間都在搖動 1~5 分鐘之內，因此搖動時間對銅、鋅、鉛離子的分離並無顯著影響。

5. 金屬離子與螯合劑 dithizone 間最適當之莫耳數比

(the best mole ratio of the extracted complex)

由表 19 及圖十一發現：dithizone 與銅、鋅、鉛離子間之反應莫耳數比在 2:1 以上時，其吸光度皆維持一常數，此結果表示在萃取時，dithizone 與各金屬離子間之莫耳數比在 2:1 時最為適當。

6. 他種離子對銅、鉛、鋅離子分離的影響 (effect of the foreign ions)

由表 20 到表 22 發現：對銅離子有干擾現象的陰離子，如 CO_3^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 EDTA 等，在這三種陰離子的存在下， $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ 融合物的吸光度有顯著的降低，其萃取率也跟著減少。

而鉛的萃取如在酸的條件下會受到 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及 EDTA 的影響，然而如果將其溶液的 pH 值控制在 7~8 之間，則 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 Ac^- 、 NO_3^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等陰離子對鉛之萃取皆無干擾作用，只有 EDTA 及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 稍有影響。再加入 CO_3^{2-} 時，則另外兩個金屬離子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 可先被 CO_3^{2-} 遮蔽，因此鉛離子之萃取及分析可不受到 Cu^{2+} 及 Zn^{2+} 存在的影響。

此外在測鋅離子時，將 pH 值調整為 8.5 左右，則只受到 NO_3^- 的影響，

而在含有 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Ac^- 等陰離子的遮蔽混合液存在時，鋅之分析、萃取亦不受 Cu^{2+} 及 Pb^{2+} 之影響。

7. 測定學校飲用水中銅、鉛、鋅離子的含量

此法與原子吸收光譜儀(AA)所測出之水中金屬離子的濃度，誤差值甚小，可作為一種良好定量分析的方法。

由表 23 發現：

- a. 本校教務處、總務處、輔導室、圖書館、自然科辦公室之飲水機水質均達環保署公佈的飲用水標準。
- b. 本校學務處、教官室、數學科辦公室、國文科辦公室、社會科辦公室之飲水機供水中，鉛離子及銅離子的含量超過了環保署公佈的飲用水標準，本實驗結果提供相關單位做為參考，加以改善飲水機水質。
- c. 學校的統一供水是自來水，但為何由各處室取回的樣品有如此的差異，是飲水機內部構造的問題，還是沒有定期清理造成的結果，我們覺得這是一個值得探討的問題。

肆、結論與應用

一、 結論

綜合以上討論得知：

1. Dithizone 會與銅、鉛、鋅離子在四氯化碳中形成不同的螯合物，可藉由螯合物顏色不同加以分離。
2. 各金屬離子被完全萃取之最適宜 pH 值分別是銅為 3.5，鉛為 7.5，鋅為 8.5，以上之 pH 值各相差 1~3pH 單位，因此銅、鉛及鋅離子可藉由控制溶液的 pH 值而加以分離。
3. 水溶液體積對銅、鉛、鋅離子分離的沒有顯著影響。
4. 搖動時間對銅、鋅、鉛離子的分離並無顯著影響。
5. 在萃取時，dithizone 與各金屬離子間之莫耳數比在 2：1 時最為適當。
6. 會對銅離子檢驗產生干擾的陰離子有： CO_3^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 EDTA。
7. 會對鉛離子檢驗產生干擾的陰離子有： Cl^- 、 SO_4^{2-} 及 EDTA，若控制其溶液的 pH 值在 7–8 之間，則 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 Ac^- 、 NO_3^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等陰離子對鉛之萃取皆無干擾作用。
8. 會對鋅離子檢驗產生干擾的陰離子有：將 pH 值調整為 8.5 左右，只受到 NO_3^- 的影響。

7.分析方法之應用

此一萃取光度分析法經本實驗結果，檢驗本校各單位之飲水機，並與原子吸收光譜加以分析比較，來分析水中銅（II）、鋅（II）、鉛（II）離子的含量，效果頗佳。本實驗方法也可運用於廢水中重金屬元素的檢驗，效果良好。

8.展望

1. 本實驗結果期望能做為重金屬離子廢水淨化效能的指標。
2. 在技術上，期望能運用本實驗之設計，製作成靈敏度高、攜帶方便的檢測裝置，並加以推廣。

伍、參考文獻

- 一、 方金祥(民 87)，中學微型化學實驗之設計，化學，56，p257。
- 二、 李俊義(民 84)，分析化學，科技股份有限公司。
- 三、 江漢全(民 85)，水質分析，三民書局，第 213-217 頁。
- 四、 陳建初(民 70)，水質分析，九大圖書公司。
- 五、 蔣本基(民 87)，臭氧搭配活性碳單元對飲用水中消毒副產物之去除效能評估，行政院環境保護（EPA-87-E3J1-09-01），P2-1~2-6。
- 六、 駱尚廉(民 84)，飲用水中可能存在之毒物。科學月刊，第 26 卷第 3 期。
- 七、 行政院環境保護署檢驗所：水質檢測方法。民國 90 年 11 月。
- 八、 龜山猶一(民 84)，化學分析試藥配製法，正文書局有限公司。
- 九、 Banerjea,D,1993,*Coordination Chemistry*,Tata McGraw-Hill,New Delhi,358.
- 十、 DA. Skoog and DM. West,1982,*Fundamentals of Analytical Chemistry*,4thed,641.
- 十一、 J.Fries and Hgetrost,1977,*Organic Reagent for the Trace Analysis*,E. Merck Darmstadt .
- 十二、 Masters, G. M., 1991. *Introduction to Environmental Engineering and Science*
Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- 十三、 Silversten ,R,M,Bassler, G.C. and Morrill T.C, 1991 ,*Spectrometric Identification of organic Compound*, John Wiley and sons singapore,130-131.
- 十四、 Skoog West Holler,1997,*Analytical Chemistry*.
- 十五、 W.D ToHnston and H.Freiser,1952.J.Am.Chem.Soc,74,5239.
- 十六、 Yang, C.Y., J.F. Chiu, H.F. Chiu, and T.N. Wang, 1996, Relationship between Water Hardness and Coronary Mortality in Taiwan, J. Toxicol. Environ. And Health Vol.49, p1-9.