

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

應用冠狀醚(DC18C6)和光度分光計測定沿岸海水溶解性 Ba
濃度：海底地下水輸入沿岸海洋的地化示蹤元素

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2611-M-034-001-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：中國文化大學化學系

計畫主持人：陳永祺

計畫參與人員：陳永祺 郭彥志 劉志呈

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 18 日

應用冠狀醚（DC18C6）和分光光度計測定海水溶解性 Ba 濃度－海底地下水輸入沿岸海洋的地化示蹤元素(NSC 94-2611-M-034-001)

A Geochemical Tracer of Submarine Ground Water Input Coastal Ocean
— The Determination of Dissolved Barium In Coastal Water By
Spectrophotometry And Crown Ether (DC18C6)

本研究根據 Parham 和 Mobarakzadeh (2002) 應用 DC18C6(Dicyclohexyl-18-crown-6) and Dichloromethane 測定水中溶解性 Ba^{2+} 的方法加以改良, 以液相－液相萃取分離海水 alkali metals and alkaline metals 基質干擾和原子吸收光譜儀測定水中溶解性 Ba^{2+} 的濃度, 做為未來研究海洋沿岸海底地下水湧出的應用。

冠狀醚分子環洞大小與金屬離子大小愈相似 (表一), 則所形成之錯合物穩定性愈高, 干擾亦愈小, 例如 Ba^{2+} 半徑(1.35 Å) 與 18-Crown-6 凹孔半徑(1.34-1.43 Å) 相當, 因此可形成較穩定的錯合物, 表一說明此結果(Švec & Hanzel, 1996)。

Table I. 冠狀醚凹孔半徑和金屬離子半徑 (單位: Å)

離子	半徑
Li^+	0.60
Na^+	0.95
K^+	1.33
Rb^+	1.48

Cs ⁺	1.69
Cu ⁺	0.96
Mg ⁺	0.65
Ca ²⁺	0.99
Sr ²⁺	1.13
Ba ²⁺	1.35
冠醚孔洞半徑	
12-Crown-4	0.6-0.75
15-Crown-5	0.86-0.92
18-Crown-6	1.34-1.43
21-Crown-7	1.7-2.15
24-Crown-8	> 2.0

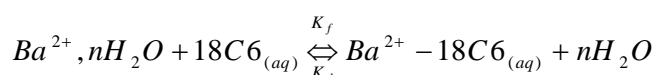
冠狀醚 DC18C6 與 Ba²⁺ 錯合成冠狀醚配位化合物(DC18C6 Ba²⁺ L) 形成穩定常數值 (K_f) 是 II A 金屬中最大，鹼金屬和鹼土金屬離子中 Ba²⁺ 和 18-Crown-6 形成之錯化物最穩定(Izatt, 1985; Mikulaj & Svec, 1994; Svec et al., 1996) 如表二。

Table II. 在 25°C 水中，IA 和 IIA 金屬元素和 18C6 錯合作用的化學平衡常數(Izatt et al.,1985)

	K _f (M ⁻¹ S ⁻¹)	K _d (S ⁻¹)	K at 25°C
Li ⁺	~8X10 ⁷	~6X10 ⁷	1.3
Na ⁺	2.2X10 ⁸	3.4X10 ⁷	6.5

K ⁺	1.0X10 ¹⁰	3.7X10 ⁶	2702
Rb ⁺	4.4X10 ⁸	1.2X10 ⁷	36.7
Cs ⁺	7.8X10 ⁹	4.4X10 ⁷	177
Ca ²⁺	<1.0X10 ⁸	<3.2X10 ⁷	3.1
Sr ²⁺	7.7X10 ⁷	1.5X10 ⁵	513
Ba ²⁺	1.3X10 ⁸	1.7X10 ⁴	7647

【Izatt et al.,1985】



$$K = \frac{K_f}{K_d} = \frac{[Ba^{2+}] - [18C6]}{[Ba^{2+}]}$$

本研究利用 DC18C6 與 Ba²⁺ 錯合特性，來測定水中溶解性 Ba²⁺ 的濃度，DC18C6 / Dichloromethane 溶劑萃取系統測定水中 Ba²⁺ 離子實驗步驟：

取酸化水(pH<1)樣品 20ml 置入 500ml 分液漏斗中，加入由檸檬酸和氫氧化鈉所配置成緩衝溶液 0.1ml 於分液漏斗中，將 pH 調至 1.5，再加入 7.5×10⁻³M DC18C6 水溶液 10ml 於分液漏斗中，將分液漏斗放至於搖盪機中，搖盪 15 分鐘後取出分液漏斗，加入 Dichloromethane 5ml 於分液漏斗中，搖盪 9 分鐘後等待有機層與水層分離，漏出收集有機層共 5ml，在置入由純 HNO₃ 1.5ml 和純 HCl 0.4ml 之混合酸 0.2ml 在 5ml 有機層中，搖盪 2 分鐘，再加入 19.8ml milli-Q 搖盪 1 分鐘，收集水層 20ml 再以 GFAAS 測定。

SRM1643d (Ba²⁺, 507ppb) recovery 15%, precision ±40%。淡水河

出海口漲潮河口水（鹽度為 31‰）Ba²⁺濃度 36.3ppb）及退潮河口水（鹽度為 26‰）Ba²⁺濃度 18.9ppb。

冠狀醚 DC18C6 對鹼金屬（I A）和鹼土金屬（II A）有很好的螯合能力，因此加強酸質化(protonation) DC18C6 作反萃取時，無法完全破壞金屬錯合物，直接影響反萃取回收的效果。

未來最主要的工作，是在反萃取的步驟能提升萃取率達到 90% 以上。將改用有機酸 trifluoro acetic acid 質化(protonation) DC18C6 作反萃取，或用 UV 照射來破壞金屬錯合物，或其他方法以提高萃取效果。

References

- Izatt, R. M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J. S.; Bruening, R. L, 1985, Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules, *Chem. Rev*, 95(7), pp 2529-2586.
- Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., and R.L. Bruening, 1991, Thermodynamic and kinetic data for macrocyclic interactions with cations and anions. *Chem. Rev.* 91, 1721.
- Kikuchi, Y.; Sakamoto, Y, 1998, Fundamental equilibrium analysis on the ion-pair extraction of dibenzo-18-crown-6 complex of alkali metal ions with picrate ion into 1,2-dichloroethane, *Anal. Chem. Acta*, 370, pp. 173-179
- Kikuchi, Y.; Sakamoto, Y, 2000, Complex formation of alkali metal ions with 18-crown-6 and its derivatives in 1,2-dichloroethane, *Anal. Chem. Acta*, 403, pp. 325-332
- Mikulaj, V. and V. Švec, 1994, Precipitation separation of strontium and calcium from acidic solutions using crown ether and tungstosilicic acid, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 183, pp.
- Parham, H. and M. Mobarakzadeh, 2002, Solvent extraction-spectrophotometric determination of trace amounts of

ammonium, barium and potassium in a mixture by dicyclohexyl-18-crown-6 and orange II, *Talanta*, 58, pp. 281-287.

Švec, V., Mikulaj, V., Hanzel, R., 1996. Precipitation separation of lead and calcium, strontium, barium from acidic solutions using crown ether and tungstosilicic acid. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 208, 487-497.
127-133.