

# 奇妙的硫代硫酸銀錯離子

國立大里高中林月霞

## 一、研究動機

由相關資料獲知玫瑰切花瓶插硝酸銀溶液可延長花期，但花瓣邊緣易因缺水而呈焦黑狀，若改用硫代硫酸銀溶液(Silver Thiosulfate, STS)為瓶插溶液，則可改善前述缺點，但園藝學家依實際經驗只知配製 STS 溶液時，兩溶液的濃度比必須為 1 : 4，且必須將  $\text{AgNO}_3$  (aq) 倒入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (aq)，若反之將  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (aq) 倒入  $\text{AgNO}_3$  (aq)，則所成的 STS 溶液，瓶插切花效果將不彰，原因不明。因此本研究擬利用各種分析化學技術，探討溶液混合次序不同，對形成硫代硫酸銀錯離子成分的影響。以利進一步探究配製次序不同，明顯影響瓶插切花效果的原因，以提供園藝學家及愛花族參考。

## 二、研究目的

- (一)探討確定由不同配製方法及不同濃度所得 STS 溶液，其硫代硫酸銀錯離子成分必不相同。
- (二)探討以醋酸銀取代硝酸銀配製 STS 溶液的可行性。
- (三)利用滴定方式，探討硝酸銀加入硫代硫酸鈉，與硫代硫酸鈉加入硝酸銀，其 pH 值，與導電度之變化。
- (四)利用離子層析儀和高效能液相層析儀分析各種不同濃度 STS 溶液的成分，進一步探討配製 STS 溶液的正確方法及兩成分比例需要固定的必要性。
- (五)由探討結果具體提出正確及最理想的 STS 配製法，以提供園藝學家及愛花族參考。

## 三、研究設備器材

### (一)材料

硝酸銀、醋酸銀、硫代硫酸鈉、氫氧化鈉、亞硫酸鈉、亞硝酸鈉、玫瑰花、陰離子交換樹脂、陽離子交換樹脂。

## (二)器材

量瓶、量筒、燒杯、滴定管、滴定管架、天平、pH計、電位計。

## (三)儀器

高效能液相層析儀(Gilson, 802C型), 動相為水和氰化甲烷(acetonitrile)以 1:1 之混合溶液 pH 值以硫酸調為 4.0, 並加入 TBAOH(tetrabutylammonium hydroxide solution, 40%), 流速為 1.5ml/min, 偵測器為 Dynamax UV-1 型, 偵測波長設定為 219nm。

## 四、研究過程

### 1. 配製下列各水溶液

硝酸銀: 1000、500 及 100 ppm。

醋酸銀: 1000、500 及 100 ppm。

硫代硫酸鈉: 6000、5000、4000、3000、2500、2000、1500、1000、600、500、400、300、200 及 100 ppm。

2. 於六個 500mL 燒杯中先各加入 100mL 的 6000、5000、4000、3000、2000 及 1000 ppm 硫代硫酸鈉溶液, 再分別加入 1000ppm 硝酸銀溶液各 100mL。

3. 記錄各混合液的外觀顏色, 並偵測各混合液的 pH 值及電位值。

4. 將混合液各取 100mL, 分別通過陰離子交換樹脂及陽離子交換樹脂, 記錄溶液外觀變化, 並偵測 pH 值及電位值。

5. 操作同 2~4, 但將硫代硫酸鈉溶液改為 3000、2500、2000、1500 及 1000 ppm; 硝酸銀溶液則改為 500ppm。

6. 操作同 2~4, 但將硫代硫酸鈉溶液改為 600、500、400、300、200 及 100 ppm; 硝酸銀溶液則以 100ppm 代之。

7. 操作同 2~6, 但混合時, 改以硫代硫酸鈉加入硝酸銀溶液。

8. 操作同 2~7, 但將硝酸銀溶液改以醋酸銀代之。

9. 以高效能液相層析儀, 離子層析儀分析混合液。

10. 分別以醋酸銀、硝酸銀和硫代硫酸鈉配成之 STS 溶液, 瓶插玫瑰切花, 檢視所得結果的實用性及價值性。

## 五、結果與討論

由表一，表二顯示，配製 STS 溶液時，若將硝酸銀溶液加入硫代硫酸鈉溶液改為將硫代硫酸鈉溶液加入硝酸銀溶液，兩者之 pH 及電位值均明顯不同，且前者只有濃度比為 1:1 時呈色，而後者則不論濃度比為 1:1、1:2、1:3……均呈色。此結果說明配製 STS 溶液時，何者先加，的確將影響其組成分之不同。硝酸銀與硫代硫酸鈉之滴定溶液中 pH 值變化顯示，表示於溶液中  $\text{AgS}_2\text{O}_3^-$ ， $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  等錯離子將形成，致使溶液中 pH 值變化不大。滴定溶液電導度測定結果顯示，電導度  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  比  $\text{AgNO}_3$  大，且  $\text{Ag}^+$  與  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  所形成錯離子，其電導度也比硝酸銀大，因此加入硫代硫酸鈉後其電導度隨即增加。硝酸銀與硫代硫酸鈉以不同順序方式混合後，其溶液中，其導電度隨時間的變化，顯示其導電度達最高點之時間隨配置方式而不同。於硝酸銀加入硫代硫酸鈉為四十分鐘，硫代離酸鈉加入硝酸銀則約在五十到六十分鐘，顯示其錯離子形成，將受其配置方式影響。

利用  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  混合形成錯離子  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_x^{-(2x-1)}$ ，再加入離子對試劑 TBAOH (tetrabutylammonium hydroxide)，結合形成離子對，並以 HPLC 分析， $\text{AgNO}_3$  與  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  混合後其於溶液內所形成之錯離子種類，以及其隨時間之變化，所用原理如下：



表一. 硝酸銀溶液加入硫代硫酸鈉溶液之混合液的 pH 值及電位值(三次平均值)

[AgNO <sub>3</sub> ] ppm	[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] ppm	混合液			通過陽離子交換樹脂之混合液			通過陰離子交換樹脂之混合液		
		pH	電位 (mV)	顏色	pH	電位 (mV)	顏色	pH	電位 (mV)	顏色
1000	1000	3.97	332.4	深棕	3.88	273.6	深棕	3.38	355.6	土黃色
1000	2000	4.65	245.4	*	4.25	245.3	-	5.06	226.4	-
1000	3000	5.15	212.2	-	5.33	220.4	-	5.77	215.5	-
1000	4000	5.56	163.7	-	5.76	186.6	-	5.82	209.6	-
1000	5000	5.84	162.8	-	5.83	166.4	-	5.97	208.2	-
1000	6000	5.85	156.6	-	5.92	141.5	-	5.97	207.8	-
500	500	3.24	231.5	棕色	4.04	271.9	棕色	3.56	250.1	極淡黃色
500	1000	4.58	216.2	-	4.27	238.0	-	4.89	236.1	-
500	1500	5.18	194.4	-	4.93	196.2	-	5.46	216.4	-
500	2000	5.35	135.1	-	4.97	146.0	-	5.68	213.3	-
500	2500	5.38	109.8	-	5.02	113.6	-	5.72	199.5	-
500	3000	5.59	90.7	-	5.09	82.8	-	5.83	195.1	-
100	100	4.05	117.9	淺土黃色	4.14	88.1	淺土黃色	3.23	57.2	-
100	200	4.70	112.5	-	4.36	85.0	-	3.46	36.4	-
100	300	4.80	64.8	-	4.42	78.0	-	4.88	35.8	-
100	400	5.16	38.1	-	5.03	47.5	-	5.40	35.5	-

100                      500                      5.55                      1.4                      -                      5.17                      9.2                      -                      5.70                      32.6                      -

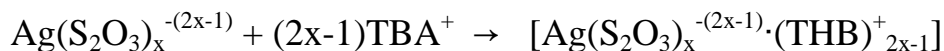
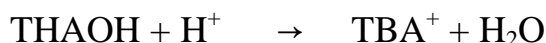
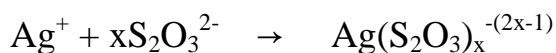
\*:表示無色

表二. 硫代硫酸鈉溶液加入硝酸銀溶液之混合液的 pH 值及電位值(三次平均值)

[AgNO <sub>3</sub> ] ppm	[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] ppm	混合液			通過陽離子交換樹脂之混合液			通過陰離子交換樹脂之混合液		
		pH	電位 (mV)	顏色	pH	電位 (mV)	顏色	pH	電位 (mV)	顏色
1000	1000	3.06	314.0	深棕色	2.74	284.7	brown	3.37	307.2	土黃色
1000	2000	3.79	289.5	棕色	3.36	262.2	棕色	3.82	299.0	-
1000	3000	4.00	262.4	土黃色	3.67	235.6	土黃色	4.85	254.1	-
1000	4000	4.54	243.2	土黃色	4.36	191.2	土黃色	4.91	235.6	-
1000	5000	4.87	177.8	淺土黃色	5.01	188	淺土黃色	5.45	230.7	-
1000	6000	5.26	168.0	-*	5.49	153.4	-	5.82	228.4	-
500	500	3.21	291.4	深棕色	3.78	243.1	深棕色	3.53	235.4	土黃色
500	1000	3.69	221.5	棕色	3.88	192.2	棕色	3.95	218.2	淺土黃色
500	1500	5.15	196.7	土黃色	4.43	184.9	土黃色	5.20	209.3	-
500	2000	5.22	136.3	土黃色	4.44	133.6	土黃色	5.26	205.6	-
500	2500	5.29	106.5	淺土黃色	4.59	102.6	淺土黃色	5.66	204.3	-
500	3000	5.32	85.8	極淺土黃色	4.70	83.1	極淺土黃色	5.84	201.1	-

\*:表示無色

假設



其中 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_x^{-(2x-1)} \cdot (\text{THB})^+_{2x-1}]$ 為中性，可於 HPLC 以  $\text{C}_{18}$  管柱分離，並用 UV 偵測器偵測。

$\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{AgNO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  等標準溶液其單獨之 HPLC 分析，顯示其  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  波峰出現之滯留時間，表示此分析技術之可行性。圖一顯示將硝酸銀加入硫代硫酸鈉以 1 : 4 濃度混合，所得結果顯示於滯留時間於 7.86 分鐘波峰為  $\text{AgS}_2\text{O}_3^-$ ，滯留時間 12.24 分鐘波峰為  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 。且其含量與理論值相符合，且  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  量隨時間增加而減少，但  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  量將增加至一平衡量。將混合順序顛倒，即以  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  加入  $\text{AgNO}_3$ ，所得結果一開始時，無明顯的錯離子形成，但隨時間之增加， $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  之訊號，才慢慢出現。

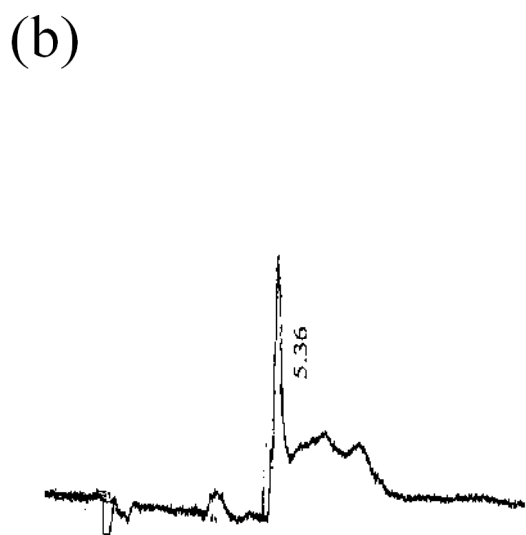
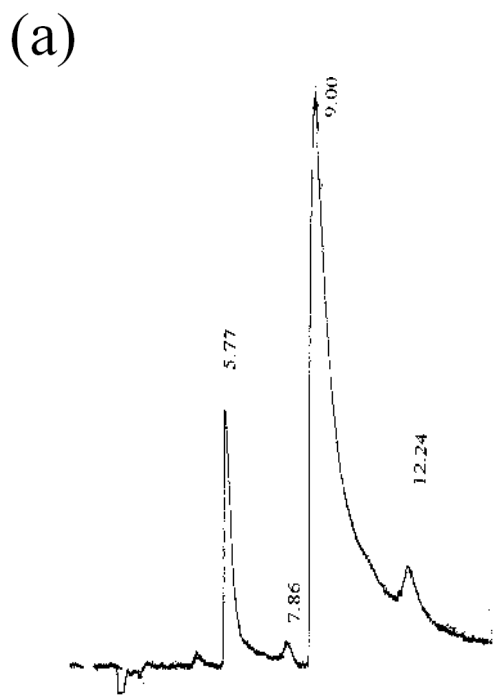
為確定硝酸銀與硫代硫酸鈉所形成 STS 溶液中，其組成成分，曾以離子層析儀(IC)分析。先分析空白水和各種標準溶液。如  $\text{AgNO}_3$ ， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ， $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ， $\text{NaOH}$ ，和  $\text{NaNO}_3$  之離子層析圖。以確定各個離子之滯留時間。分析結果， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ， $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ， $\text{NO}_3^-$ ， $\text{OH}^-$  及  $\text{NO}_2^-$  等成分之離子層析圖，其滯留時間均非 3.10 分鐘或 5.98 分鐘，由此可證明圖二~三中滯留時間為 3.10 分鐘及 5.98 分鐘之成分為硫代硫酸根之錯離子，而非其他陰離子，顯示當混合液係由硝酸銀溶液加入硫代硫酸鈉溶液時所得 STS 溶液，其  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  錯離子的含量通常高於  $\text{AgS}_2\text{O}_3^-$  錯離子，反之若由硫代硫酸鈉溶液加入硝酸銀溶液，則生成  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  錯離子的含量均低於  $\text{AgS}_2\text{O}_3^-$  錯離子。而且硝酸銀溶液加入硫代硫酸鈉溶液，又以濃度比為 1 : 4 者生成之  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  錯離子最多，此乃因硝酸銀溶液為酸性，當硫代硫酸鈉溶液加入其中時， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  較易與  $\text{H}^+$  形成  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  之故。而  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  的電荷較  $\text{AgS}_2\text{O}_3^-$  強，因此玫瑰切花比較容易吸收，致



抑制乙烯之生成效果較佳。

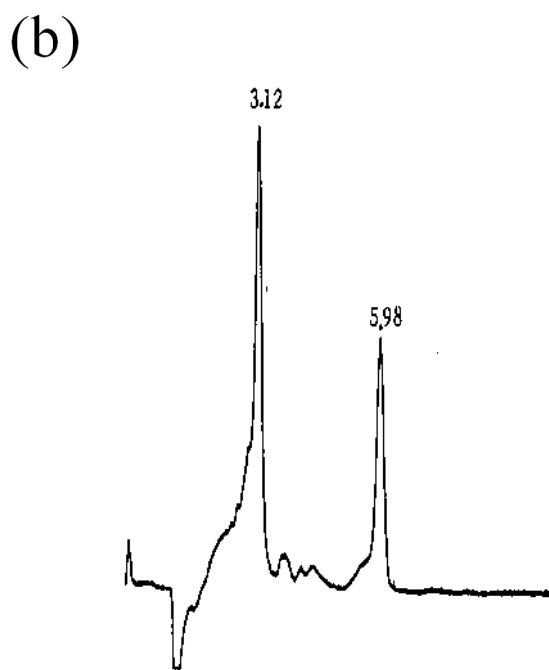
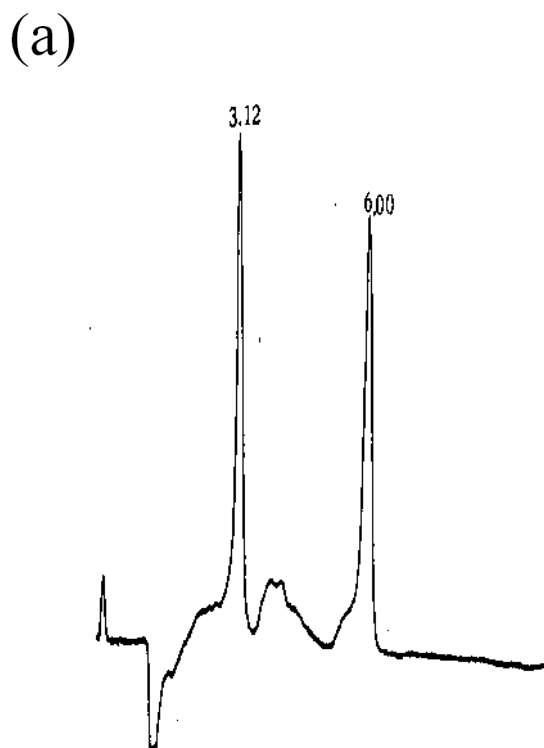
將各混合液分別通過陰離子交換樹脂後，呈色者顏色均消失而呈無色，此顯示棕色離子應為陰離子。當兩溶液濃度比為 1:1，且溶液呈棕色的 STS 溶液，通過陰離子交換樹脂後的溶液呈無色。分別將未通過與通過樹脂之 STS 溶液，經離子層析儀分析，由圖三顯示，通過樹脂後之溶液較未通過之溶液少了滯留時間為 3.12 分的尖峰成份。即此成份為影響 STS 溶液是否呈色之主因。而配製時何者先加入，影響此成份生成量之多寡，故配製時的確需要選擇將硝酸銀溶液加入硫代硫酸鈉溶液較理想。但若改用醋酸銀則何者先加將不受影響，因為醋酸銀溶液酸性遠低於硝酸銀溶液(表三)。





圖一 HPLC 圖

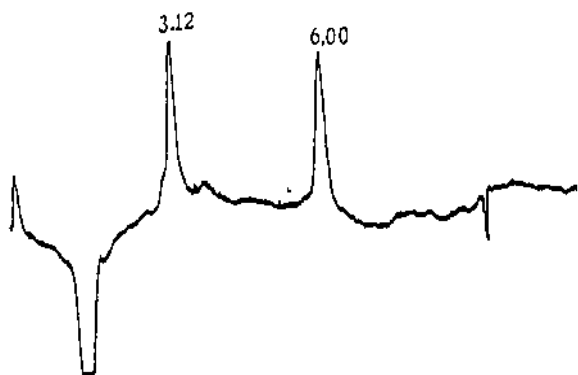
- (a) 將 100ppmAgNO<sub>3</sub> 加入 400ppmNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
立即以 HPLC 分析
- (b) 將 400ppmNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入 100ppmAgNO<sub>3</sub>  
經過 1 小時後以 HPLC 分析



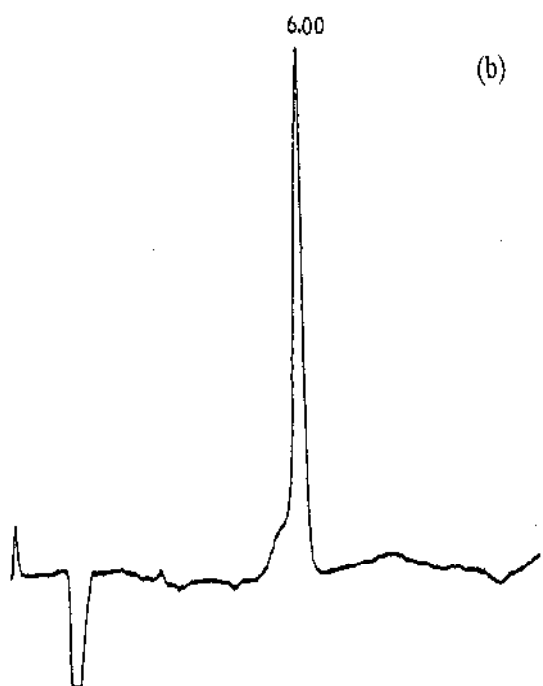
圖二 IC 層析圖

- (a) 100ppmAgNO<sub>3(aq)</sub> 加入 400ppmNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3(aq)</sub>,  
溶液呈無色
- (b) 400ppmNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3(aq)</sub> 加入 100ppmAgNO<sub>3(aq)</sub>,  
溶液呈淺土黃色



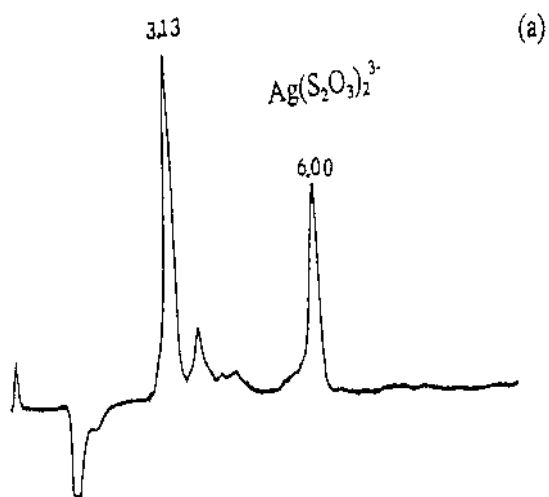


(b)

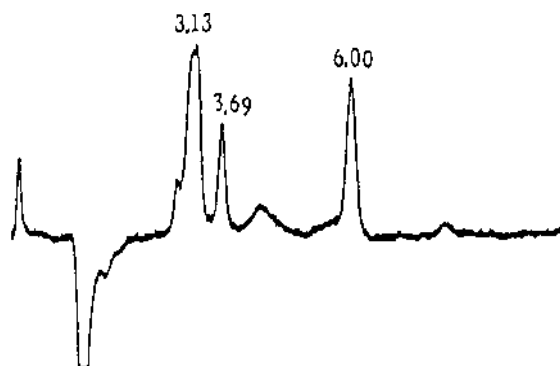


圖三 IC 層析圖

- (a) 100ppm  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$  加入 100ppm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ ,  
 (b) 100ppm  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$  加入 100ppm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ ,  
 且通過陰離子交換樹脂



(b)



圖四 IC 層析圖

- (a) 100ppm  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$  加入 400ppm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ ,  
 (b) 300ppm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$  加入 100ppm  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ ,

表三. 醋酸銀溶液加入硫代硫酸鈉溶液之混合液的 pH 值

[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] ppm	[AgCH <sub>3</sub> COO] ppm	混合液	
		pH	顏色
100	100	4.48	土黃色
300	100	5.82	-*
1000	1000	4.59	土黃色
4000	1000	6.51	-

\*: 表示無色

註: 300 ppm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3(aq)</sub> 加入 100 ppm AgCH<sub>3</sub>COO<sub>(aq)</sub> 呈無色 pH6.00

基於硝酸銀溶液遇光時其  $\text{NO}_3^-$  易分解成  $\text{NO}_2$  而變質，醋酸銀則無此缺點，故保存容易，致進一步以醋酸銀取代硝酸銀配製 STS 溶液。並以玫瑰切花進行實驗，以驗證其可行性。圖四顯示，若以醋酸銀取代硝酸銀配製 STS 溶液，則兩溶液混合時不論何者先加入，成份均以  $\text{AgS}_2\text{O}_3^-$  錯離子較多。故若使用醋酸銀配製 STS 溶液，兩溶液何者先置入容器均可。由表四證明 STS 溶液的確可延長切花生命，並讓花況遠優於空白實驗，而本實驗尚發現，可以醋酸銀取代較不易保存的硝酸銀溶液配製 STS 溶液，效果甚至較傳統的以硝酸銀配製者良好。例如硝酸銀或醋酸銀濃度同為 50ppm 者，分別與 200ppm 硫代硫酸鈉溶液混合而成之 STS 溶液，瓶插玫瑰切花，硝酸銀者十天後花即開始垂頸(表四)，而醋酸銀者十五天後仍未垂頸，且花況均優於前者(表五)。濃度比為 100ppm 比 400ppm 者，結果亦然。故配製 STS 時，可以醋酸銀取代硝酸銀配製之。

## 六、結論

由結果討論部份顯示配製方法不同或硝酸銀與硫代硫酸鈉濃度比不同時，所得 STS 溶液中的錯離子成份將不同，而影響其作為瓶插切花溶液以延長花期的效果。配製 STS 溶液時，將  $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$  倒  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{3(\text{aq})}$ ，且濃度比為 1:4 時，將可得到含較高濃度之  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  溶液，此溶液之酸鹼度亦最利於切花之生存。基於硝酸銀溶液久置將變質，造成使用不便，而實驗結果顯示可以醋酸銀溶液取代之，但濃度比仍以 1:4 最理想。以醋酸銀取代硝酸銀配製 STS 溶液之瓶插切花效果，由表五可知其效果優於以硝酸銀配製者，不僅花期更長，花況亦較理想。

配製 STS 溶液瓶插切花時，可以選擇以 50ppm 醋酸銀溶液等體積混合 200ppm 硫代硫酸鈉溶液，其效果將優於其他之 STS 溶液。由實驗結果顯示，利用加入離子對試劑方式與硫代硫酸銀錯離子，形成離子對，可利用 HPLC 分析其所形成錯離子成份。

本實驗最大的收穫及發現，應該是提醒我們錯離子的形成是奇妙、多變的，並非單純的必定是  $\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{AgS}_2\text{O}_3^-$ 、 $\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ，其錯離子的配位數多寡是未知數，「它」將隨著我們的配製方法、藥品種類和兩溶液的濃度比而呈現多變面貌。

硝酸銀與硫代硫酸鈉以濃度比為 1:4 混合時，經實驗分析結果顯示，形成錯離子量最多，所得結果與理論計算結果相符合，顯示化學反應可利用實驗證明其理論推測。



表四. 以硝酸銀溶液加入硫代硫酸鈉溶液之混合液瓶插玫瑰切花，切花隨時間之變化

No.	瓶插切花溶液種類		顏色	天數									
	AgNO <sub>3</sub> ppm	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ppm		2	4	6	7	8	9	10	11	13	15
1	去離子水			F	G	G	垂頸	×	×	×	×	×	×
2	50	200	-*	D	E	E	E	E	F	稍垂頸	稍垂頸	稍垂頸	垂頸
3	100	400	-	B	B	C	D	D	F	稍垂頸	稍垂頸	稍垂頸	垂頸
4	150	600	-	D	D	E	E	垂頸	×	×	×	×	×
5	100	100	土黃色	D	D	E	E	稍垂頸	垂頸	×	×	×	×
6	100	200	慢慢才呈淡黃色	D	F	F	F	垂頸	×	×	×	×	×
7	100	300	隔天才呈淡黃色	D	D	E	垂頸	×	×	×	×	×	×

\* 表示無色

表示垂頸

A 至 G 表示玫瑰花的情況, A 表示好, G 表示差.

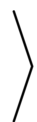
表五. 玫瑰切花於不同 STS 溶液中隨瓶插時間之變化

No.	瓶插切花溶液種類		顏色	天數									
	AgCH <sub>3</sub> COO ppm	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ppm		2	4	6	7	8	9	10	11	13	15
8	50	100	慢慢才呈淡黃色	C	C	E	E	F	F	稍垂頸	稍垂頸	稍垂頸	垂頸
9	50	200	-*	B	B	B	B	B	C	C	D	E	F
10	150	600	-	B	B	C	垂頸	×	×	×	×	×	×
11	100	100	土黃色	C	C	E	F	稍垂頸	稍垂頸	稍垂頸	稍垂頸	稍垂頸	稍垂頸

12	100	200	慢慢才呈淡黃色	A	B	C	垂頸	×	×	×	×	×	×
13	100	300	隔天才呈淡黃色	A	A	A	垂頸	×	×	×	×	×	×
	AgNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	顏色										
	ppm	ppm											
14	100	400	-	B	C	C	C	D	D	D	E	稍垂頸	稍垂頸
15	自來水			F	G	G	垂頸	×	×	×	×	×	×

\* 表示無色

:表示垂頸



A 至 G 表示玫瑰花的情況, A 表示好, G 表示差



## 七、參考資料

1. Davies, F.T.Jr and Moser, B.C. 1980 Stimulation of bud and shoot development of Rieger Begonia leaf cuttings with Cytokinins. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 105(1):27-30.
2. Veen, H. and Van de Geijn, S.C. 1978 Mobility and ionic form of silver as related to longevity of cut carnations. Planta. 140:93-96.
3. Reid, M. S., Evans, R. y. and Dodge, L.L. 1989 Ethylene and silver thiosulfate influence opening of cut rose flowers. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 114(3):436-440.
4. Halevy, A.H. and Kofranek, A.M., 1977, Silver treatment of carnation flowers for reducing ethylene damage and extending longevity. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 102(1):76-77.
5. Jen-Fon Jen and Chih-shin chen, "Determination of Metal ion as EDTA Complexes by Reversed Phase ion-pair Liquid Chromatography", Chimica Acta, 270, 54-61, 1992.
6. 賴雨青, 林月霞, Studies on extending rose cut flower vase life, 紐西蘭科展, 1997.
7. 楊寶旺, 高級中學化學第三冊, 國立編譯館出版, 1995.
8. 林敬二, 林宗義, 儀器分析, 美亞書版有限公司出版, 1994.
9. 楊斯閔, 國立中興大學碩士論文, 1993

## 八、致謝

感謝國立科學教育館經費之補助及國立中興大學化學系協助有關高效能液相層析儀及離子層析之分析。