

蟹殼與環保——差動水質監測器

國中組化學科第二名

台南市立安平國民中學

作者：吳彥儒、陳勁廷、謝凱傑、陳俊宇
指導教師：鄧明聖

一、研究動機

陽光、空氣、水和土地為人類生活環境中之必須條件。環顧四週水與我們日常休戚相關，近來工業成長，人口激增，水質汙染日趨嚴重，因此水質源之保護，及避免毒物進入水中威脅人類健康，為社會各界所關注。

我們在第三冊理化關於醣類介紹無意中和老師聊到蟹殼中的多醣「幾丁質」。基於下列理由我們決定加以探索「水質分析之旅」(一)蟹殼是我們安平地區漁市到處棄置之物質，不僅腥臭難當，且有礙觀瞻，若能加以利用豈不是一舉數得。(二)實驗室中常把有害重金屬鹽類任意排放，若能加以處理再進行放流對環境水質定有幫助(三)學校各類用水是否可由我們發展一套監測系統。於是在老師指導克服下，實驗得以順利展開。

二、研究目的

- (一)希望能從蟹殼中提取合用的幾丁質，並且可避免在製備過程中有二次汙染之慮。
- (二)從製備之「幾丁質」測試其在實驗室中常見的金屬鹽及水體中鈣、鎂等離子其吸附及過濾效能。
- (三)從分析的結果發展一套符合排放水標準的水質監測器。

三、原理依據及計算方法

(一)幾丁質之提取：由於它的結構是N-乙醯-D-胺基葡萄糖 β -(1.4)聚合物故有下列性質：

- 1.可溶在 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ ，並可在稀酸中還原成幾丁質。——氨銅法。
- 2.不溶於各種鹼和稀酸，但可溶在強酸中，並在鹼中還原——酸鹼法。
- 3.蟹殼中沈澱大量 CaCO_3 ，而 CaCO_3 只在酸性溶液中。

基於 Ca^{2+} 會造成二次汙染及再回收問題，我們幾經測試決定採用「酸鹼法」來製備幾丁質。

(二)電導分析：由於水中含有微量電解質時當濃度有微變化可造成電導之大變化，故電導分析在低濃度極具功效。

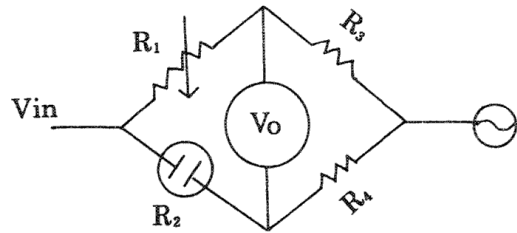
1.惠斯登電橋

R1：10轉半固定可變電阻（2MΩ）

R2：待測溶液及白金電極

R3：10KΩ電阻

R4：10KΩ、100KΩ、1MΩ、及10MΩ電阻等四種電阻線路（在低濃度選高電阻）



V：電位計，當 $V_0=0$ ，則 $\frac{R_1}{R_3} = \frac{R_2}{R_4}$

2.電導分析相關公式：

(1) $G = A / L \times K$ ……公式(1)

G：電導 A/L：電極常數 K：比電導

(2) $\Lambda_0 = Z_+ \lambda_+^0 + Z_- \lambda_-^0$ ……公式(2)

Λ_0 ：溶液標準當量電導。 λ_+^0, λ_-^0 ：陽、陰離子當量電導

Z_+, Z_- ：離子所帶電荷

(3) $\Lambda_0(t) = \Lambda_{25^\circ C} [1 + \beta (t - 25)]$ ……公式(3)

溫帶校正 β ：鹽類其值為0.023

(4)Onsager equation：

$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B_{\Lambda_0}) \sqrt{C}$ ……公式(4)

$A = \frac{28.94(Z_+ + Z_-)^{3/2}}{\eta(DT)^{1/2}}$ D：78.55水的介電常數

$B = \frac{0.9834 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} (Z_+ Z_-)^{1/2} W$ η ：0.008949黏滯係數

(5) $\Lambda = \frac{1000K_{salt}}{c}$ ……公式(5)

C：溶液當量濃度

$K_{salt} = K - K_x =$ 實測比電導

$K_x =$ 蒸餾水及幾丁質沖流物比電導

四、實驗步驟

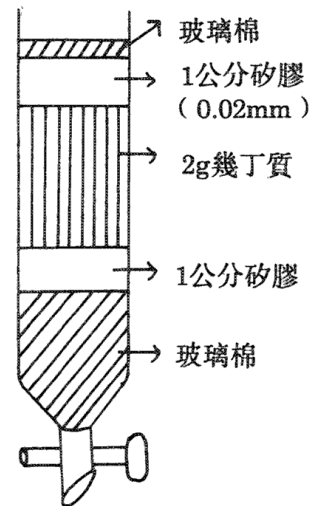
(一)從蟹殼中製備幾丁質：

1.蟹殼乾燥後研碎。

- 2.用1MHCl(aq)浸泡。(去除CaCO₃結構中沈積及使幾丁質溶解)
- 3.用抽濾器過濾，取濾液，捨棄沈澱。
- 4.加飽和Na₂SO₄(aq)直到沈澱物不再增加(沈澱物為CaSO₄，其k_{sp}=1.2×10⁻⁶)
- 5.過濾取濾液，捨棄CaSO₄沈澱。
- 6.加入0.01N NaOH直到濾液呈中性。此時幾丁質沈澱出來。
- 7.過濾，取幾丁質沈澱
- 8.用0.001N HCl浸泡，去除餘鹼及少量Ca²⁺(CaCHCO₃)₂溶解度較大
- 9.用蒸餾水沖洗至中性
- 10.用1N Hg(NO₃)₂檢定殘留Cl⁻是否存在(~4ppm)
- 11.以60°C在烤箱中烘乾

(二)管柱填充：

- 1.填充管標如右圖：
- 2.空隙體積測定：
 - a)加蒸餾水於管柱並使其沖流至填充空隙無氣泡為止。
 - b)空隙體積=加入水體積-流出體積-填充物上所餘水體積
 - c)紀錄各管空隙體積，並標示在管標上端
- 3.調整各管流速為0.1ml / 分



(三)由標準KCl (0.01N) 求電極常數 (A / L)

- 1.由溫度校正公式(3)，及公式(4)求出實驗室溫28°C之比電導，K0.01N KCl = 1.5×10⁻³mho / cm
- 2.裝30ml 0.01N KCl於惠斯登電路之測試電池中，選擇R₄，調整R₁，使V_{out}=0，且零的範圍最小量取R₁，算出R₂，H₂O

(四)各種標準金屬鹽溶液的電導分析

- 1.配製0.1N之FeCl₃，Zn(NO₃)₂，CuCl₂，MgCl₂，CaCl₂，和Pb(NO₃)₂
- 2.配製Na₂CO₃(aq)10⁻⁴M及NaOH(aq)10⁻³M當沈澱劑
- 3.把六種金屬鹽溶液各注入填充管中，控制流速為0.1ml / min。
- 4.各管標濾出液先捨去填充空隙部分。
- 5.而後每10ml濾出液，量取V₂一次，操作部份同步驟(三)-2.
- 6.承5.每次作完電導分析，把濾出液用沈澱劑作化學分析之確認，若有沈澱出現其濃度由下列數據可得

沈澱劑	沈澱鹽	Ksp	金屬離子濃度
Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	4.8 × 10 ⁻⁹	4.8 × 10 ⁻⁵
Na ₂ CO ₃	PbCO ₃	3.3 × 10 ⁻¹¹	3.3 × 10 ⁻⁷
Na ₂ CO ₃	*Fe(OH) ₃	4.0 × 10 ⁻³⁸	4.0 × 10 ⁻²³
NaOH	Mg(OH) ₂	1.8 × 10 ⁻¹¹	1.8 × 10 ⁻⁵
NaOH	Zn(OH) ₂	1.2 × 10 ⁻¹⁷	1.2 × 10 ⁻¹¹
NaOH	Cu(OH) ₂	1.6 × 10 ⁻¹⁹	1.6 × 10 ⁻¹³

*CO₃²⁻之水解常數4.7 × 10⁻³故Na₂CO₃10⁻⁴M時存在[OH⁻]=10⁻⁵M

7.由公式(5)及公式(4): ① $\Lambda_0 = \frac{1000K_{salt}}{C'}$ 求出C'

② $\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) \sqrt{C}$ 求出 Λ , ③代回公式(5)求出C

8.以濾出體積-濃度對數圖參考各國飲用水基準可得每各幾丁質之有效吸附莫耳數, 及安全用量

五、實驗結果

(一)電極常數

1.蒸餾水實測電阻 $\bar{R}_{H_2O} = 30.3M$, $\bar{\Omega G} = 3.30 \times 10^{-8} mho$

2.KCl, 0.01N在28°C比電導 $1.5 \times 10^{-3} mho/cm$

3. $R_3 = 10K\Omega$

	Vin (交流)	R ₁	R ₄	R ₂	G	A / L
1	6V	0.208M	20K	0.416M	2.404 × 10 ⁻⁶	1.601 × 10 ⁻³
2	6V	0.228M	20K	0.456M	2.193 × 10 ⁻⁶	1.460 × 10 ⁻³
3	6V	0.219M	20K	0.438M	2.283 × 10 ⁻⁶	1.520 × 10 ⁻³
4	6V	0.231M	20K	0.462M	2.347 × 10 ⁻⁶	1.563 × 10 ⁻³
5	6V	0.209M	20K	0.418M	2.392 × 10 ⁻⁶	1.593 × 10 ⁻³
6	6V	0.222M	20K	0.444M	2.252 × 10 ⁻⁶	1.499 × 10 ⁻³
7	6V	0.211M	20K	0.422M	2.370 × 10 ⁻⁶	1.578 × 10 ⁻³
8	6V	0.223M	20K	0.446M	2.242 × 10 ⁻⁶	1.493 × 10 ⁻³
					平均A / L	1.538 × 10 ⁻³

4.算例：

(二)金屬鹽電導分析：

1.由Onsager equation求A，B常數之理論值：表(二)

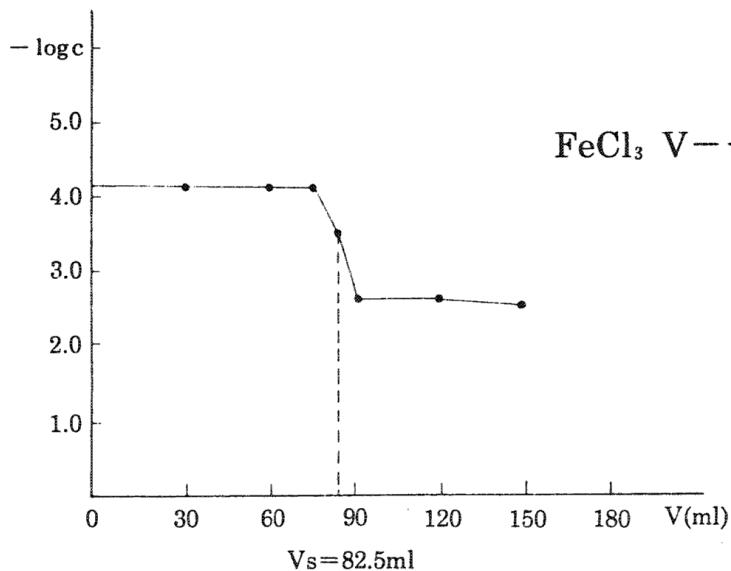
	25°C ⁺	25°C ⁻	$\Lambda_{0,25^\circ\text{C}}$	$\Lambda_{0,28^\circ\text{C}}$	A	B
FeCl ₃	68	76.3	280.3	286.7	167.7	1.27
Zn(NO ₃) ₂	52.8	71.4	177.7	181.1	109.3	0.65
CuCl ₂	53.6	76.3	183.5	187.7	109.3	0.64
MgCl ₂	53.1	76.3	182.5	186.7	109.3	0.64
CaCl ₂	59.5	76.3	195.3	199.8	109.3	0.66
Pb(NO ₃) ₂	69.5	71.4	210.4	215.2	109.3	0.70

2. FeCl₃ 濾出液電導分析表：表(三)

體積 (ml)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	G (mho)	K (mho / cm)	Ksalt (mho / cm)	Λ	C (N)	-logC	Na ₂ CO ₃ 測定
30	200K	1.23M	0.813×10^{-6}	5.286×10^{-4}	0.246×10^{-4}	281.77	8.73×10^{-5}	4.1	—
60	200K	1.23M	0.813×10^{-6}	5.286×10^{-4}	0.246×10^{-4}	281.77	8.73×10^{-3}	4.1	—
75	200K	1.23M	0.813×10^{-6}	5.286×10^{-4}	0.246×10^{-4}	281.77	8.73×10^{-3}	4.1	—
90	90.9K	0.546M	1.832×10^{-6}	1.191×10^{-3}	6.868×10^{-4}	259.40	2.65×10^{-3}	2.6	—
120	90.9K	0.546M	1.832×10^{-6}	1.191×10^{-3}	6.868×10^{-4}	259.40	2.65×10^{-3}	2.6	—
150	151K	0.499M	2.004×10^{-6}	1.303×10^{-3}	7.990×10^{-4}	257.14	3.11×10^{-3}	2.5	ppt

※化學檢定之沈澱為Fe(OH)₃黃色

※ 10^{-4} M Na₂CO₃之[OH⁻]≅ 10^{-5} M

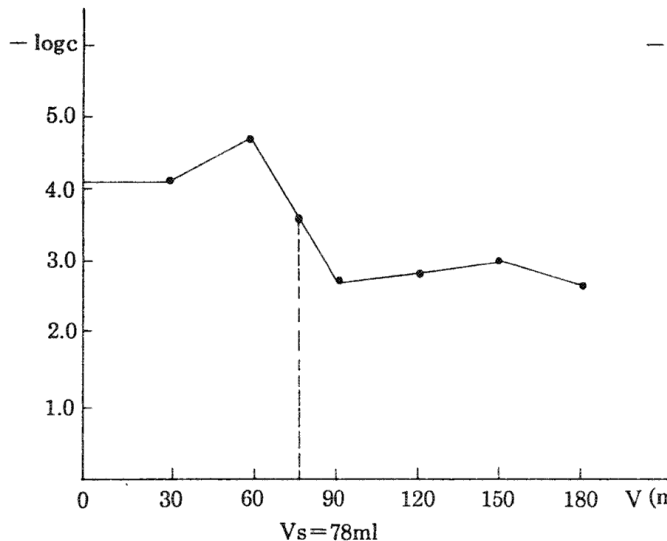


3. $Zn(NO_3)_2$ 濾液電導分析

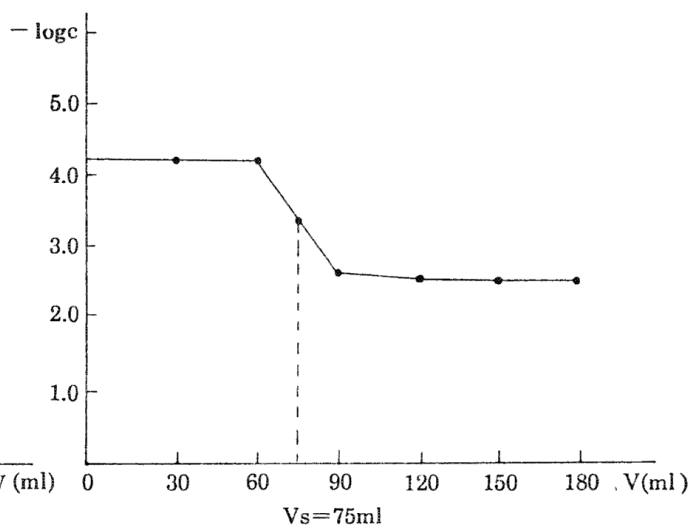
- ① $V_{in}=6V$ ，溫度 $28^\circ C$ ② $K_{H_2O}=5.040 \times 10^{-4} mho/cm$
 ③ $\Lambda_0=181.1$ ④ $A+B_{\Lambda_0}=298.815$
 ⑤ $Zn(NO_3)_2$ 數據：表(四)

體積 (ml)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	G (mho)	K (mho/cm)	Ksalt (mho/cm)	Λ	C (N)	$-\log C$	Na_2CO_3 測定
30	161.9K	1.255M	0.797×10^{-6}	5.181×10^{-4}	1.408×10^{-5}	178.5	7.880×10^{-5}	4.1	—
60	161.9K	1.278M	0.782×10^{-6}	5.08×10^{-4}	0.048×10^{-4}	179.6	2.68×10^{-5}	4.6	—
90	130K	0.808M	1.238×10^{-6}	8.047×10^{-4}	3.007×10^{-4}	168.9	1.78×10^{-3}	2.7	—
120	110K	0.901M	1.110×10^{-6}	7.216×10^{-4}	2.176×10^{-4}	170.7	1.28×10^{-3}	2.9	—
150	110K	0.965M	1.036×10^{-6}	6.730×10^{-4}	1.698×10^{-4}	171.6	9.88×10^{-4}	3.0	—
180	120K	0.709M	1.410×10^{-6}	9.17×10^{-4}	4.131×10^{-4}	166.2	2.49×10^{-3}	2.6	—

$Zn(NO_3)_2 V - - \log C$ 圖(二)



$CuCl_2 V - - \log C$ 圖(三)



4. $CuCl_2$ 濾液電導分析

- ① $V_{in}=6V$ ，溫度 $28^\circ C$ ② $K_{H_2O}=5.040 \times 10^{-4} mho/cm$
 ③ $\Lambda_{0,28^\circ C}=187.7$ ④ $A+B_{\Lambda_0}=229.428$
 ⑤ $CuCl_2$ 數據：表(五)、圖三

體積 (ml)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	G (mho)	K (mho/cm)	K _{salt} (mho/cm)	Λ	C (N)	-logC	Na ₂ CO ₃ 測定
30	120K	1.259M	0.794 × 10 ⁻⁶	5.163 × 10 ⁻⁴	0.123 × 10 ⁻⁴	185.8	0.661 × 10 ⁻⁴	4.2	—
60	120K	1.259M	0.794 × 10 ⁻⁶	5.163 × 10 ⁻⁴	0.123 × 10 ⁻⁴	185.8	0.661 × 10 ⁻⁴	4.2	—
90	120K	0.720M	1.389 × 10 ⁻⁶	9.031 × 10 ⁻⁴	3.991 × 10 ⁻⁴	176.8	2.25 × 10 ⁻³	2.6	—
120	120K	0.614M	1.629 × 10 ⁻⁶	1.059 × 10 ⁻³	5.549 × 10 ⁻⁴	174.8	3.17 × 10 ⁻³	2.5	—
150	120K	0.641M	1.560 × 10 ⁻⁶	1.014 × 10 ⁻³	5.103 × 10 ⁻⁴	175.3	3.17 × 10 ⁻³	2.5	—
180	120K	0.596M	1.678 × 10 ⁻⁶	1.091 × 10 ⁻³	5.869 × 10 ⁻⁴	174.4	3.35 × 10 ⁻³	2.5	—

5. MgCl₂ 濾液電導分析

① V_{in} = 6V, 溫度 28°C ② K_{H₂O} = 5.040 × 10⁻⁴ mho/cm

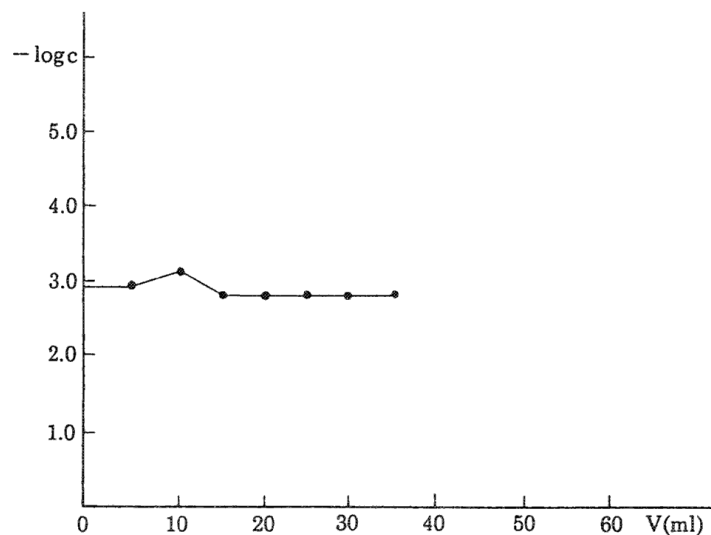
③ Λ_{0,28°C} = 186.7

④ A + B_{Λ₀} = 228.8

⑤ MgCl₂ 數據：表(六)

體積 (ml)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	G (mho)	K (mho/cm)	K _{salt} (mho/cm)	Λ	C (N)	-logC	Na ₂ CO ₃ 測定
5	120K	0.877M	1.140 × 10 ⁻⁶	7.412 × 10 ⁻⁴	2.372 × 10 ⁻⁴	178.4	1.33 × 10 ⁻³	2.9	—
10	120K	0.998M	1.002 × 10 ⁻⁶	6.515 × 10 ⁻⁴	1.475 × 10 ⁻⁴	180.2	8.19 × 10 ⁻⁴	3.1	—
15	120K	0.817M	1.224 × 10 ⁻⁶	7.958 × 10 ⁻⁴	2.918 × 10 ⁻⁴	177.4	1.64 × 10 ⁻³	2.8	—
20	120K	0.856M	1.168 × 10 ⁻⁶	7.594 × 10 ⁻⁴	2.554 × 10 ⁻⁴	178.1	1.43 × 10 ⁻³	2.8	+
25	120K	0.837M	1.195 × 10 ⁻⁶	7.770 × 10 ⁻⁴	2.730 × 10 ⁻⁴	178.0	1.53 × 10 ⁻³	2.8	+
30	120K	0.850M	1.176 × 10 ⁻⁶	7.646 × 10 ⁻⁴	2.606 × 10 ⁻⁴	178.0	1.46 × 10 ⁻³	2.8	+
35	120K	0.815M	1.227 × 10 ⁻⁶	7.978 × 10 ⁻⁴	2.938 × 10 ⁻⁴	177.4	1.66 × 10 ⁻³	2.8	+

MgCl₂V — — logC 圖(四)

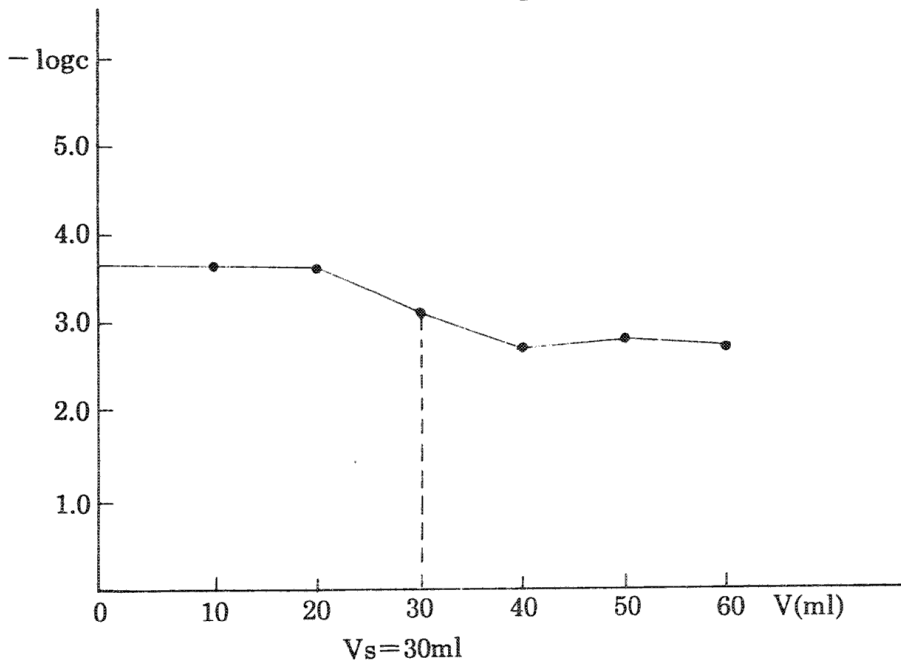


6. CaCl₂ 濾液電導分析

- ① V_{in} = 6V, 溫度 28°C
- ② K_{H₂O} = 5.040 × 10⁻⁴ mho / cm
- ③ Λ_{0,28°C} = 199.8
- ④ A + BΛ₀ = 241.168
- ⑤ CaCl₂ 數據 : 表(七)

體積 (ml)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	G (mho)	K (mho / cm)	K _{salt} (mho / cm)	Λ	C (N)	-logC	Na ₂ CO ₃ 測定
10	110K	1.19M	0.840 × 10 ⁻⁶	5.464 × 10 ⁻⁴	4.24 × 10 ⁻⁵	196.3	2.161 × 10 ⁻⁴	3.67	-
20	110K	1.19M	0.840 × 10 ⁻⁶	5.464 × 10 ⁻⁴	4.24 × 10 ⁻⁵	196.3	2.161 × 10 ⁻⁴	3.67	+
30	110K	0.99M	1.01 × 10 ⁻⁶	6.568 × 10 ⁻⁴	1.528 × 10 ⁻⁴	193.1	7.912 × 10 ⁻⁴	3.10	+
40	51K	0.75M	1.33 × 10 ⁻⁶	8.669 × 10 ⁻⁴	3.629 × 10 ⁻⁴	182.7	1.989 × 10 ⁻³	2.70	+
50	51K	0.81M	1.235 × 10 ⁻⁶	8.027 × 10 ⁻⁴	2.987 × 10 ⁻⁴	190.2	1.57 × 10 ⁻³	2.80	+
60	51K	0.76M	1.315 × 10 ⁻⁶	8.555 × 10 ⁻⁴	3.515 × 10 ⁻⁴	189.4	1.856 × 10 ⁻³	2.73	+

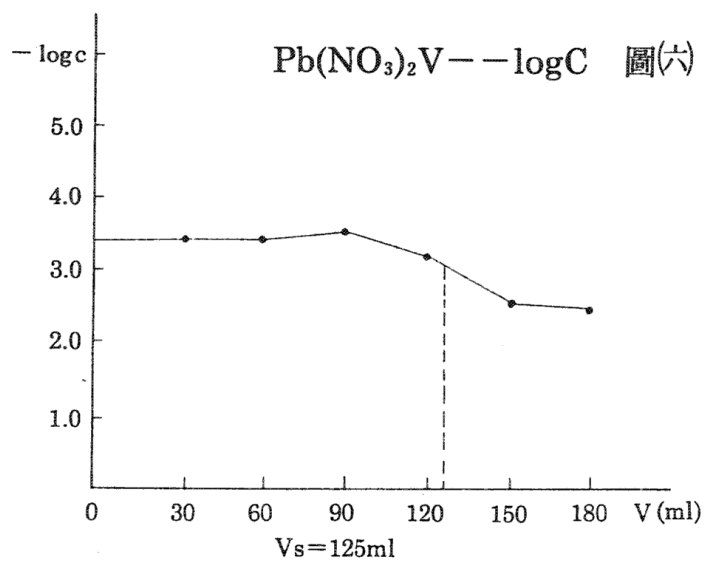
CaCl₂ V - -logC 圖(五)



7. Pb(NO₃)₂ 濾液電導分析

- ① V_{in} = 6V, 溫度 28°C
- ② K_{H₂O} = 5.040 × 10⁻⁴ mho / cm
- ③ Λ_{0,28°C} = 215.2
- ④ A + BΛ₀ = 259.94
- ⑤ 數據 : 表(八)

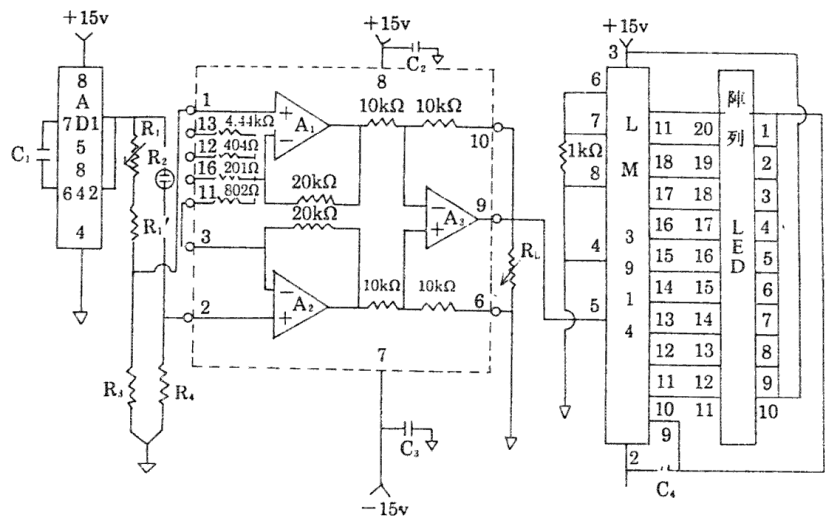
體積 (ml)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	G (mho)	K (mho/cm)	Ksalt (mho/cm)	Λ	C (N)	$-\log C$	Na_2CO_3 測定
30	151K	1.104M	0.906×10^{-6}	5.89×10^{-4}	0.849×10^{-4}	210.0	4.04×10^{-4}	3.4	—
60	110K	1.110M	0.901×10^{-6}	5.86×10^{-4}	0.818×10^{-4}	210.1	3.89×10^{-4}	3.4	—
90	110K	1.126M	0.888×10^{-6}	5.77×10^{-4}	0.734×10^{-4}	210.3	3.49×10^{-4}	3.5	—
120	110K	1.005M	0.995×10^{-6}	6.47×10^{-4}	1.430×10^{-4}	208.5	6.86×10^{-4}	3.2	—
150	100K	0.540M	1.852×10^{-6}	12.40×10^{-4}	7.000×10^{-4}	200.4	3.50×10^{-3}	2.5	+
180ml	90.9K	0.532M	1.880×10^{-6}	12.22×10^{-4}	7.182×10^{-4}	200.2	3.60×10^{-3}	2.4	+



(三)水質監測器之設計：

為了維護學校飲用水及實驗室排放水之安全，我們把惠斯登電路之交流電源改成OPA所需之直流電源，利用差動放大原理結合惠斯登電路設計一監測器。

A)差動水質監測器線路圖：



1. R_1' : 2M半固定10轉電阻
2. R_1 : 1.2M電阻 (可選擇)
3. R_3 、 R_4 : 10M電阻
4. R_2 : 電池 (白金電極), R_L : 20轉5K Ω 半固定電阻
5. C_1 , C_2 , C_3 : 1.0 μ F鉭質電容
6. C_4 : 22 μ F鉭質電容
7. 電源 : GPC-3030T雙極電源供應器
8. 爲了消除 V_{CM} 共模輸出OPA採非反相輸入 (場效應晶體輸入)
9. 在輸入5V, 差數增益 A : 500, INA110之 $CMRR_{db} = 110$ 分貝 V_{OCM} 共模輸出爲8mv, , 因爲LM3914啟動一個LED需125MV, 故此 V_{OCM} 並不影響測量。

B) 水質監測器調整

1. 把欲參考之水體 (如: 再蒸餾水) 先用惠斯登電橋測其電阻
2. 調整電源供應器, 輸入電壓 $\pm 15V$
3. 調整 R_1 及 R_L 使參考水體, 輸出恰使LED全暗
4. 選擇放大倍率, 由INA110之11~16號腳決定

C) 測試結果 :

1. 選擇LM3914, 每個輸出腳電壓差0.125V
2. 放大倍率 (A) 爲500倍, (3號及11號腳連接)
3. 參考水體電阻爲10M Ω
4. $V_{out} = 0$ 則 $V_1 = V_2 \Rightarrow \frac{R_1}{R_3} = \frac{R_2}{R_4}$ (全暗)
5. 待測液置入電池 $\Delta V = V_2' - V_1 = V_2' - V_2$

$$\Delta V = V_{in} \times \left(\frac{R_4}{R_2' + R_4} - \frac{R_4}{R_2 + R_4} \right)$$

$$6. \text{當第一個LED亮代表 } \Delta V = \frac{0.125}{500}$$

$$7. \frac{R_4}{R_2 + R_4} - \frac{R_4}{R_2 + R_4} = \frac{0.125}{500 \times 5} = 0.00005(V)$$

8. $R_4 = 10M\Omega$, $R_2 = 10M\Omega$, 利用Onsager equation

$$C = \frac{1000Ks}{\Lambda_0} \quad \text{求出濃度}$$

D) 標準液測試表 :

	$\Lambda_{0,25^{\circ}\text{C}}$	理 論		實 測	
		濃度(N)	PPm	濃度(N)	PPm
FeCl_3	280.3	4.76×10^{-8}	2.57×10^{-3}	5.00×10^{-8}	2.70×10^{-3}
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	177.7	7.50×10^{-8}	7.1×10^{-3}	8.33×10^{-8}	7.89×10^{-3}
CuCl_2	183.5	7.27×10^{-8}	4.89×10^{-3}	8.33×10^{-8}	5.60×10^{-3}
MgCl_2	182.5	7.31×10^{-8}	3.48×10^{-3}	6.67×10^{-8}	3.97×10^{-3}
CaCl_2	195.3	6.82×10^{-8}	3.78×10^{-3}	6.67×10^{-8}	3.70×10^{-3}
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	210.4	6.33×10^{-8}	1.05×10^{-2}	6.67×10^{-8}	1.10×10^{-3}

六、數據分析及討論

1. 由於幾丁質為一種胺基的多糖，故可和金屬離子成錯合狀態，類似蛋白質酵素和受質的關係若按Lewis酸鹼觀念，則可視為鹽基（鹼）和酸之中和作用。
2. 由於把金屬離子當酸，幾丁質當鹼，故V — logC之圖即類似酸滴定鹼之中和曲線，於是它的反曲（Sharp inflection）即成為當量點。由於當量點附近濃度準確度較低，我們捨棄濃度數據而把當量點當作幾丁質和該金屬完全作用之點，該點之體積當作Vs（有效體積）。
3. 因為我們在製備幾丁質時，有鈉鹽錯合在內無法有效加以沖出，雖然 Na^+ 之 ionic potential較小（1.0）但在過濾中和金屬離子起陽離子交換，而使電導升高，故我們濃度和化學沈澱法所得不吻合。（ Na^+ 焰色為黃色為證）
4. 由於我們所用六種金屬離之 ionic potential都比 Na^+ 來得大（2~3倍）故皆可和 Na^+ 作陽離子交換，在當量點之前，所用金屬鹽應和空位之幾丁質錯合及少數 Na^+ 作陽離子交換，故電導和蒸餾水沖流相去不遠（2~10倍）所以把當量點當作可完全吸附金屬鹽之作用點。
5. 各種金屬鹽之有效體積及每克幾丁質吸附莫耳數
 - a) 每2克幾丁質吸附當量數 = $0.01\text{N} \times V_s \div 1000$
 \therefore 我們配製金屬鹽皆為0.01N
 - b) 金屬鹽莫耳數：金屬當量數 \div 金屬價數
 - c) 每克幾丁質吸附金屬鹽莫耳數 = 莫耳數 \div 2
 - d) 整理如下表七

金屬鹽	FeCl ₃	Zn(NO ₃) ₂	CuCl ₂	Pb(NO ₃) ₂
每克吸附莫耳數	1.38 × 10 ⁻⁴	1.95 × 10 ⁻⁴	1.88 × 10 ⁻⁴	3.13 × 10 ⁻⁴

6. 六種金屬鹽中我們發現Mg²⁺及Ca²⁺和幾丁質錯合之效果差，因為反曲點非

常不明顯， $A^+ + B^- \xrightleftharpoons[\text{K}_{-1}]{\text{K}_1} AB$ (A⁺為金屬離子，B⁻為幾丁質)，K₋₁應

該較大，結果我們幾丁質在去除水體硬度，應該無能為力。同時也證明非鈍氣電子組態之離子較能形成配為的事實。

7. 事實上美國飲用水標準總硬度 (Mg + Ca) 為100ppm以下，雖然幾丁質按實驗結果尚可吸附Ca²⁺及Mg²⁺但無法達標準，故如需使用需加裝軟水器。

8. 根據美國環境保護局(Environmental Protection Agency)訂立之水質基準，我們推算四種可被幾丁質有效吸附之金屬在這次實驗流速0.1ml / min下，濃度0.01N'每一公升所需幾丁質之安全用量，其計算如下：

$$\left(\frac{\text{原水當量濃度}}{\text{金屬離子價數}} - \frac{\text{標準值}}{\text{金屬原子量}} \right) \div \text{每克吸附莫耳數}$$

= 所需幾丁質安全用量

	標準值	每克吸收莫耳數	原水當量濃度	安全用量
FeCl ₃	0.3mg / l	1.38 × 10 ⁻⁴	0.01N	24.1克
Zn(NO ₃) ₂	5mg / l	1.95 × 10 ⁻⁴	0.01N	25.2克
CuCl ₂	1.0mg / l	1.88 × 10 ⁻⁴	0.01N	26.5克
Pb(NO ₃) ₂	50μg / l	3.13 × 10 ⁻⁴	0.01N	16.0克

※用美國標準是因為台灣省水利法所頒布標準較寬鬆

9. 因為我們是以飲用水標準若以工業放流水，則用量可大為減少，由於各國 (日、美、德) 對工礦放流水並無硬度限制，故幾丁質若在實驗室放流水方面確可發揮所長。

10. 反應達當量點之幾丁質，是否可在反覆使用？這一點我們非常關心。我們將反應完之幾丁質泡飽和NaCl(aq)希望能進行陽離子交換，另因為重金屬如Cu⁺等的氨錯合物，易為酸分解，故加入HCl(1N)浸泡一晝夜，但結果幾丁質遭部分水解且吸附金屬重新取代，效果不佳。故我們建議使用達當

量點之幾丁質應灰化處理。

11. 我們的差動水質監測器，它在使用時需注意到下面兩點：

- ① 因為待測水體中通常是各種物質混合，故通常當此系統示警，其意義是指電導超過安全數需加以詳細分析。
- ② 為了避免溶在水中碳酸干擾，最好採樣，先加熱煮沸，再迅速冷卻，並在水浴（28°C）中檢測（煮沸需15min）

12. 由於電導測量總有偏差的問題，我們希望尋找一套分析方法的可信範圍（Confidence level）故對0.01N之KCl用不同電壓求G值，利用到統計學公式如下：

$$① S = \sqrt{\frac{\sum_1 (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad \mu \text{ 的可信界限} = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

次數	Vin	Gi	Gi - \bar{G}_i	Gi - $\bar{G}_i _2$	$\sum Gi - \bar{G}_i ^2$
1	6V	2.404×10^{-6}	9.4×10^{-6}	88.36×10^{-16}	9.11×10^{-14}
2	6V	2.193×10^{-6}	1.17×10^{-7}	136.89	
3	6V	2.283×10^{-6}	2.7×10^{-6}	7.29	
4	6V	2.347×10^{-6}	3.7×10^{-6}	13.69	
5	6V	2.392×10^{-6}	8.2×10^{-6}	67.24	
6	6V	2.252×10^{-6}	2.1×10^{-7}	441.00	
7	6V	2.370×10^{-6}	6.0×10^{-6}	36.00	
8	6V	2.242×10^{-6}	1.1×10^{-7}	121.00	

$$S = \sqrt{\frac{9.11 \times 10^{-14}}{8-1}} = 1.14 \times 10^{-7}$$

註：左表是電極常數測定經多次測量所得數據。

② 查表得知自由度7者，可信範圍（Confidence intervals）百分比95%其t值為2.36

③ 可信度 Confidence level

$$= \frac{ts}{\sqrt{N}} = \frac{2.36 \times 1.14 \times 10^{-7}}{\sqrt{8}} = 9.5 \times 10^{-8}$$

④ 這次實驗測量之最小G值為CuCl₂之 7.94×10^{-7} 則訊號 / 雜訊比值 = $7.94 \times 10^{-7} / 1.14 \times 10^{-7} = 7.0$ 故在此比值下本實驗的訊號相當明確所下數值結論

應該可靠。

13. 去年我們曾以cds所作溶液分析參展，今年我們把較穩定之線路及OPA取代去年之電晶體，更進一步探索沒有顏色的金屬鹽分析上。
14. 我們揭開了蟹殼的秘密，也解決了水質的一些問題。但近來海沙屋問題頻傳，我們希望下一次，我們可用這一套系統可迅速解決水泥中鹽度的問題。也讓我們作一個揭發社會問題的小尖兵。

七、參考資料

1. Maron Lando “ Fundamentals of Physical Chemistry ” Macmillan Publishing Co, Inc, 1974.
2. Skoog d West “ Fundamentals of Analytical Chemistry 1976. ”
3. 陳正宗 “ 生物化學指引 ” 南山堂出版社發行，1983
4. Lubert Stryer “ Biochemistry ” Second edition, 1980
5. 陳建初 “ 水質分析 ” 九大圖書公司，1981。
6. Miessler d Tarr “ Inorganic Chemistry ” 1991
7. Robert F. Coughlin d Robert S. Vilianucci Introductory Operational Amplifiers and Linear Ics Theory and Experimentation, 1993。

評 語

本研究從蟹殼中萃取幾丁質並用幾丁質吸附廢水中的金屬離子，並發展一套符合環保署排放水標準之水質監測器，本研究不只能從環境廢棄物（蟹殼）得到有用物質（幾丁質）並用此物質來做廢水中金屬離子吸附及分析，非常有效的應用環境廢棄物，值得獎勵。

另外，本作品是一個對環境廢棄物很好應用研究，故亦推薦為環保署環保特別獎。