

中華民國第四十五屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

最佳團隊合作獎

040208

利用電化學探討土壤奈米粒子對重金屬的吸附

臺中縣私立立人高級中學

作者姓名：

高一 陳雅君 高一 何昱瑾 高一 黃詩方

高一 周妙蓁

指導老師：

呂明發 張家楨

第四十五屆中小學科學展覽會

作品說明書

科 別：化學科

組 別：高中組

作品名稱：利用電化學探討土壤奈米粒子對重金屬的吸附

關 鍵 字：土壤、電化學、重金屬

編 號：

壹、摘要：

由於工商科技的發展帶給環境負面的影響日漸嚴重，其中尤以重金屬對台灣環境的影響較為顯著，故探討能移除排放廢水中的重金屬之有效天然資材有其重要性。以台灣天然存在之大地資源土壤中的奈米粒子來進行對汞、鎘的吸附，試驗結果得知，台灣三種代表性土類土壤中的奈米粒子確實能有效地吸附汞離子和鎘離子，且其中以對汞的吸附要大於對鎘的吸附。屬於砂頁岩沖積土的奈米粒子對汞、鎘的吸附最大，其次是黏板岩沖積土的奈米粒子，而最小的則是屬於台灣紅壤的奈米粒子。以上結果經由電化學方波伏安法的測定、電導度計法的測定與發芽率試驗結果都有相同的趨勢，顯示土壤奈米粒子可用來當作移除汞、鎘等重金屬的天然資材。

貳、研究動機：

伴隨著工商業的發達，工廠林立，隨之而來的是廢棄污水，許多的工廠並未做好廢水排放處理措施，讓含有重金屬的污水，就這樣沿著水溝流進大海，使海洋受到相當嚴重的污染，更沿著水溝流進了農田，生長在田裡的作物因此受到污染，而人們也因為食用了作物，將重金屬累積在自己體內，對人體的健康有影響，甚至死亡，不僅如此，稻田也受到永久性的傷害，可怕的是這些重金屬難以移除，除了台灣所發生的污染事件，在世界各地也時有所聞，此項問題是大家所關切的。

在上課時，聽到老師解說關於台灣重金屬的污染問題，也在課本裡頭讀到許多關於重金屬造成的危害，像是重金屬導致的烏腳病，讓許多人失去雙腳，甚致失去生命，含有重金屬鎘的鎘米，所導致的痛痛病，也造成身體的病痛、死亡，這些都在我們所生活的土地上，發生的慘痛案例。

有鑒於台灣重金屬的污染問題，如果能由天然的資源中，尋求有利的資材來移除重金屬，可以對重金屬污染的改善，有正面上的效益。

參、研究目的：

- 一、以對照組之結果，對照有加入土壤奈米粒子的實驗組結果，以得知土壤奈米粒子是否有吸附重金屬之功效。
- 二、選取三種台灣代表性的土壤，抽取其奈米粒子，並以淋洗的實驗比較出對於重金屬吸附較有成效的土壤。
- 三、以電化學的方式，整理出數據，並以此數據來探討土壤奈米粒子加入的多寡，是否對吸附重金屬有明顯的影響。
- 四、以數據比對出何種土壤，對於哪一種重金屬之吸附量較其他兩者多，分別找出哪一種土壤奈米粒子對 Hg^2 有較好的吸附性，而哪一種對 Cd^2 有較好的吸附性。
- 五、以小白菜種子的發芽率，來證明土壤奈米粒子是否具吸附重金屬之顯著功效。如果加入的奈米粒子越多，則淋洗出溶液之重金屬含量就會越低，而小白菜種子的發芽率也會相對提高。

肆、儀器設備及器材：

一、實驗器材：

- (一) 1000 mL 玻璃沉降筒
- (二) 2 mm 篩目
- (三) 攪拌機(Hamltion Beach)
- (四) 離心機(International Equipment Co,U.S.A.)
- (五) 冷凍乾燥機(Yamato Freege Dryer DC41)
- (六) 電子天平(Mettler AT100)
- (七) 玻璃淋洗管
- (八) X-射線繞射儀(PIANO8536)
- (九) 電化學分析儀(CH Instruments 621A)
包含參考電極 Ag/AgLCL3M Kce
輔助電極:白金絲 Pt wize
工作電極:白金電極

(十) 電導度計(WTW,LF535)

(十一) 培養皿

二、藥品：

(一) NaOH

(二) CaCl₂

(三) 石英砂

(四) Hg_(aq)

(五) Cd_(aq)

(六) C₂H₁₀O₅

(七) NaCl

三、溶液配製：

(一) 0.1 M NaOH 200 mL

先秤取 0.08 g 的 NaOH 再把水加至 20 mL

(二) 1 mM Hg_(aq) 30 mL

先秤取 2.28 g Hg 再將水加至 30 mL

(三) 1 mM Cd_(aq) 30 mL

先秤取 1.44 g Cd 再將水加至 30 mL

伍、研究過程與方法

一、選擇台灣之種類代表性土壤：

(一) 屬於砂頁岩沖積土的大里系土壤（採樣地點中興大學試驗農場）。

(二) 屬於粘板岩沖積土的秀水系土壤（採樣地點位於秀水的水稻田土壤）。

(三) 屬於紅壤的吳厝系土壤（採樣地點位於后里台糖農場的甘蔗田）。

二、土壤準備：

取適當的興大土壤（大里系）后里紅土（吳厝系）秀水土壤（秀水系）。

(一) 先用木槌把大塊的土壤搞碎。

(二) 再用碾土桿磨成小顆粒。

(三) 用篩目把較小顆粒的土壤留在底層，大顆粒在篩目上，只取底層的土壤粒子。

三、史寶克沉降原理：

史寶克 Stoke's Law 在恆溫恆壓條件下，顆粒沉降的距離與顆粒粒徑的平方成正比其公式如下： $h=kd^2t$

因此由公式得知在沉降 20 公分距離處，經沉降時間 8 小時後約可抽到 200 奈米以下的土壤奈米粒子，抽取的時候可利用虹吸管原理將土壤粒子懸浮液抽取到 500 mL 的燒杯內利用史寶克沉降原理(Stoke's Law)抽取土壤的奈米粒子，其抽取的步驟如下：

- (一) 利用墊子天平取 100g 土壤放入攪拌杯中，加 20mL 0.1M NaOH 及 30mL 逆滲透水，放置在攪拌機上攪拌 10 分鐘，然後再將攪拌杯中的水土混合液倒入沉降筒中，同時攪拌杯上殘留的土壤用裝有蒸餾水的洗滌瓶充分洗入到沉降筒中。
- (二) 用捶槳攪拌到土壤顆粒完全分散，再放置 8 小時。
- (三) 可利用虹吸管原理將土壤奈米粒子懸浮液抽取到 500 mL 的燒杯中。

◎此步驟重複 3 次

四、鈣離子絮聚原理：

利用 Ca^{2+} 將帶負電荷的土壤奈米粒子絮集起的作用。利用鈣離子絮聚的原理將 $CaCl_2$ 加入裝有土壤懸浮液的 500 mL 燒杯內，讓土壤奈米粒子沉降到燒杯內，然後小心將上清液倒掉，留下土壤奈米粒子，如此步驟重複抽取 3 次，收集土壤奈米粒子。

五、離心：

- (一) 將收集到的土壤奈米粒子利用離心的方式取的乾燥之土壤奈米粒子備用,加入 100 g 50 % 的酒精，平衡後，以離心機轉速 20 把多餘的水分移除。
- (二) 使用 95% 的酒精洗滌掉所有的 Cl^- 。
- (三) 將 95% 的酒精，加入塑膠瓶中，洗滌完後到入冷凍乾燥杯，再次離心，以轉速 12 離心（此步驟每種土壤各一次）。

六、X-射線繞射儀：

利用 X-射線繞射儀可鑑定粒子中的礦物種類及奈米粒子單晶(unit cell)的結晶層厚度把土壤放在定位片上（三種土都要，每種土壤各兩片）→自然風乾→使用 X-射線繞射儀，鑑定土壤粒子中的礦物質。

七、冷凍乾燥：

在冷凍乾燥機的乾燥下才不會讓微小的奈米粒子再度絮集在一起變成很硬的硬塊。冷凍乾燥後可讓粒子維持在個別顆粒存在的情況，利用冷凍乾燥的方式取得乾燥之土壤奈米粒子備用，將乾燥之土壤磨均勻。

八、淋洗的吸附實驗（共淋洗 6 次）：

- （一）15g 石英砂
 - （二）15g 石英砂 + 1 g 興大土
 - （三）15g 石英砂 + 0.5 g 興大土
 - （四）15g 石英砂
 - （五）15g 石英砂 + 1 g 后里土
 - （六）15g 石英砂 + 0.5 g 后里土
 - （七）15g 石英砂
 - （八）15g 石英砂 + 1 g 秀水土
 - （九）15g 石英砂 + 0.5 g 秀水土
- （以上石英砂及土壤奈米粒子要充分混合）

以上九樣品用 1 mM的 HgCl_2 溶液 30 mL淋洗，用 100 mL PE瓶收集淋出液（以上試驗重複 3 次）→27 瓶

* $\text{HgCl}_2 = 0.27 \text{ g HgCl}_2 + 1 \text{ L 水}$

剩下的 27 瓶用 1mM的 CdCl_2 溶液 30 mL淋洗，用 100 mL PE瓶收集淋出液（以上試驗重複 3 次）

* $\text{CdCl}_2 = 0.3 \text{ g CdCl}_2 + 1 \text{ L 水}$

九、電導度的測定：

利用電導度計測定淋洗液中的電導度大小,可比對出溶液中所含 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 離子濃度的大小。

十、電化學方法簡介：

設定在一個定電位測取溶液中的還原電流量，可比對出溶液中所含 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 濃度的大小。利用參考電極（銀/氯化銀）、輔助電極（白金絲）、工作電極（粘粒修飾電極）三電極系統放進待測的樣品中，利用電化學儀器偵測。

（一）循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)

對於不同之分析物，其分子軌域與能階變化均不太相同。伏安法主要是藉由我們對分析物施加一電位後，觀察其電流之變化，再藉由電位與電流的關係圖，可以得到電化學相關的資訊。電流的產生，主要是由於電子轉移所造成的，因此對於不同的分析物而言，由於其分子軌域能階的不同，發生反應的電位也有所不同。而循環伏安法之原理，則是藉由工作電極提供一三角波形式的電位掃描（如圖 A 所示），當電位掃描到一特定的地方時，溶液中之分析物種便開始發生氧化或還原反應的現象（如圖 B 所示）。因而我們可藉由發生的電位來作為分析物的定性分析，以及電流的大小來作為分析物的定量分析。

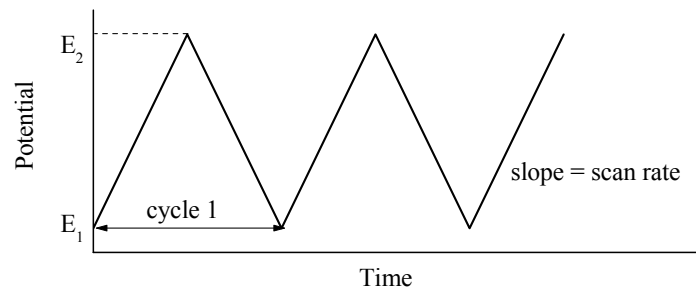


圖 A 循環伏安法之波形圖

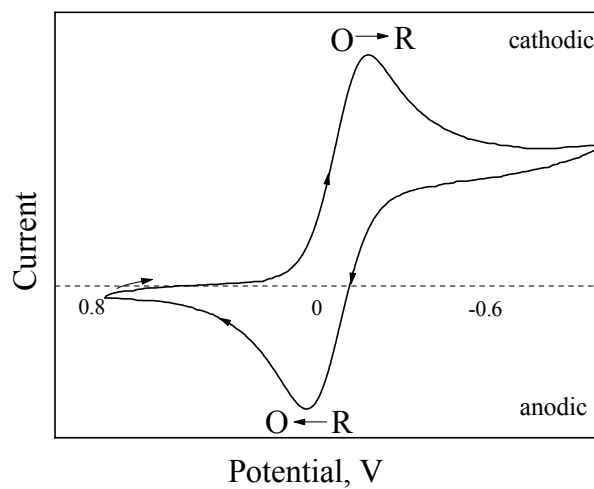


圖 B 循環伏安法之電流圖

(二) 方波伏安法 (Square-Wave Voltammetry, SWV)

方波伏安法之電位波形是在一隨時間改變的階梯電位(E_s)上，加上週期性且固定振幅(E_p)的方形波，由於電流的量取為正向波和逆向波即將結束之際，此時非法拉第電流已經衰退至可忽視的程度（如圖C所示），因此利用此電流的取樣技術，可將大部分由於施予電位之極性改變所引起的瞬間充電電流(charging current)，衰減至可忽略的程度；且由於電流為正逆向電流相減後得到（如圖D所示），因此不但背景電流的干擾可獲大幅改善，電流大小也有加成的效果，尤其對於可逆系統的分析物偵測較微分脈衝伏安法(Differential-Pulse Voltammetry, DPV)更為靈敏，加上其掃描速度比微分脈衝伏安法快速，因此已成為近年來主流的電化學方法之一。如再配合預濃縮步驟，即可成為更靈敏之方波剝除伏安法。

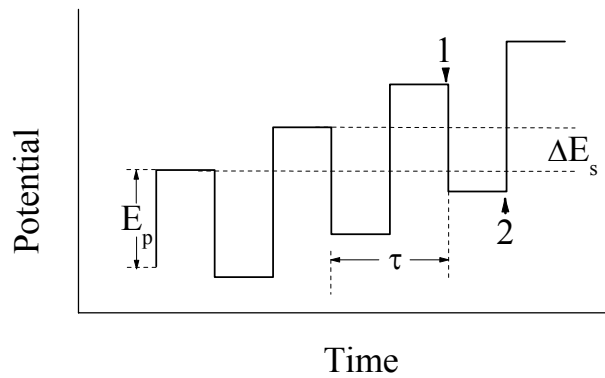


圖 C 方波伏安法之波形圖

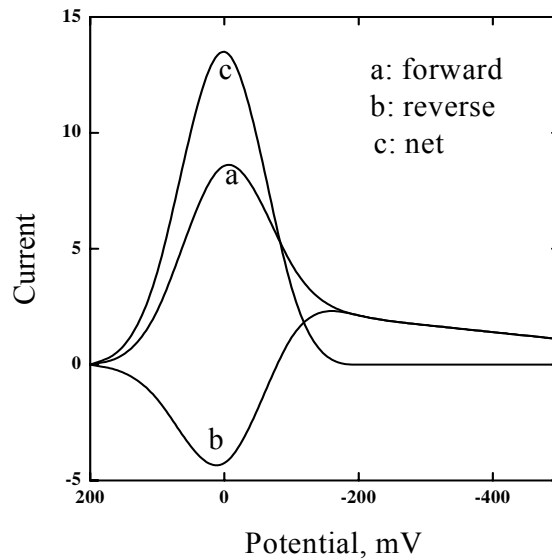


圖 D 循環伏安法之電流圖

十一、發芽率試驗：

將 20 顆小白菜種子放入培養皿中，分別加入各種處理的淋洗溶液 20 mL，再分別加入 3 mL 去離子水，另外做三個只加去離子水的空白實驗，將培養皿放入孵育箱中，在 40°C 下孵育三天，孵育完後拿出來計算小白菜種子發芽的顆數然後換算成發芽率，利用電腦軟體畫出各種處理的柱狀圖。

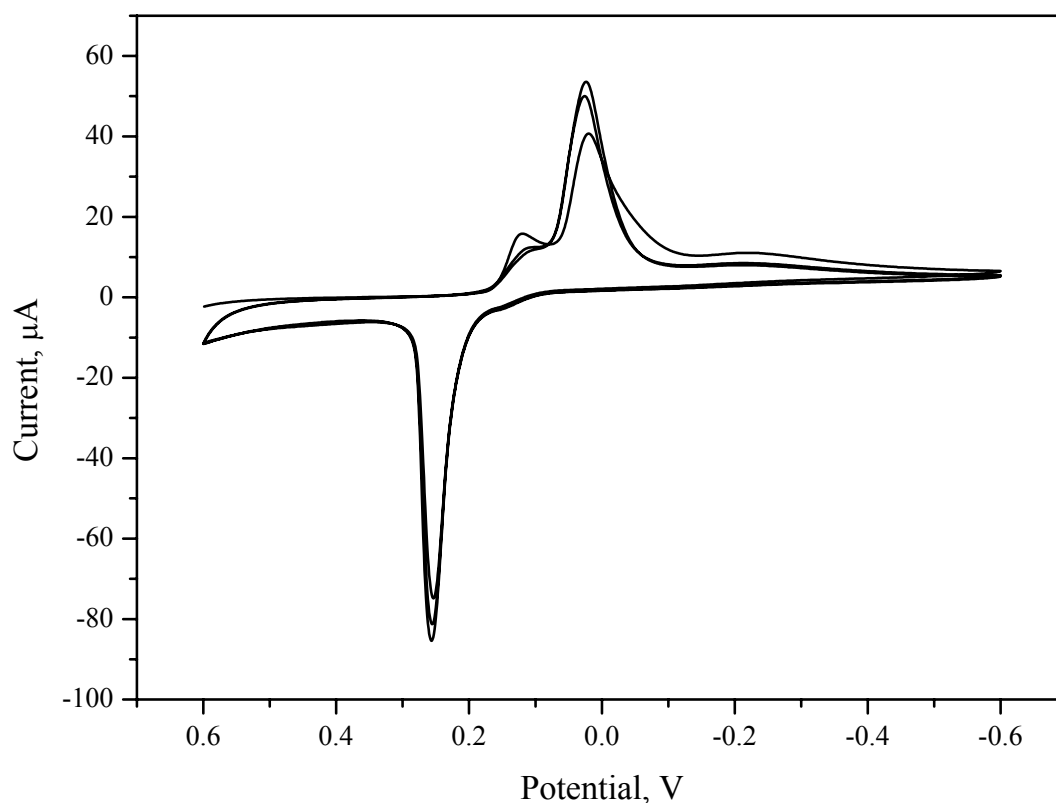
取 2 cc 重金屬溶液 + 3 cc 水，放在培養皿上（共 54 個），加 20 粒種子，觀察它發芽之情形，求發芽率。在取 2 個 5 cc 去離子水的培養皿，加 20 粒種子，求發芽率，與重金屬溶液做比較。

陸、研究結果：

一、電化學方法的測定：

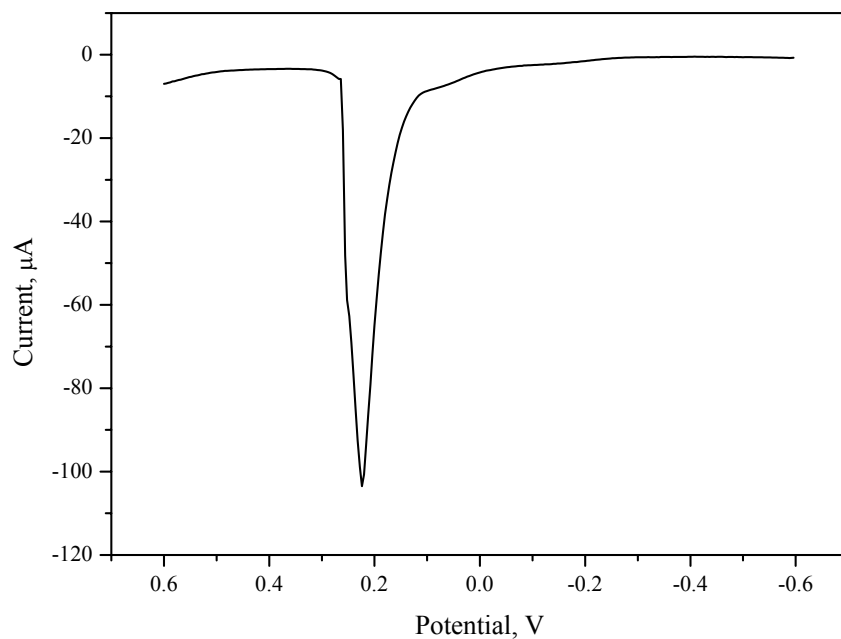
由於傳統在重金屬上的測定多半利用原子吸收光譜儀或感應耦合電漿光譜儀，這兩種儀器對高中生而言，若沒經過一段時間的訓練要親自操作儀器來測定重金屬會有困難度和危險度。利用電化學方法來測定 Hg 和 Cd，在操作上比傳統儀器方便許多且在測定的花費上較便宜，對高中生來講易學、容易操作且較安全。

經由測定結果得知 1mM Hg 的伏安圖中有兩個主要波峯，一個是在 0.024V 處的還原波峯，而另一個則是在 0.254V 處的氧化波峯（如圖一所示）。



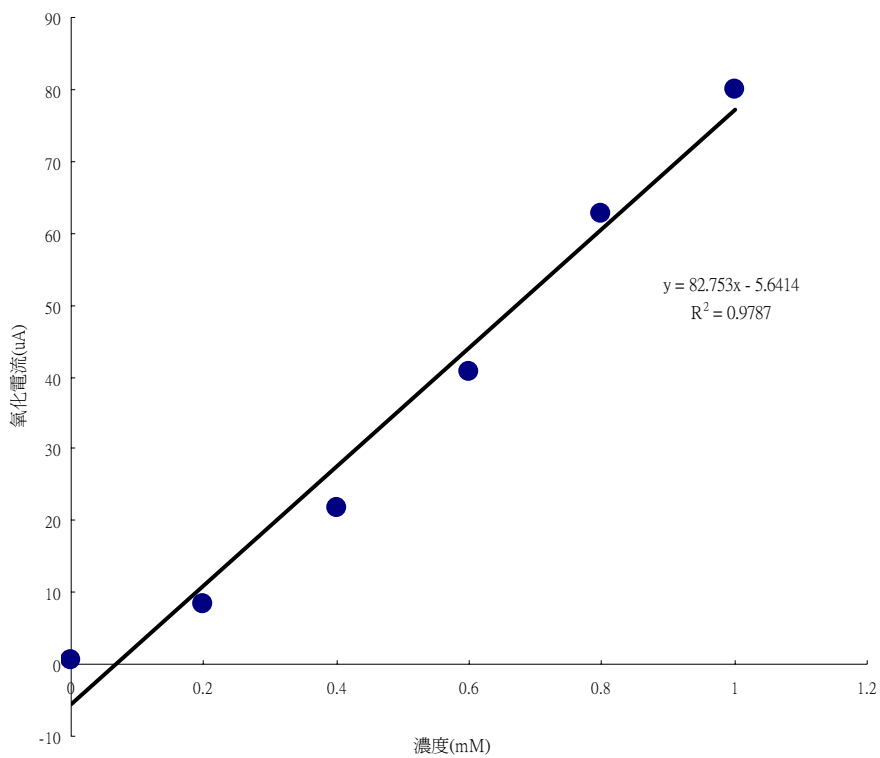
圖一 1 mM Hg 的循環伏安圖。

利用方波伏安法測定 1mM Hg 所得到的氧化波峯較為穩定且再現性較好（如圖二所示）。



圖二 1 mM Hg 的方波伏安圖。

因此,利用氧化波峯來測定 0~1 mM Hg 所得的標準曲線（如圖三所示）。

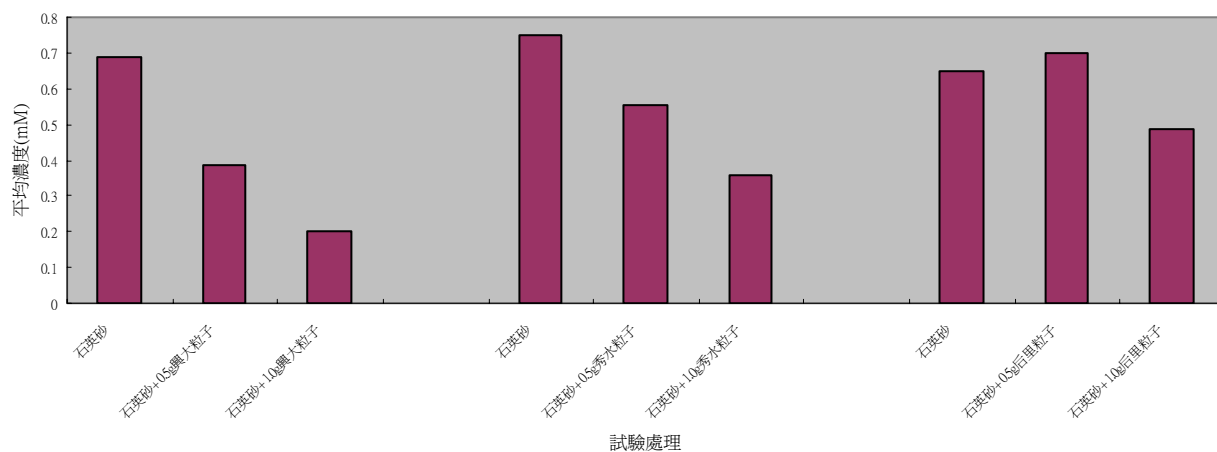


圖三 利用方波伏安法偵測Hg之標準曲線

以此標準線換算所測定淋洗液之氧化波峯的電流值所得到各種處理的汞濃度圖（如表一、圖四所示）

表一

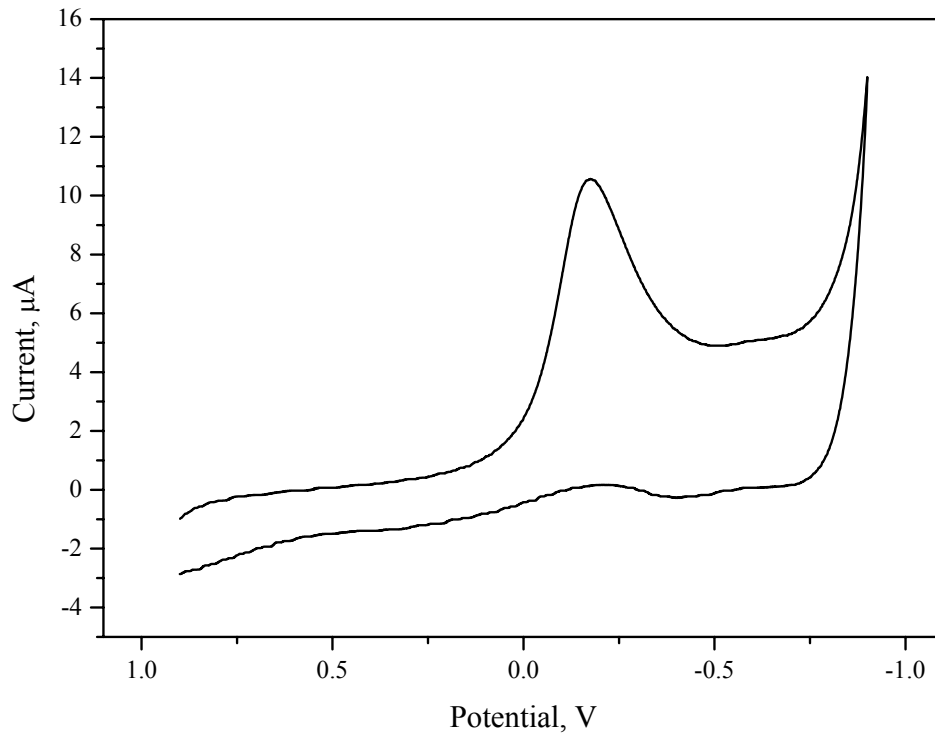
Hg 標準曲線					
濃度	氧化電流			平均電流值	換算濃度
0	0.66		石英砂	51.22	0.687122
0.2	8.47		石英砂+0.5g 興大粒子	26.1	0.383568
0.4	21.69		石英砂+1.0g 興大粒子	11.1	0.202306
0.6	40.66				
0.8	62.82		石英砂	56.49	0.750805
1	80.11		石英砂+0.5g 秀水粒子	40.04	0.552021
			石英砂+1.0g 秀水粒子	24.06	0.358916
			石英砂	47.91	0.647123
			石英砂+0.5g 后里粒子	52.39	0.70126
			石英砂+1.0g 后里粒子	34.58	0.486042



圖四 Hg 吸附試驗淋洗液之汞濃度

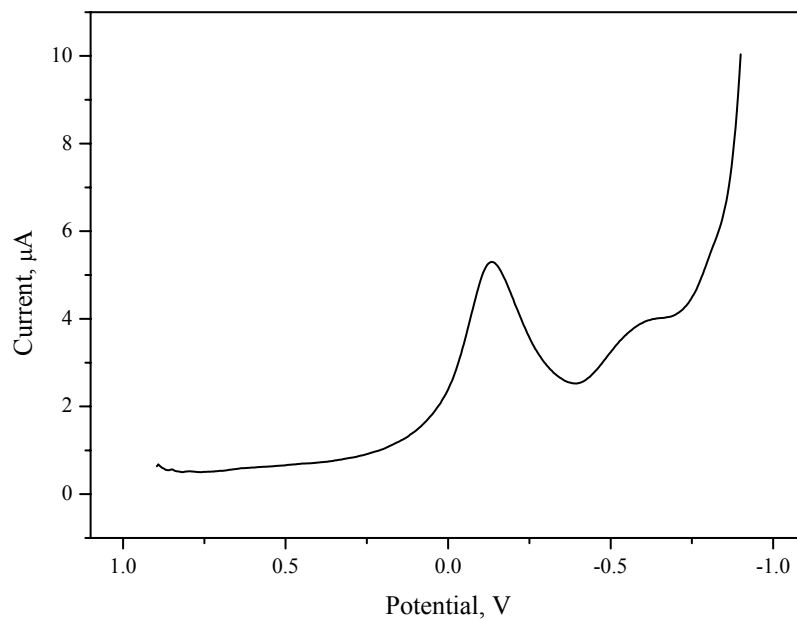
由圖得知土壤奈米粒子愈多，淋洗液中的汞愈少，顯示三種土壤奈米粒子對汞離子均有吸附力；且吸附量也隨粒子量的增多而增大，此三種土壤奈米粒子對汞離子的吸附力以興大>秀水>后里。

利用電化學方法對鎘離子的測定得知其循環伏安法（如圖五所示）。



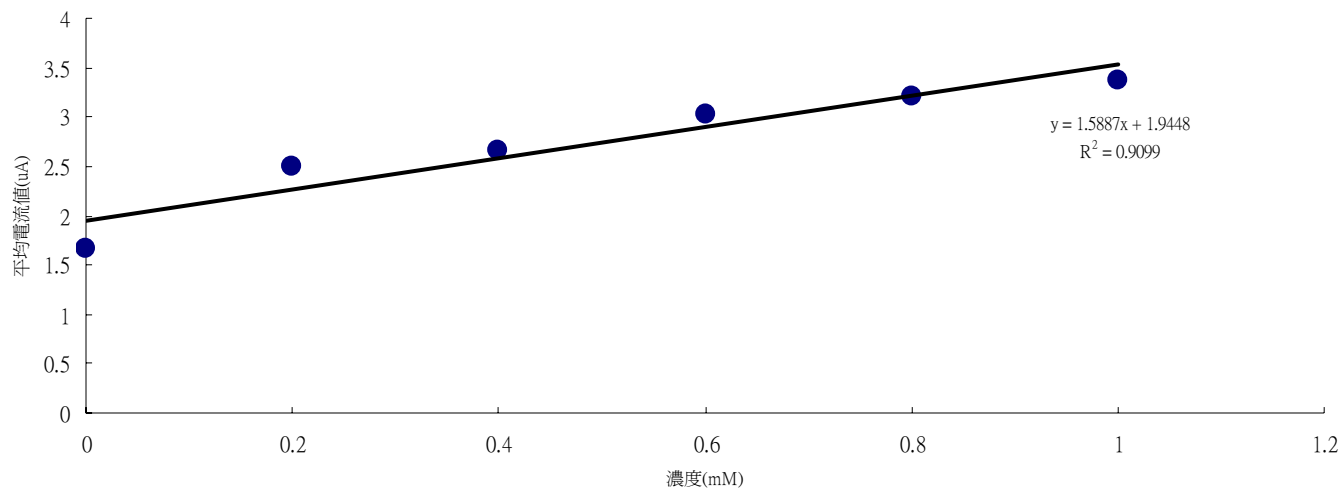
圖五 1 mM Cd 的循環伏安圖。

其中只顯現出一個還原波峯，由方波伏安法所得的還原波峯約在-0.132V 處（如圖六所示）。



圖六 1 mM Cd 的方波伏安圖。

對 Cd 的測定就以還原波峯來測定 0~1 mM Cd 範圍內的標準曲線（見圖七）。由此標準曲線的測定來求取不同處理淋洗液中 Cd 的濃度。

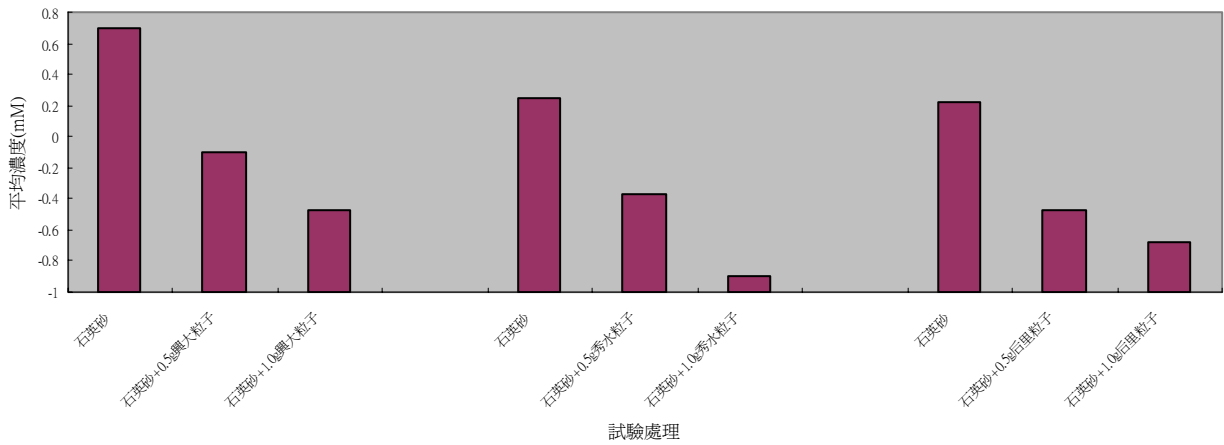


圖七、利用方波伏安法偵測Cd之標準曲線

雖然在標準曲線的測定上背景電流值的量偏高，導致所測得淋洗液中所測得的 Cd 濃度有負值出現，但在整體處理上仍有與 Hg 所得到的趨勢相同，即三種土壤奈米粒子對 Cd 具有吸附力，且粒子愈多吸附量愈多（見表二、圖八）。以 Hg 和 Cd 吸附力相比較，顯示三種土壤奈米粒子對 Hg 的吸附力要大於對 Cd 的吸附力。

表二

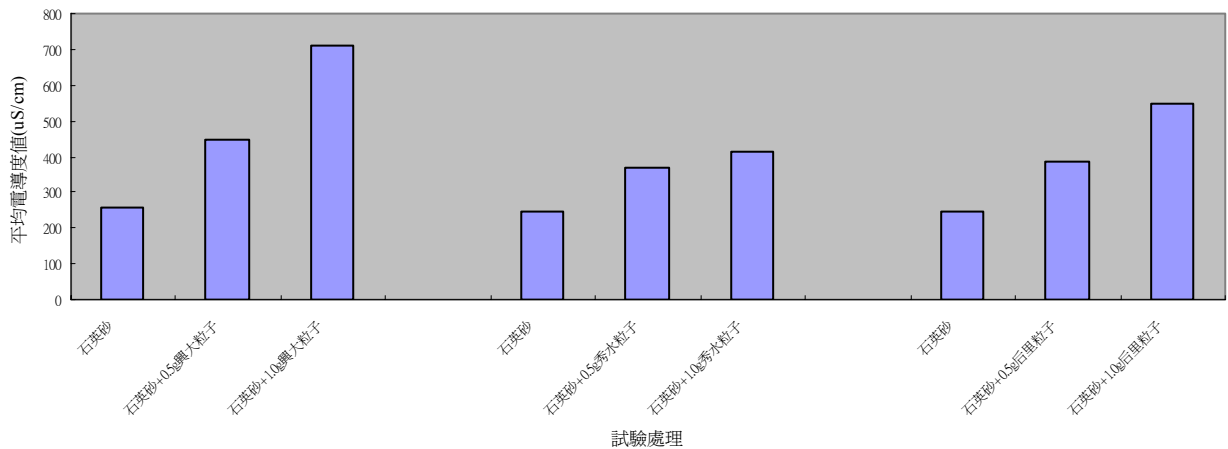
Cd 標準曲線					
濃度	還原電流			平均電流值	換算濃度
0	1.667		石英砂	3.061	0.702587
0.2	2.489		石英砂+0.5g 興大粒子	1.776	-0.10625
0.4	2.653		石英砂+1.0g 興大粒子	1.197	-0.4707
0.6	3.031				
0.8	3.215		石英砂	2.347	0.253163
1	3.38		石英砂+0.5g 秀水粒子	1.358	-0.36936
			石英砂+1.0g 秀水粒子	0.524	-0.89432
			石英砂	2.294	0.219802
			石英砂+0.5g 后里粒子	1.194	-0.47259
			石英砂+1.0g 后里粒子	0.874	-0.67401



圖八、Cd吸附試驗淋洗液之鎘濃度

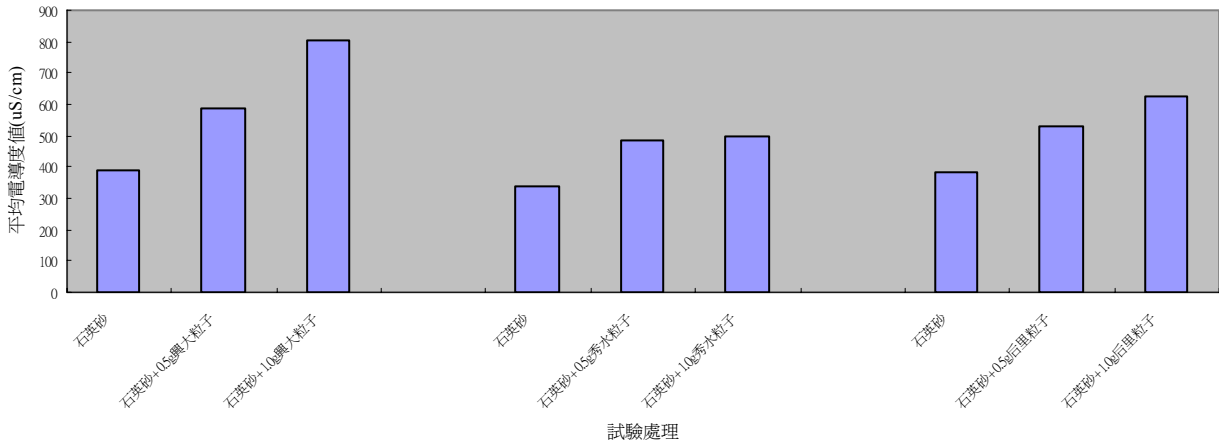
二、電導度值的測定：

利用不同方法的測定來應證試驗結果的正確性，以電導度法測定的結果得知淋洗液中的電導度值以土壤奈米粒子愈多的數值愈大。三種土壤奈米粒子均有相同的趨勢（見圖九）。由於土壤奈米粒子表面均吸滿 Ca^{2+} ，當 Hg 被土壤奈米粒子吸附愈多時，經由陽離子交換原理，淋洗液中被交換出的 Ca^{2+} 愈多，故所表現出的電導度值愈大，此也說明土壤奈米粒子愈多對Hg 的吸附愈多。



圖九、Hg吸附試驗淋洗液之電導度值

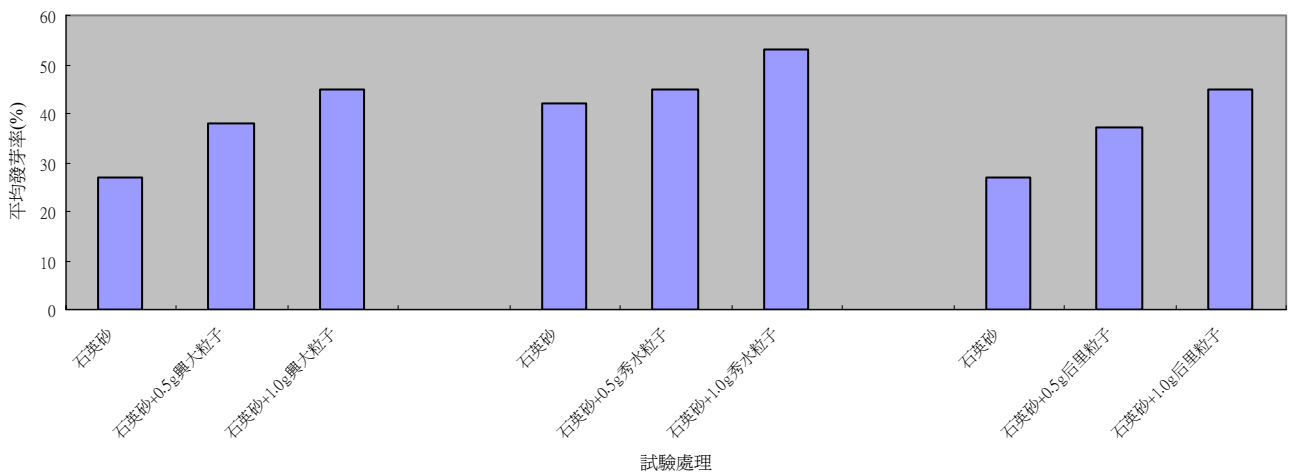
在 Cd 吸附試驗淋洗液中電導度值的測定結果也有與 Hg 測定結果相同的趨勢（見圖十）



圖十、Cd吸附試驗淋洗液之電導度值

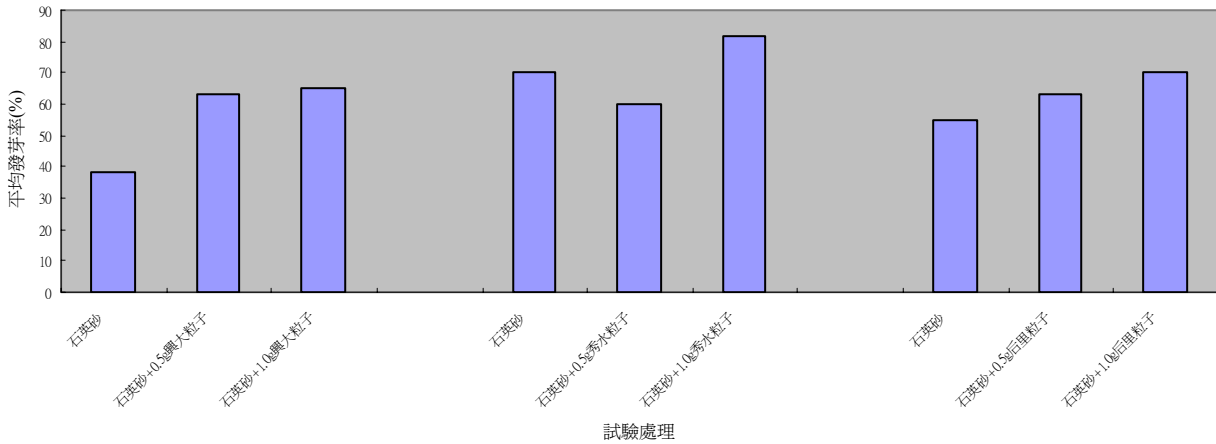
三、發芽率試驗：

為求用生物性試驗來證明土壤奈米粒子對 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附上的效能。由 Hg^{2+} 吸附試驗淋洗液之發芽率結果得知淋洗中 Hg^{2+} 含量愈多發芽愈少，顯示土壤奈米粒子對 Hg^{2+} 的吸附愈多淋洗液中的 Hg^{2+} 愈少，所以發芽率就愈大（見圖十一）。



圖十一、Hg吸附試驗淋洗液之發芽率

由 Cd^{2+} 吸附試驗淋洗液之發芽率結果與 Hg^{2+} 的結果大致上相近（見圖十二）。



圖十二、Cd吸附試驗淋洗液之發芽率

四、土壤奈米粒子礦物成分的測定：

為求證由試驗土壤中所抽取的土壤粒子是奈米粒徑的顆粒，以 X 射線繞射儀繞射土壤奈米粒子得知其所含礦物成分主要為雲母、蛭石、綠泥石、高嶺石和石英等礦物。這些礦物單晶結晶層的厚度分別是雲母為 1.0 nm，蛭石為 1.42 nm，綠泥石為 1.46 nm，高嶺石為 0.72 nm，而石英為 4.26 nm，顯示這些礦物單晶結晶層厚度均接近 1nm 的大小(見圖十三~十五)。

由三種土壤奈米粒子對 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附力，大致上以興大>秀水>后里。此也可由所含礦物種類上的不同得知有相同的結果。由於興大含有蛭石，其陽離子交換容量(CEC, cation exchange capacity)較大，其次是秀水土壤奈米粒子(含有綠泥石)，最小是后里的奈米粒子，因所含高嶺石的 CEC 較小，故對 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附較少，此也與前面的試驗相符合。

柒、討論:

- 一、分別以電化學方法、電導度值、發芽率試驗來印證實驗的結果，皆可得到相同的結論，可在尋求其他方式來印證實驗的結果。
- 二、可再多重複實驗，使實驗結果更加準確。
- 三、可以其他種類土壤再進行試驗，找出最有效吸附重金屬的土壤。

捌、結論

- 一、三種土壤奈米粒子對 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 均具有吸附力，且隨著粒子的數量愈多其吸附量愈大。
- 二、具有陽離子交換容量愈大的土壤奈米粒子對 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量愈大，三種土壤奈米粒子吸附量大小順序為興大 > 秀水 > 后里。
- 三、由電化學方法、電導度值的測定與發芽率試驗結果均有相同的趨勢。
- 四、以台灣土壤奈米粒子來吸附移除廢水中的 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 是一種很好的天然資材。

玖、參考資料:

- 一、王敏昭、陳鴻基。1996。礦物學實習。國立中興大學出版組。
- 二、陳尊賢、許正一。2002。台灣的土壤。遠足文化事業出版。
- 三、陳鴻基。1997。土壤學。國立中興大學出版組。
- 四、陳鴻基。1999。土壤學實習。國立中興大學出版組。
- 五、陳鴻基、楊庭豪、曾志明。2003。利用方波伏安法探討不同陽離子對巴拉刈在土壤中移動的影響。興大農林學報 52(1): 19-31。
- 六、張家禎。2004。網版印刷環盤電極在電分析化學上的應用。國立中興大學化學所碩士論文。
- 七、賴耿陽。1988。電化學實驗。復漢出版社。
- 八、Gee, G. W. and J. W. Bauder. 1986. Particle-size analysis. pp. 383-411. In A. Klute. (ed.) Methods of soil analysis. Part I . Physical and mineralogical methods(2nd ed.), Amer. Soc. Agron., Madison.
- 九、Rhoades, J. D. 1982. Cation exchange capacity. pp. 149-165. In A. L. page (ed.) Methods of soil analysis. Part II . Chemical and microbiological properties(2nd ed.), Amer. Soc. Agron., Madison.
- 十、Rhoades, J. D. 1982. Soluble salts. pp. 167-179. In A. L. page (ed.) Methods of soil analysis. Part II . Chemical and microbiological properties. 2nd ed., Amer. Soc. Agron., Madison.
- 十一、<http://www.ac.ntu.edu.tw/soilsc/Soilsc/Taiwan.htm>
- 十二、http://lab.ac.ntu.edu.tw/soilsc/m_home.htm

中華民國第四十五屆中小學科學展覽會
評 語

高中組 化學科

最佳團隊合作獎

040208

利用電化學探討土壤奈米粒子對重金屬的吸
附

臺中縣私立立人高級中學

評語：

1. 本作品以土壤以沈降法汰選土壤微粒對重金屬吸附之研究，構想十分好。
2. 應加強粒子顆粒大小進一步瞭解。