

中華民國第四十六屆中小學科學展覽會
作品說明書

國中組 理化科

佳作

031618

片甲不「硫」---二氧化硫的測定法

學校名稱：臺中市立居仁國民中學

作者： 國二 楊博亞 國二 朱正峰 國二 顏珮君 國二 蔡英品	指導老師： 林昆龍 吳智偉
---	---------------------

關鍵詞：自製分光光度計、二氧化硫、氧化還原滴定法

片甲不「硫」—二氧化硫的測定

摘 要

用簡單的原理與步驟，設計並DIY出一套屬於自己的自製分光光度計，用最方便且便宜的方法，來定量分析實驗中所生成二氧化硫的含量。

壹、研究動機與目的

一、動機

南一課本第四冊實驗4-2 氧化還原章節中，硫粉燃燒的實驗常有刺鼻臭味產生，經查證是為有害氣體二氧化硫；在南一課本第四冊2-2 反應速率的實驗中，硫代硫酸鈉加鹽酸的反應也會產生二氧化硫。而兩項實驗在實際的操作過程中，總有一些同學因為受不了嗆鼻的味道而衝出實驗室外搶吸一口新鮮的空氣—二氧化硫真的很毒！而且新聞上也常聽說有不肖商人在產品裡添加二氧化硫加以脫色漂白，但是殘留在物品的二氧化硫若食用過量，則會誘發氣喘、呼吸道疾病等嚴重的後果。究竟要如何知道是否吸食過量，以對其警戒？在我們校內的實驗操作分組上，每班同時有六組進行實驗操作，由化學計量得知，所生成之二氧化硫的量非常可觀。在我們心中總得怪怪的，為了澄清我們心中的疑慮，於是展開了我們的研究……。

二、目的

經由文獻的查詢，我們找到了環檢署所頒布的標準二氧化硫檢測法(參見文獻1、2)，但操作流程過於冗長繁瑣，檢測過於耗時；儀器、藥品材料均過於昂貴，不利於普及。基於上述理由，我們希望能夠DIY設計出一套屬於自己的檢測利器，用最簡單又便宜的方法來定量二氧化硫的含量。

貳、實驗器材

一、器材

名 稱	數量
自製分光光度計(如下頁附圖)	1組
照度計(YF-170) 準確度 $\pm 0.1\text{Lux}$ 受光器尺寸 60mm \times 80mm	1組
試 管	若干
針 筒(0.5 ; 2.5 ; 5ml)	若干
電源供應器	1
LED白燈(5、9顆發光二極體)由手電筒改裝	各1組
漏斗、濾紙	若干
玻璃紙(紅、橙、綠、藍)	各一張

二、藥品

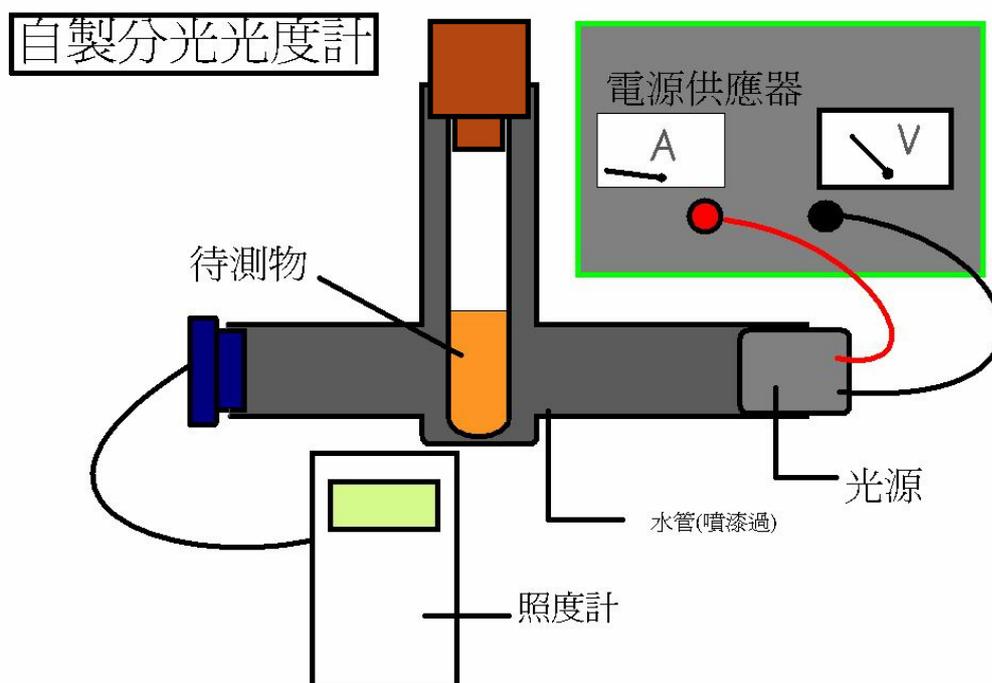
鉻酸鉀(0.1M)	二鉻酸鉀(0.1M)	亞硫酸(6%)	蒸餾水
硫代硫酸鈉(1M)	硫粉	酚紅	鹽酸(1M)

參、實驗過程

【一】以照度計來間接定量亞硫酸之濃度。

一、儀器的簡易介紹

1. 儀器構造：模型簡圖與實際操作圖





水管(T形)

2. 儀器操作

- (1)將需測定物加入指示劑或氧化劑後，混合後注入玻璃管中，再放置於自行組裝的垂直水管中（管徑內、外塗上黑漆；接縫處以黑色膠布纏繞遮光），玻璃管在光源與照度計間，藉由照度計觀察其照光度，藉由照光的強弱，間接得知溶液中亞硫酸的含量。

二、標準亞硫酸濃度檢量線的建立

稀釋標準亞硫酸（6%）溶液，並分別對稀釋後不同濃度的亞硫酸，一一分別加入各種不同的指示劑使其變色，以利於照度計之測量。

1. 亞硫酸(二氧化硫水溶液)之濃度配製

將亞硫酸稀釋成各種不同的濃度，探討不同濃度亞硫酸的照度值。

2. 各種使亞硫酸變色以利測量之指示劑、氧化還原劑

- (1)酚紅：酸性指示劑，遇亞硫酸成紅色，但對不同濃度的亞硫酸照度值變色不明顯。
- (2)高錳酸鉀：變色明顯，但與亞硫酸反應後，易生成二氧化錳沉澱。
- (3)碘：待測物與其餘干擾因素，易同時影響碘之還原(參見文獻4)
- (4)鉻酸鉀：變色明顯
- (5)二鉻酸鉀：變色明顯(參見文獻4)

→結論：僅鉻酸鉀、二鉻酸鉀對不同濃度之亞硫酸，可在濃度梯度上有明顯的顏色濃淡變化，並足以使照度計明顯顯示出其中的數值差異(詳見結果與討論)。

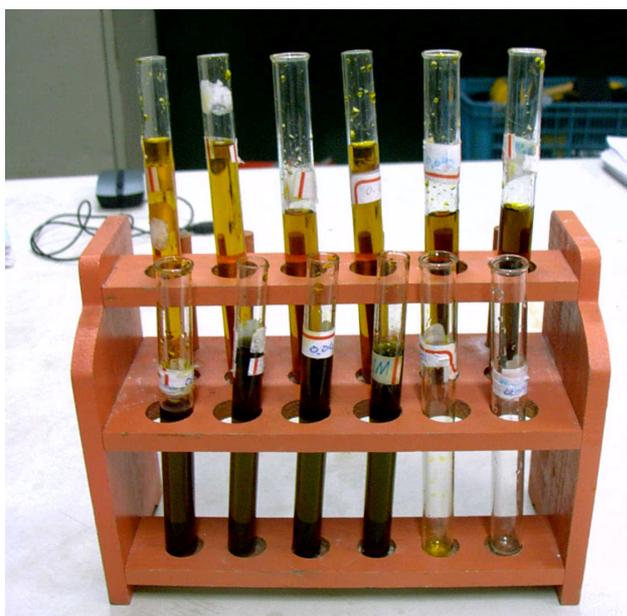
三、實作實驗

1. 二氧化硫檢量線的建立：

由上可知，以鉻酸鉀及二鉻酸鉀作為亞硫酸的反應試劑是可行的，所以我們便採用上述兩種試劑與亞硫酸進行氧化還原滴定反應。欲直接檢測二氧化硫的量並不容易，但因為二氧化硫易溶於水會形成亞硫酸，故建立二氧化硫檢量線時，我們以標準品亞硫酸溶液進行濃度調配，以利於二氧化硫檢量線的建立。

步驟一、以針筒抽取同一濃度不同毫升之亞硫酸與蒸餾水配成各種濃度水溶液 5ml，從 0.000 至 0.1M 不等。

步驟二、加入 0.1M 鉻酸鉀、0.1M 二鉻酸鉀 5ml 配成 10ml 之水溶液，並搖晃均勻。



步驟三、以計時器控制反應時間，使每根試管加入的鉻酸鉀和二鉻酸鉀之反應時間為 5~50 分鐘的時間間隔。(取其中 10min 時，不同濃度梯度的顏色變化如圖所示)。

步驟四、接著將混合的反應液倒入分光光度試管中，接著置入自製分光光度計中，(套上不同顏色玻璃紙)，以照度計測量其照度值(詳見結果圖表)。

步驟五、依實際測量數據三次，求取平均值，並依結果畫出亞硫酸的檢量線。

2. 課本實驗中，二氧化硫的實際測量：

(1) 硫代硫酸鈉+鹽酸



莫耳數比 1 : 2 : 1 : 1 : 1 : 1

各取 5mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1M) + 10mL HCl (1M) (課本中的反應試劑量，兩者均為 10mL)

(2) 硫粉燃燒→二氧化硫，再溶於水中 $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$, $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$

(秤取硫粉 0.5g, 以燃燒匙燃燒，燒至出現藍紫色火焰時，移至裝有 20mL 蒸餾水的廣口瓶中，蓋上玻璃蓋後靜置 20 分鐘)。

3. 市場中實際樣品檢測：

(1) 市售竹筴中 SO_2 的含量測定

步驟一、將一枝竹筴折成四段，放入燒瓶內，取約 200ml 的水倒入燒瓶並淹沒竹筴(一

支竹筴所含二氧化硫的量稀釋成 200 ml 的溶液可能濃度太低，不在檢量線範圍內，所以可取多支一樣的竹筴一起測，再除以枝數即得到每支含量)。

步驟二、組合加熱裝置(如右下附圖)，將冷凝管接在燒瓶上(避免加熱過程中有二氧化硫散失)。

步驟三、燒瓶下用酒精燈加熱，沸騰後開始計時十分鐘後停止加熱(參考文獻 5)。

步驟四、待裝置冷卻，用漏斗和濾紙濾掉溶液中的雜質，並加蒸餾水定量至 200ml 以方便計量。

步驟五、將溶液稀釋成 1/2、1/4、1/10、1/20、1/40 等不同濃度，加入 $K_2Cr_2O_7$ 反應 7 分鐘，並以自製分光光度計測量其照光度，然後代入先前求出的檢量線，換算出濃度，並用不同色光所建立的檢量線反覆校正，即可求出竹筴中所含二氧化硫的含量。

(2)市售金針中 SO_2 的含量測定

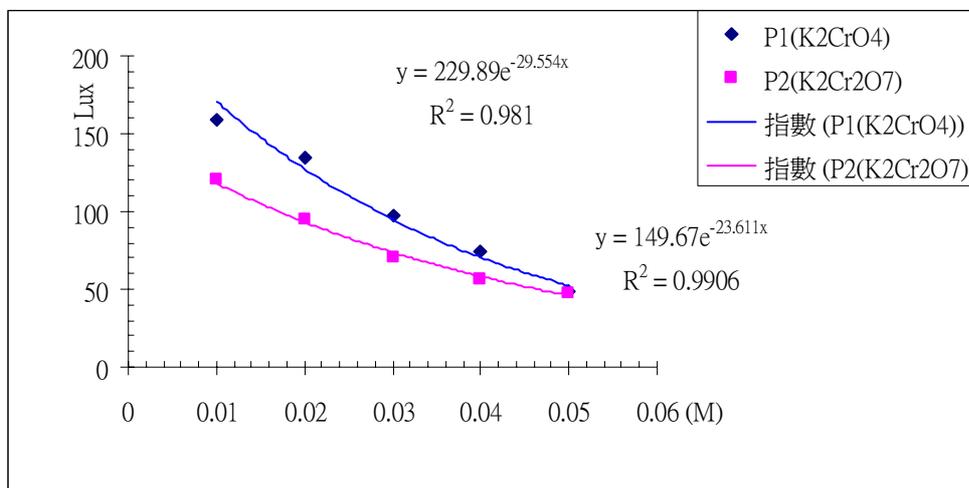
秤取金針 25g，其餘方法同上步驟二~五。



肆、實驗結果

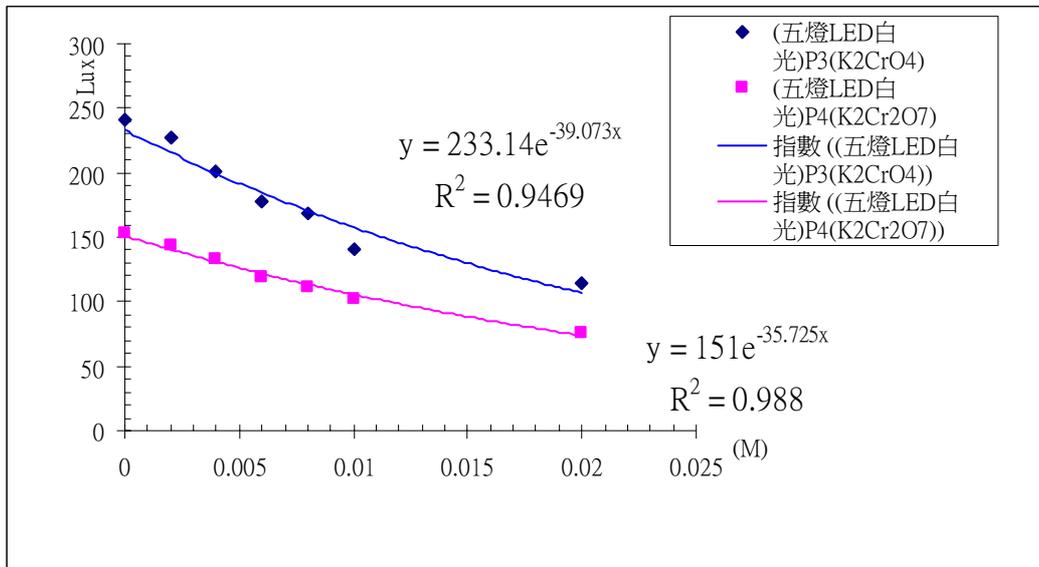
一、圖表 1. P1、P2：中、低濃度的亞硫酸溶液對 K_2CrO_4 和 $K_2Cr_2O_7$ 照度值及檢量線建立—5LED 白光

濃度(M)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
(五燈 LED 白光)P1(K_2CrO_4)	159	135	98	74	49
(五燈 LED 白光)P2($K_2Cr_2O_7$)	120	95	71	56	48



二、圖表 2 中 P3、P4：低濃度的亞硫酸溶液對 K_2CrO_4 和 $K_2Cr_2O_7$ 照度值及檢量線建立—5LED 白光

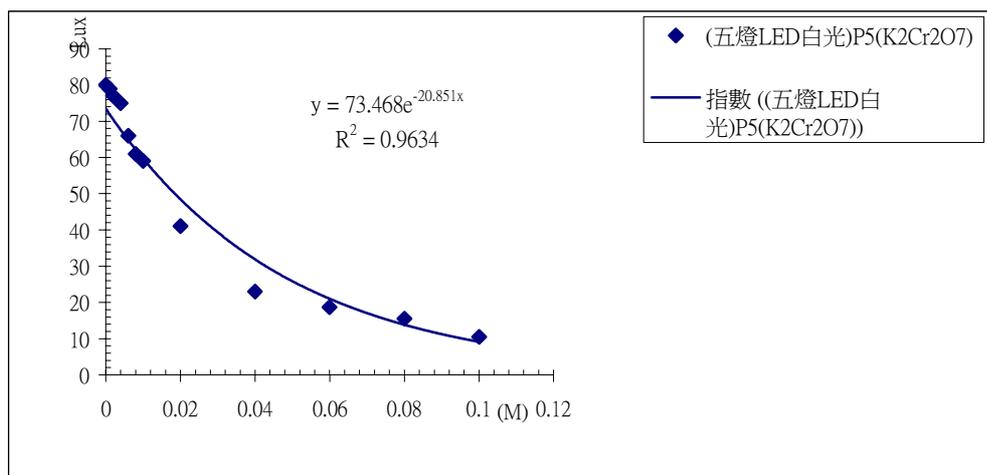
濃度(M)	0	0.002	0.004	0.006	0.008	0.01	0.02
(五燈 LED 白光)P3(K_2CrO_4)	242	227	201	178	168	141	114
(五燈 LED 白光)P4($K_2Cr_2O_7$)	153	144	133	119	111	102	76



三、圖表 3 中 P5：大濃度範圍的亞硫酸溶液對 $K_2Cr_2O_7$ 照度值及檢量線建立

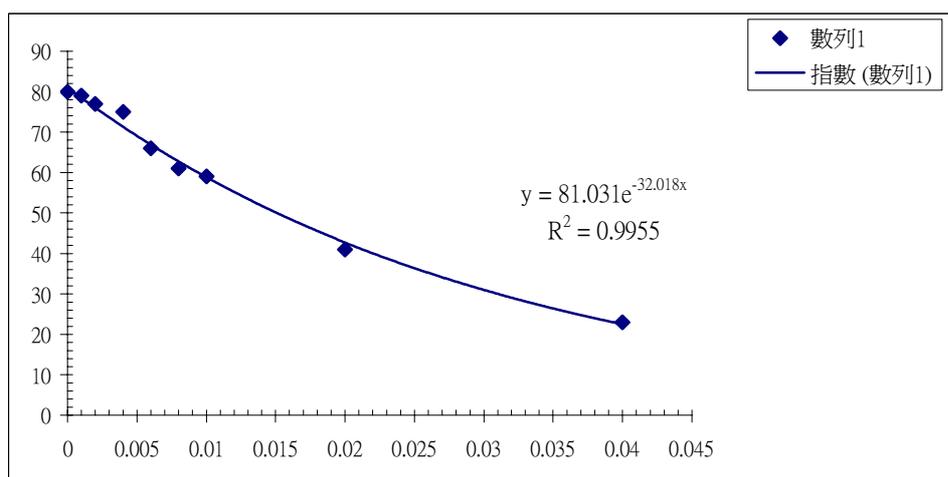
(在我們做到 P5 時，發現鉻酸鉀會使高濃度亞硫酸形成沉澱。雖然他在低濃度部份呈色完美，但無法做成完整的檢量線，所以我們最後捨棄了 P6 的實驗，只採取了 $K_2Cr_2O_7$ 的檢量線。) —5LED 白光

濃度(M)	0	0.001	0.002	0.004	0.006	0.008	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1
(五燈 LED 白光) P5($K_2Cr_2O_7$)	80	79	77	75	66	61	59	41	23	18.7	15.5	10.5



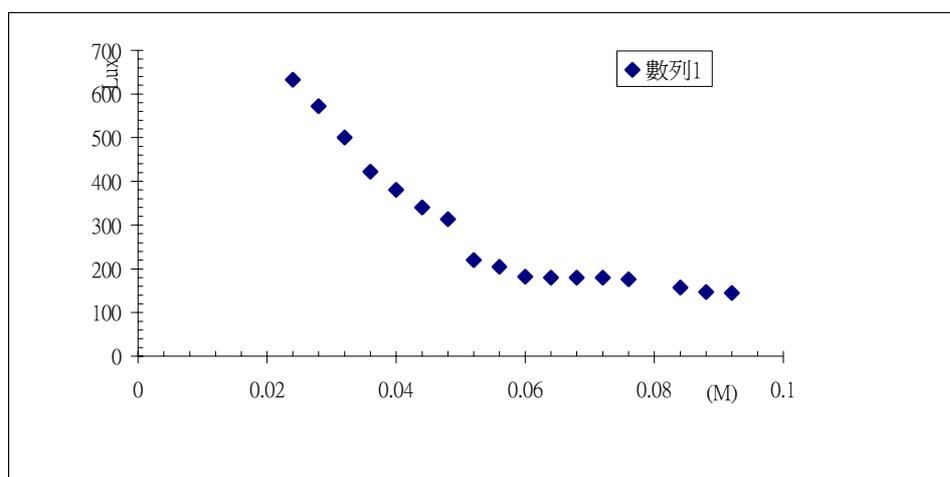
圖表 3

若取 0~0.04M 濃度區間，作線性迴歸得到下圖 R^2 值可達 0.9955



四、圖表 4 中 P7：在大濃度範圍中，對較細的亞硫酸溶液濃度梯度對 $K_2Cr_2O_7$ 照度值（以不同濃度梯度關係圖（0~0.1M）的亞硫酸溶液）—5LED 白光

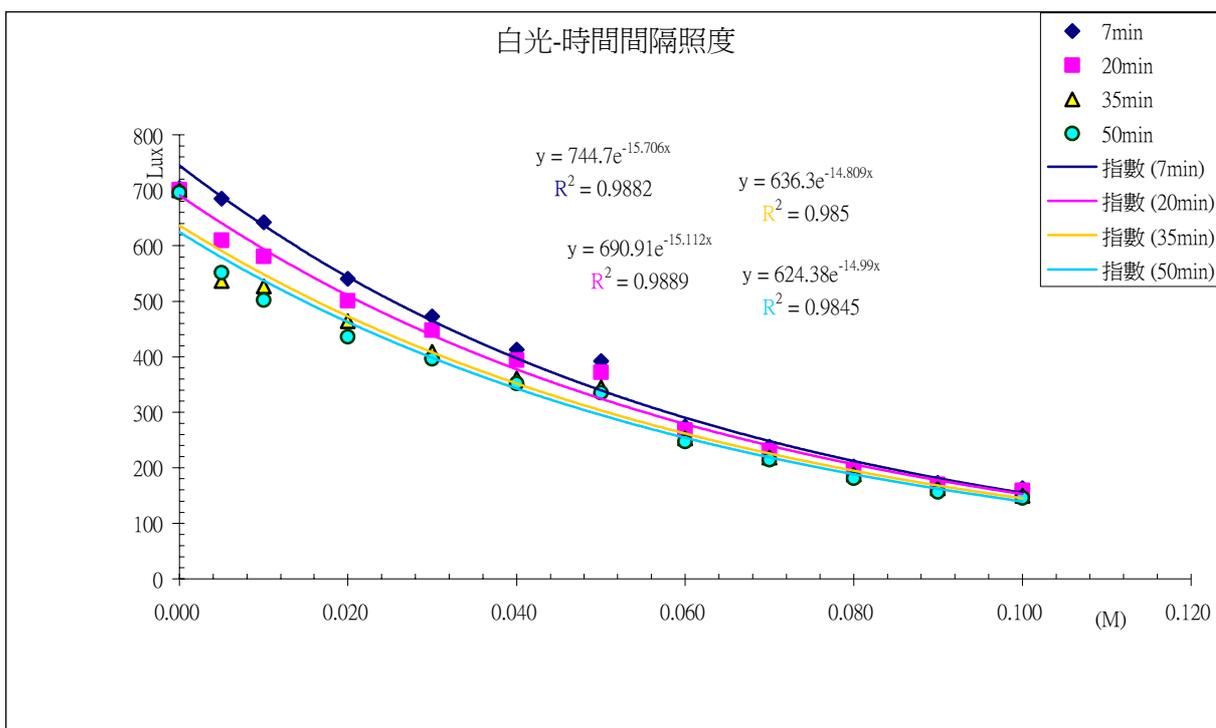
濃度(M)	0.024	0.028	0.032	0.036	0.04	0.044	0.048	0.052	0.056
(五燈 LED 白光) P7($K_2Cr_2O_7$)	633	572	500	422	380	340	313	220	205
濃度(M)	0.06	0.064	0.068	0.072	0.076	0.084	0.088	0.092	
(五燈 LED 白光) P7($K_2Cr_2O_7$)	182	180	180	180	176	157	147	145	



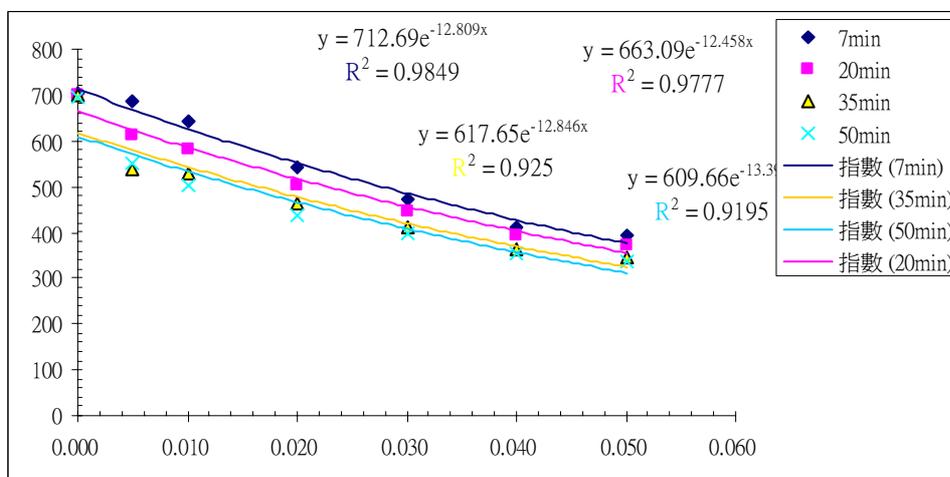
由上圖可以清楚看出在濃度約為 0.5M 左右時，有一段明顯的間隔落差

五、圖表 5 中 P8：大濃度範圍的亞硫酸溶液對 $K_2Cr_2O_7$ 照度值及檢量線建立
 (以不同濃度梯度 (0~0.1M) 的亞硫酸溶液) —9LED 白光定時測量

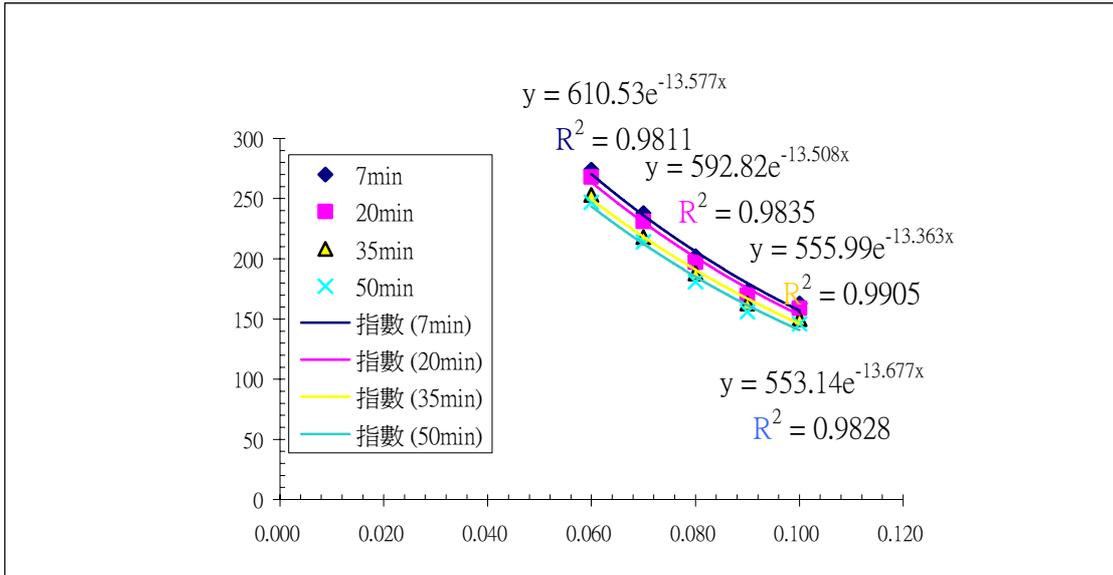
白光(M) P8	0.000	0.005	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050	0.060	0.070	0.080	0.090	0.100
7 min Lux	704	685	642	541	473	413	392	274	238	202	173	163
20min Lux	701	610	581	501	448	394	372	268	231	197	170	159
35min Lux	700	537	527	464	409	361	345	253	218	188	163	150
50min Lux	696	552	502	436	396	352	335	247	214	181	156	146



取低濃度範圍(0~0.05M)作線性迴歸

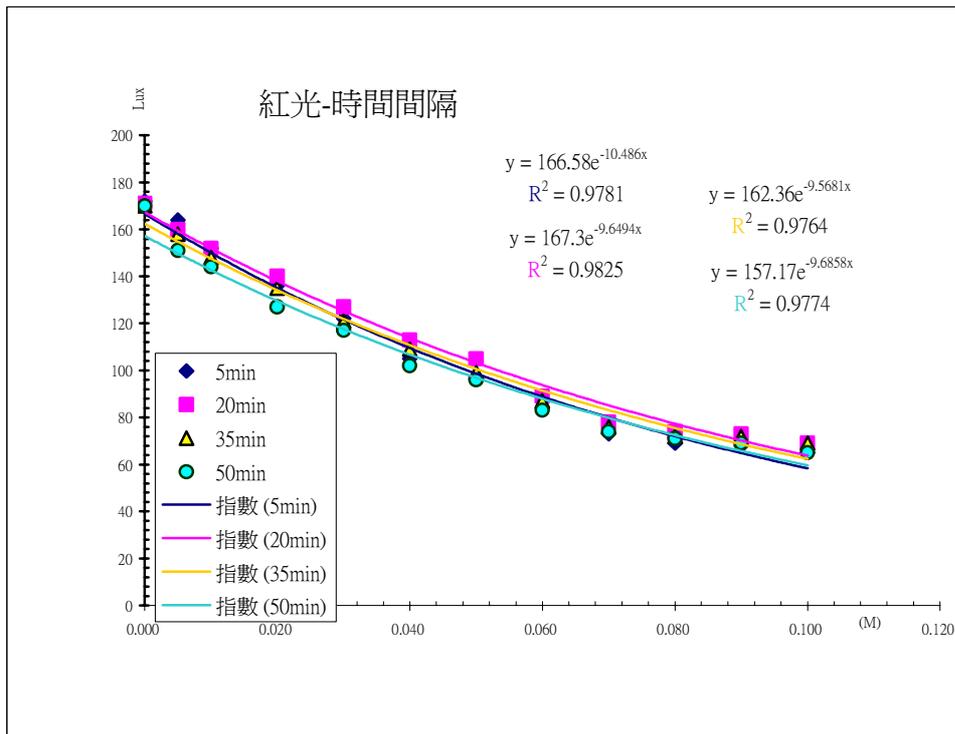


取高濃度範圍(0.6~1.0M)作線性迴歸

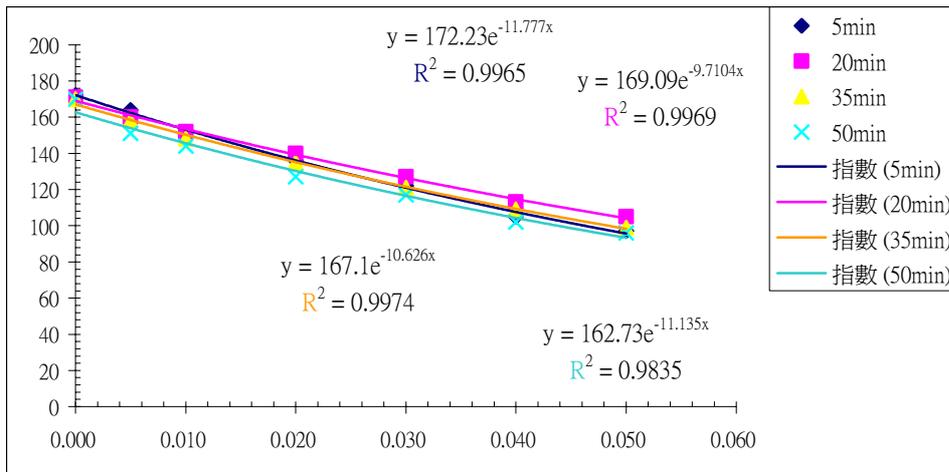


六、圖表 6 中 P9：大濃度範圍的亞硫酸溶液對 $K_2Cr_2O_7$ 照度值及檢量線建立 (以不同濃度梯度 (0~0.1M) 的亞硫酸溶液) —9LED 紅光定時測量

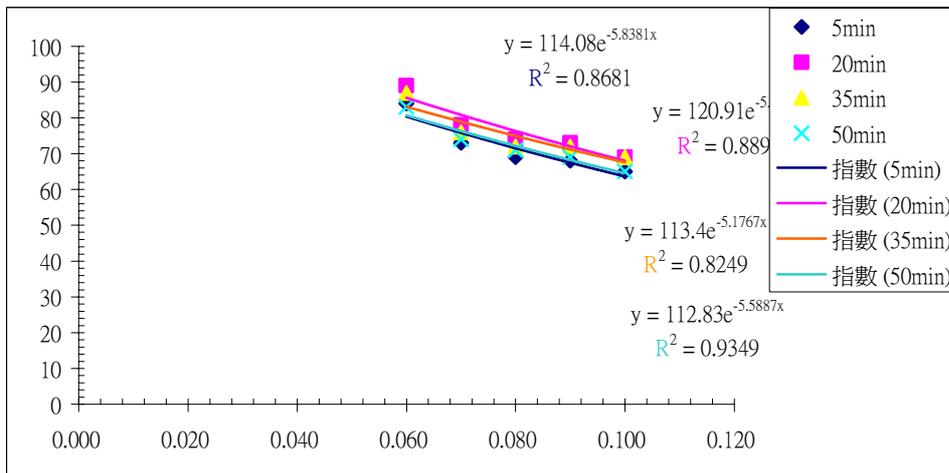
紅光(M) P9	0.000	0.005	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050	0.060	0.070	0.080	0.090	0.100
5min Lux	172	164	152	136	122	105	97	84	73	69	68	65
20min Lux	171	160	152	140	127	113	105	89	78	74	73	69
35min Lux	170	158	148	135	121	109	99	87	76	72	72	69
50min Lux	170	151	144	127	117	102	96	83	74	71	69	65



取低濃度範圍(0~0.5M)作線性迴歸

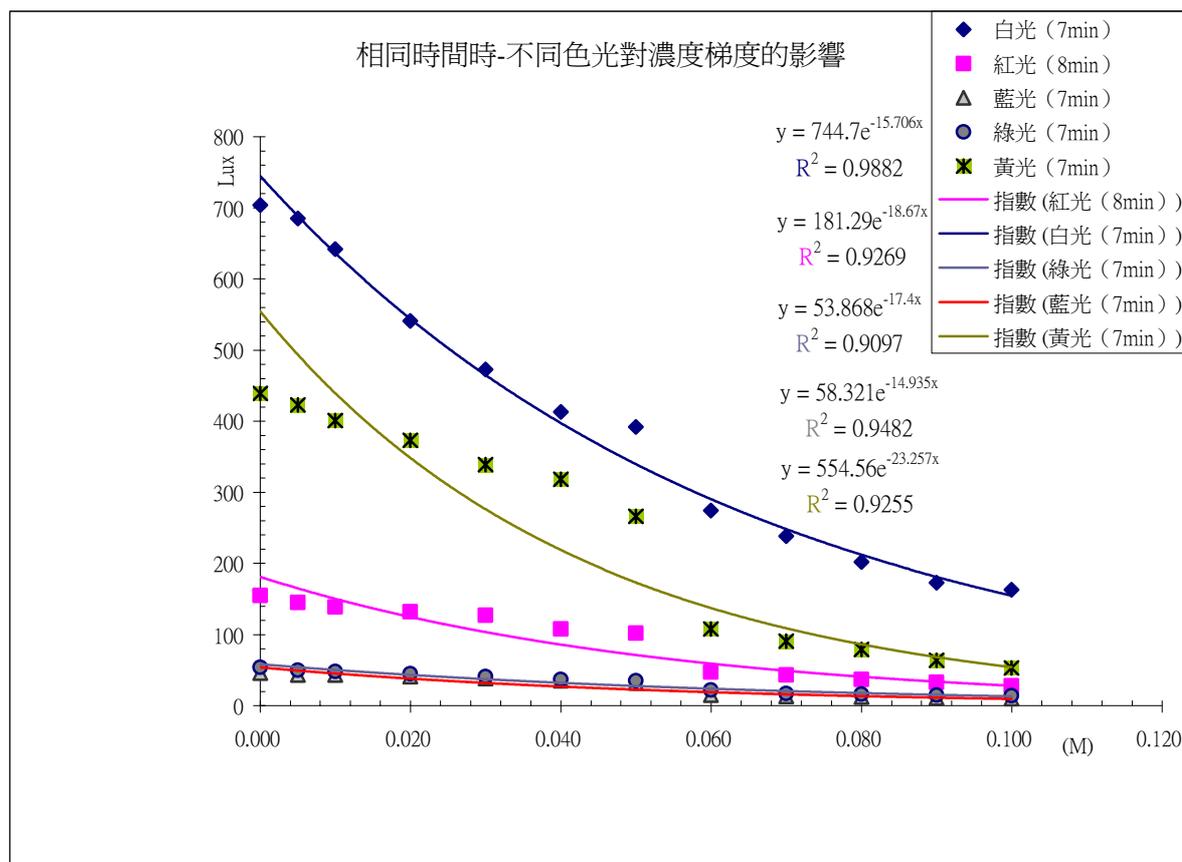


取高濃度範圍(0.6~1.0M)作線性迴歸

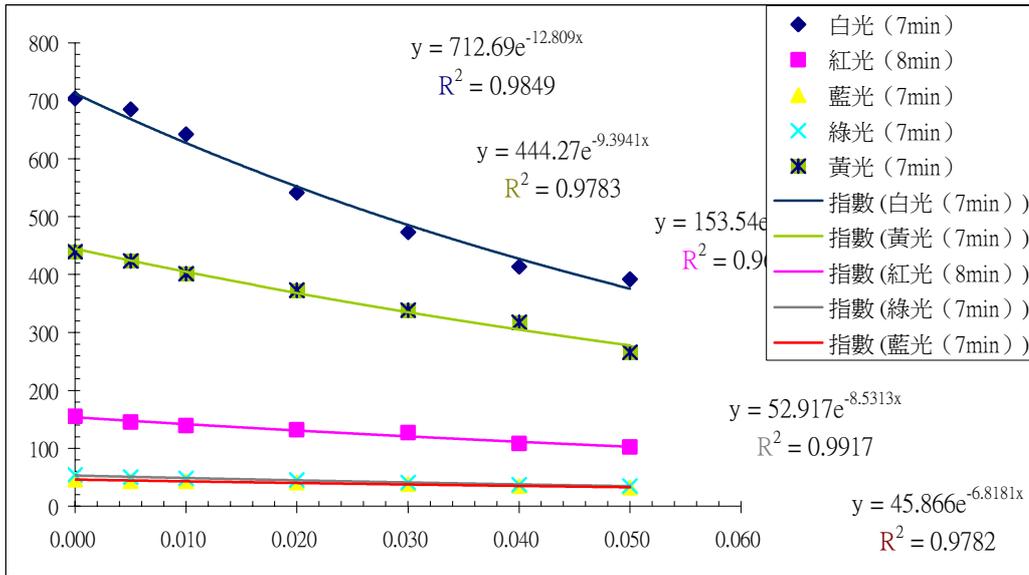


七、圖表 7 中 P10：以不同的色光，對大濃度範圍的亞硫酸溶液對 $K_2Cr_2O_7$ 照度值及檢量線
 建立—9LED 各種色光測量(白、紅、藍、綠、黃)

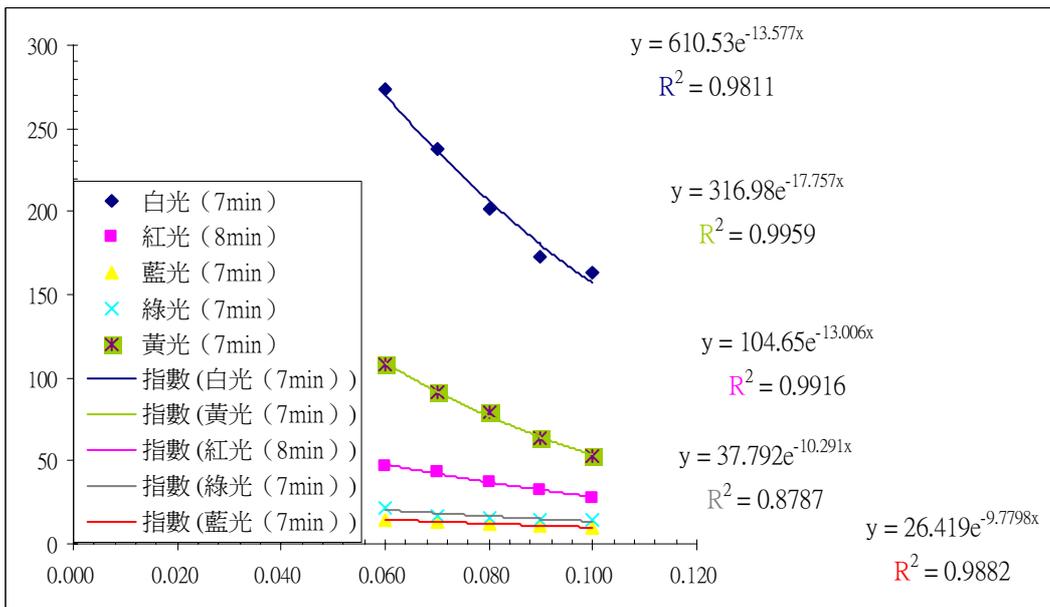
濃度(M) P10	0.000	0.005	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050	0.060	0.070	0.080	0.090	0.100
白光 (7min)	704	685	642	541	473	413	392	274	238	202	173	163
紅光 (8min)	155	145	139	132	127	108	102	47	43	37	33	28
藍光 (7min)	46	43	43	41	38	35	32	15	13	12	11	10
綠光 (7min)	54	50	48	45	41	37	35	22	17	16	15	14
黃光 (7min)	439	423	401	373	339	318	266	108	91	79	64	53



取低濃度範圍(0~0.5M)作線性迴歸



取高濃度範圍(0.6~1.0M)作線性迴歸



八、依上述圖表整理列出：大濃度範圍的亞硫酸溶液對 $K_2Cr_2O_7$ 照度值及檢量線建立—9LED 各種色光測量比較，得到 7min 反應的檢量線及其方程式。並分別取低濃度範圍(0~0.5M)及高濃度範圍(0.6~1.0M)作線性迴歸分析。

白光 $y = 744.7e^{-15.706x}$ $R^2 = 0.9882$	
低濃度 $y = 712.69e^{-12.809x}$ $R^2 = 0.9849$	高濃度 $y = 610.53e^{-13.577x}$ $R^2 = 0.9811$
紅光 $y = 181.29e^{-18.67x}$ $R^2 = 0.9269$	
低濃度 $y = 153.54e^{-8.0577x}$ $R^2 = 0.9683$	高濃度 $y = 104.65e^{-13.006x}$ $R^2 = 0.9916$
藍光 $y = 53.868e^{-17.4x}$ $R^2 = 0.9097$	
低濃度 $y = 45.866e^{-6.8181x}$ $R^2 = 0.9782$	高濃度 $y = 26.419e^{-9.7798x}$ $R^2 = 0.9882$
綠光 $y = 58.321e^{-14.935x}$ $R^2 = 0.9482$	
低濃度 $y = 52.917e^{-8.5313x}$ $R^2 = 0.9917$	高濃度 $y = 37.792e^{-10.291x}$ $R^2 = 0.8787$
黃光 $y = 554.56e^{-23.257x}$ $R^2 = 0.9255$	
低濃度 $y = 444.27e^{-9.3941x}$ $R^2 = 0.9783$	高濃度 $y = 316.98e^{-17.757x}$ $R^2 = 0.9959$

九、實驗成果總結：

1. 在我們認知的觀念中，溶液中溶質數的多寡會影響光線的穿透度，濃度越高，溶質的吸光值越大，穿透度越小；反之，溶質濃度越低，溶質的吸光值越小，穿透度就變大。經由資料查證，濃度大小與吸光值之間關係，係依據朗伯-比爾定律來解釋；亦即吸光強度與濃度對照關係圖應為指數函數圖形。因此我們依實驗數據所繪出濃度(M)與照度(Lux)關係圖，在作數值分析的線性迴歸時，採用了指數函數來說明解釋實驗的結果，雖然在數學的計算已超出我們的認知範圍，但透過 EXCELL 的統計運算，便可以直接將我們的實驗數值作成濃度轉換，甚至可以看出相關性的好壞。
2. 初始選用 5 燈 LED 白光，在低、中濃度的亞硫酸溶液對 K_2CrO_4 和 $K_2Cr_2O_7$ 照度值及檢量線建立，大致可以看出線性關係(如圖表一、二)，兩者皆有不錯的趨勢圖，但照度稍低，因此，我們進一步增加照光強度，改為 9 燈 LED 白光。
3. 在高濃度範圍的亞硫酸溶液與 K_2CrO_4 形成沉澱物，而 $K_2Cr_2O_7$ 仍有很好的呈色結果，因此，實驗最後，我們捨棄亞硫酸溶液與 K_2CrO_4 的呈色反應，而採用亞硫酸溶液與 $K_2Cr_2O_7$ 的溶液的反應所建立的檢量線為主。
4. 因為不知亞硫酸溶液與 $K_2Cr_2O_7$ 的溶液的反應所需要的時間，我們分別取白光和紅光來作反應時間的探討：結果發現反應時間接近 50 分鐘時，幾乎不再反應(如圖表 5、6)。而從中亦可以看出，反應進行 5~8 分鐘時，和 20 分鐘及 35 分鐘的測值趨勢及相關性均

差不多，因此，不須等待較長的反應時間，反應 5~8 分鐘時，便可以進行取樣分析，所以此方法可以迅速檢測。

5. 所有的濃度梯度，明顯的在亞硫酸高於 0.05M 時，出現了一段較大的落差值，以肉眼判斷溶液的顏色由橙黃轉黃綠色，基於此點，為了避免色偏現象所造成的測量誤差，我們選用各色玻璃紙來濾光，進而探討白、紅，黃，綠，藍等光源對樣品吸光現象影響(如圖表 7)。

6. 從上述的實驗結果分析探究。經過多次的實驗以及討論後，我們做出了各個不同的檢量線以供比較。此處以 9 燈 LED 白光為光源，採取反應時間 7 分鐘的測值，大的濃度範圍可以直接取用其指數函數(方程式表示如下)，

① 如此的話，將來我們若想得知不同物品中 SO_2 的含量時，只需測其照度值，再代入此方程式即可。

$$\Rightarrow y = 744.7e^{-15.706x} \quad R^2 = 0.9882$$

我們考量了色偏現象所造成的誤差，若試著在顏色轉換點上，將數值切分兩段，分別取高濃度及低濃度範圍的線性迴歸方程式，其中 R^2 值有許多甚至可達到 0.99 以上，這樣的分析結果是不容忽視的。所以我們後來又分別針對不同的高低濃度各做了一條檢量線，各別得到一指數線性迴歸方程式。

② 【低濃度(0M~0.05M)】:

$$\Rightarrow y = 712.69e^{-12.809x} \quad R^2 = 0.9849$$

③ 【高濃度(0.06M~0.1M)】:

$$\Rightarrow y = 610.53e^{-13.577x} \quad R^2 = 0.9811$$

以上三方程式是 9LED 白燈與 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 反應 7min 後，最後得到的標準檢量線。

④ 硫代硫酸鈉+鹽酸的反應所測得的照度值為：355 Lux

⇒ 所檢測得到的 SO_2 濃度為：0.0472 M，理論值應為 0.0625M，均有誤差。

⑤ 針對實驗中 S 的燃燒，所測得的照度值為：562 Lux

⇒ 所檢測得到的 SO_2 濃度為：0.0179M，理論值應為 0.0275M，均有誤差。

⑥ 8 根竹筴中 SO_2 的萃取定量至 200ml，所測得的照度值為：612 Lux

⇒ 所檢測得到的 SO_2 濃度為 0.119M，相當於每根竹筴中 SO_2 的含量為 0.245g。

⑦ 25g 金針中 SO_2 的萃取定量，所測得的照度值為：118 Lux

⇒ 所檢測得到的 SO_2 濃度為 0.23M，相當於每克金針中 SO_2 的含量為 0.151g。

7. 至於其他色光的指數函數，整體來看均具有參考價值，特別是高濃度範圍除了綠光較差之外，其餘 R^2 值都在 0.98 以上。但整體看來似乎白光的函數較為穩定，不論是只取大

範圍濃度，或分高低濃度考量，其 R^2 值都在 0.98 以上，至於測量濃度範圍落在 0.05~0.06M 之間者，便有可能產生較大的誤差值。

伍、問題與討論

一、為何不採用 1. 酚紅 2. 鉻酸鉀 3. 高錳酸鉀 4. 碘等試劑來進行反應？

1. 考量到指示劑若呈色會造成色系偏轉(酚紅試劑);或顏色變化不會隨著濃度高低而有規則變化(碘試劑);或生成沉澱(鉻酸鉀、高錳酸鉀試劑)。而實作結果發現上述試劑皆發生這些我們極想避免的問題，因符合理論假設，故不予考量。
2. 實際測量鉻酸鉀後發現，其只有部分濃度呈色明顯，濃度 0.04 到 0.1M 間則會產生不明沉澱，不利於實驗的分析。
3. 因 MnO_2 能使溶液形成黑色沉澱，妨礙實驗觀察。文獻探討中(參見文獻 4)，高錳酸鉀法通常在較強的酸性溶液中進行。而重鉻酸鉀在酸性溶液中的氧化電位比高錳鉀的氧化電位低，因此，在室溫用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定還原劑不受 Cl^- 的干擾，因此，反應可以在鹽酸介質中進行，這是重鉻酸鉀法的一個優點。但 HCl 濃度過大時，重鉻酸鉀還是會與 HCl 作用。但滴定时，應使用 H_2SO_4 控制酸度，盡量避免使用 HNO_3 (有氧化性) 和 HCl (有還原性)(參見文獻 4)。但在我們的實驗過程中，用高錳酸鉀法，會明顯產生黑色的 MnO_2 沉澱，導致測得結果不精準，應再改進。
4. 我們考量的設計基於上述因素，又鑒於我們目前所學的酸鹼滴定及氧化還原的反應概念中可用於呈色反應，因此最後選用 $K_2Cr_2O_7$ 們作為反應試劑。

二、為何初始照度值與相對應濃度的刻度對應的再現性不高？

(一) 人為誤差：

1. 調配時，雖然我們已經儘可能的使用極細刻度的注射針筒，但抽取過程中的易產生氣泡，這些情形均可能造成實驗誤差，特別在低濃度的取樣上誤差最明顯。
2. 試管管壁殘留部分 H_2O 或 H_2SO_3 或 $K_2Cr_2O_7$
3. 氧化還原滴定實驗中，起初因為反應作用時間沒有固定，未特別留意其反應作用時間，雖然，每一次的測值都可以看出趨勢，但照度值與濃度的對應關係的再現性並不高，因此，我們進一步來設定反應時間為 7~50 分鐘的時間間隔來探討後，實驗的再現性便相當的穩定。

(二) 系統誤差：

1. 電源供應器電誤差(3.37V~3.49V)，因電壓不穩，導致照度值誤差。
2. LED 燈泡使用時間過長，亮度可能下降。

(三) 解決方法：

1. 低濃度取樣以刻度較小針筒來抽取，並緩慢的來抽取樣品，以減少汽泡生成。
2. 將照度計切換至較小之 Lux 刻度。

3. 使用可調式直流電源供應器，並以三用電表檢測調整輸出電壓或等待電壓穩定，再進行測量。
4. 實驗前先甩乾試管，測試前搖晃試管使待測物混合均勻
5. 反應時應儘量避光，以減少曝光時間（雖然 $K_2Cr_2O_7$ 相當穩定，但反應後的結果我們並未測試）。
6. 定時，並控制反應時間。
7. 我們試著改變不同照光強度（5&9 顆 LED 白燈），並分別測出其檢量線，比較當中的差異性。
8. 再探討不同色光，對 $K_2Cr_2O_7$ 為反應試劑的照光度效果的探究，找出最佳的條件。

三、為何「 $Na_2S_2O_3+2HCl\rightarrow NaCl+H_2O+SO_2+S\downarrow$ 」及「 $S+O_2\rightarrow SO_2$ 、 $SO_2+H_2O\rightarrow H_2SO_3$ 」兩實驗以化學計量所算出的濃度與檢量線上所測值有些誤差？

(一) $Na_2S_2O_3+2HCl\rightarrow NaCl+H_2O+SO_2+S\downarrow$

1. 定量儀器及人為誤差

- (1) $Na_2S_2O_3$ 為還原劑，過量時會還原 $K_2Cr_2O_7$ ，導致定量誤差
- (2) HCl 過量會與 H_2SO_3 衝突
- (3) 生成沉澱物無法全過濾清，經三次過濾，濾液仍有些微白濁。
- (4) SO_2 可能無法完全溶於水
- (5) 以上過量的試劑，或生成反應物，均有可能干擾呈色反應

2. 解決方法：

- (1) 定量部份及儀器使用較小刻度
- (2) $Na_2S_2O_3$ 定量再精準一點
- (3) HCl 定量再精準一點
- (4) 以較小孔徑之濾紙改善
- (5) 以搖晃、靜置等方法使 SO_2 溶入更多

(二) $S+O_2\rightarrow SO_2$ 、 $SO_2+H_2O\rightarrow H_2SO_3$

1. 定量儀器及人為誤差

- (1) 定量誤差
- (2) 開始燃燒時 SO_2 逸失
- (3) 廣口瓶及錶玻璃無法完全密合，部分 SO_2 逸失
- (4) SO_2 可能無法完全溶於水
- (5) 蓋上錶玻璃後，廣口瓶內 O_2 不足，造成 S 燃燒不全

2. 解決方法：

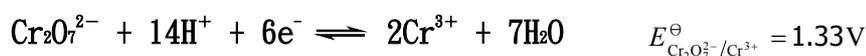
- (1) 於上述(2)、(3)步驟中加快動作，減少 SO_2 散失
- (2) 使用較大的廣口瓶或改進集氣的方法（如加裝抽氣設備）

四、檢量線之線性關係探討

1. 原本以為，濃度梯度應與照光強度間有一完整的線性關係，但中間的斷層現象，明顯看出可能是因為顏色色偏的關係，因此我們嘗試以各單色光源來進行探討，而原本以

為 LED 白光和一般日光燈白光相同，所以，加上玻璃紙來濾出單色光。結果各色色光一樣出現相似的結果，經資料查證，目前 LED 白光製造技術多為：藍光 LED 加上黃色螢光材料構成(參見文獻 6)，因此基本上可算是單色光。由檢量線的分布明顯可見， H_2SO_3 濃度平均值約在 0.05M 時，照度值呈現一段不連續落差。因此，檢量線約在 400 Lux 時可分為兩個不同的區段，在照度約 300 至 400 Lux 之間函數取 $y = 744.7e^{-15.706x}$ ，其餘，照度值還可以分「低濃度」及「高濃度」兩段來討論。

2. 經過多次的實驗以及討論後，我們做出了各種不同濃度的檢量線以供比較。因為，實驗中可以看出在低、高濃度中間，有顏色系的偏轉(由棕褐色轉棕綠色)。經查氧化還原滴定法中(參見文獻 4)，重鉻酸鉀法是以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 為標準液，作為氧化還原滴定法中的反應試劑。一般以二苯胺磺酸鈉或鄰苯氨基苯甲酸作指示劑，在酸性溶液中， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 與還原劑作用被還原為 Cr^{3+} ，其反應半反應式為：



今天，我們使用的 H_2SO_3 亦為酸性溶液，所以可以使橙色的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 還原成綠色的 Cr^{3+} 離子。重鉻酸鉀易於純製，它的標準溶液通常可以直接法配製，無須標定。配製好的標準溶液非常穩定，長期放置，濃度不變，這是本法的又一優點。

3. 將來我們若想得知不同物品中 SO_2 的含量時，只需直接測其照度值，並取其指數函數方程式： $y = 744.7e^{-15.706x}$ 即可，因其中 $R^2 = \mathbf{R^2 = 0.9882}$ 。因此我們保留此檢量趨勢。但是，在理論推究上，高濃度及低濃度的線形應該是不同的，所以我們後來又分別針對不同的高低濃度各作了一條檢量線，分別各得到指數函數，方程式表示如下：

$$\text{【低濃度}(0 \text{ M} \sim 0.05\text{M})\text{】} \Rightarrow y = 712.69e^{-12.809x} \quad \mathbf{R^2 = 0.9849}$$

$$\text{【高濃度}(0.06\text{M} \sim 0.1\text{M})\text{】} \Rightarrow y = 610.53e^{-13.577x} \quad \mathbf{R^2 = 0.9811}$$

⇒ 這最後得到的標準檢量線，均可作為參考測值。

⇒ 至於不同的色光的探討，我們也同樣的在反應 7min 時，一一的作出了檢量線(如 P. 14 結果八表列)，雖有不同的數值，但效果差異亦不大，均具有參考價值。

4. 由以上圖表及數據和討論結果顯示，雖然，此自製分光光度計所建立的檢量線，部分檢量線方程式之 R^2 值已逼近 0.99，但僅限用在 SO_2 溶於水中形成 H_2SO_3 液體時的間接定量上。所以，我們設想，若要直接測量空氣中的 SO_2 含量，是否可以採氣瓶(袋)或集氣筒採集可能含有高度 SO_2 之地區之空氣，使之溶於水，並以二鉻酸鉀溶液及自製分光光度計來做探討，是否也同樣能精確定量除了液體中所含之 SO_2 以外的氣體 SO_2 含量？因為沒有實際操作，但我們的構想是，能事先在採氣瓶中加入一定量的水，再抽取室外之空氣使之均勻搖晃，其中屬易溶於水的 SO_2 可形成 H_2SO_3 ，再精確定量其體積，並加入二鉻酸鉀操作，定時呈色，代入方程式即可計算空氣中 SO_2 的含量。

五、關於實際樣品檢測結果的探究：

1. 因為二氧化硫在酸性情況下才會產生漂白及殺菌功效，其二氧化硫含量須在 4,000 ppm 以上才具有防腐效果（參見文獻 3）。二氧化硫濃度過低時，則無法抑制微生物生長；而當二氧化硫濃度過高時，則果膠質之分解速度加快，致使組織軟化，且具有刺激性氣味。
2. 中華民國消費者文教基金會於八十七年九月出版之「消費者報導」報導金針乾製品之二氧化硫殘留問題，消基會檢測之十四件市售金針乾製品皆超過 500-ppm 標準（大部份檢測樣品在 10,000~20,000-ppm，最高含量達 30,000-ppm 以上）。檢測市售產品時發現金針乾製品及枸杞之二氧化硫殘留量分別為 5,000-ppm 及 7,500-ppm，皆超過 500-ppm 標準。
3. 由於金針乾製品須經復水浸泡處理後方能進行烹調處理，而在復水浸泡過程中其含水率及二氧化硫殘留量有極大之變化。金針乾製品在復水浸泡過程中，其吸水量隨浸泡溫度與時間增加而增加，而浸泡液之顏色逐漸變為黃色，顯示金針所含花青素類、黃色素類、胡蘿蔔素類等色素有溶出現象（參見文獻 3）。
4. 由於亞硫酸是一較不安定之化合物，所以食品中亞硫酸鹽之分析較其他添加物分析困難。目前分析食品中亞硫酸鹽殘留量檢測方法計有十數種之多，例如：試紙法、選擇性電極法、通氣蒸餾法（Rankine method）、氧化法（Modified Monier-Williams method）、亞硫酸氧化酵素法、直接碘滴定法（Direct titration method）、微量擴散法、蒸餾呈色法、直接比色法、自動注射分析法（Flow injection analysis）、離子交換層析法（IC）、高效能液相層析法（HPLC）、氣相層析法（GC-FPD）及微分脈動極譜法（Differential pulse polarographic method）等。（參見文獻 3）。
5. 在我們的分析檢測上，萃取竹筴或金針中亞硫酸時，會溶出樣品中本身所內含的顏色色素，其中還包括除了亞硫酸的其他還原性物質，因此在顏色的檢測及定量上必定產生極大的誤差，因為無法直接找出別人在樣品定量中的數值，因此無法直接與我們的測量值作比較。

六、應用價值

1. 整體使用器材及藥品僅需一千餘元，相較於一般分析實驗室中分光光度計的價格，便顯得便宜數百倍以上。拆解照度計受光部份，內部僅接一光敏電阻，若能直接使用光敏電阻，並轉換吸光與電阻值的關係，則能將整體費用降至百元以下的成本。
2. 藥品只需簡易標準品，與標準檢驗法所需繁複、貴重藥品比較（見文獻 1、2），已在一般人可接受範圍。
3. 一般定量，在我們控制的條件中，一般可使用我們所建立的指數方程式： $y = 744.7e^{-15.706x}$ 來表示，但是，我們於低濃度檢測時（當照度大於 400Lux 時），用低濃度的檢量線；於高濃度檢測時（當照度小於 300Lux 時），用高濃度的檢量線。

【低濃度(0 M~ 0.05M)】 $\Rightarrow y = 712.69e^{-12.809x} \quad R^2 = 0.9849$

【高濃度(0.06M~0.1M)】 $\Rightarrow y = 610.53e^{-13.577x} \quad R^2 = 0.9811$

例如：照度為 500Lux 時，用低濃度檢量線，濃度約為 0.0277M；照度為 250Lux 時，用高濃度檢量線，濃度約為 0.0659M。若用大濃度檢量線，則 500Lux 濃度約為 0.0254M；若是 250Lux 用低濃度檢量線，濃度約為 0.0695M。所以應用時，須以不同的檢量線去推求濃度。此兩者相較差異不大。

4. 設計之儀器及公式可用來檢測日常生活中含有 SO_2 之食用用品中 H_2SO_3 的含量，例如竹筴、金針等，以便於了解這些食品食用、使用是否對身體有害(見文獻 5)。

陸、資料及文獻來源

1. 行政院環境保護署環檢所，大氣中二氧化硫檢驗法—比色法，中華民國 83 年 3 月 9 日 (83) 環署檢字第 00540 號公告(NIEA A404.10A)。
2. 行政院環境保護署環檢所，空氣中二氧化硫自動檢驗方法—紫外光螢光法，中華民國 94 年 11 月 4 日環署檢字第 0940088984 號公告(NIEA A416.11C)。
3. 吳柏青、郭曉怡，(2001)，應用直接碘滴定法在金針乾製品二氧化硫殘留量快速檢測，宜蘭技術學報，國立宜蘭技術學院。
4. 氧化還原滴定法。資料取自：<http://134.208.10.81/cpedia/Content.asp?ID=45574>
5. 中時晚報，2000.05.30，殘留二氧化硫，可能引發氣喘，議員發布調查報告，呼籲學童自帶餐具。
6. 許榮宗 (94) 白光 LED 燈製作技術走勢，工業材料雜誌，220 期 (94 年 4 月) 資料取自：<http://www.materialsnet.com.tw>

評 語

031618 片甲不「硫」---二氧化硫的測定法

研究有創意，內容也相當豐富，應更深入探討二氧化硫濃度越高照度越低之原因。