

中華民國 第 49 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高中組 化學科

040203

催催自由基！捕基撲機！

學校名稱：國立花蓮高級中學

| | |
|-----------------------------------|--------------|
| 作者： 高二 程凱煜 高二 莊宇勛 高一 趙 玗 | 指導老師： 林于人 |
|-----------------------------------|--------------|

關鍵詞：自由基、自由基捕捉劑、催化劑

催催自由基！捕基撲嘍！

摘要

自由基是一個帶有不配對電子的化學單位，根據近代化學動力學的研究，自由基常為中間過渡產物，本研究利用氫氧自由基與其他化合物的反應以間接檢測氫氧自由基的存在。研究者由文獻資料分析，先選用二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO) 做為氫氧自由基捕捉劑，而 DMSO 可與氫氧自由基發生反應產生甲醛，並利用簡易檢驗醛類之方法間接推測自由基的濃度，以此檢測法測試光觸媒是否產生氫氧自由基。除了對 DMSO 的研究，本研究重新定義自由基捕捉劑，研究者藉氧化還原電位找出分解氫氧自由基的理想催化劑- Co^{2+} 、 Ag^+ ，並利用自由基分解所得之產物-氧氣，來定量自由基的存在量。

壹、 研究動機

研究者經常在廣告中聽到光觸媒的功用，其產生自由基能達到殺菌的功效，而在呼吸作用中，粒腺體也會產生自由基，但自由基在體內卻是有害的，會破壞體內的細胞使身體老化，所以研究者對自由基充滿興趣，可是自由基看不見也摸不著，查閱了許多文獻對於自由基的檢驗所作研究不深，研究者便著手進行檢驗自由基存在的方法，以及加速催化自由基的方法並定量比較。

貳、 研究目的

- 一、 探討檢驗自由基捕捉劑產物(甲醛)的最佳方法
- 二、 探討以自由基捕捉劑檢驗自由基(由光觸媒產生)的最適條件
- 三、 找出其他自由基捕捉劑用以定量自由基的濃度
- 四、 檢驗不同金屬離子催化自由基的能力
- 五、 探討自由基催化劑催化自由基(由雙氧水產生)的最適條件
- 六、 利用本研究之方法探討不同光源對過氧化氫產生氫氧自由基的影響
- 七、 製作出可重複利用之自由基催化劑

參、 實驗器材及藥品

器材：燒杯(250mL、100 mL、50 mL)、量筒(50mL、25mL、10mL)、玻璃棒、定量瓶(100mL、250mL)、刮杓、漏斗、試管、試管架、滴管、溫度計、秤量紙、滴定管、UV 燈管(253.7nm 10、15W)、捕蚊燈(370nm 10W)、日光燈(452nm、543nm、611nm 10W、15W)、燈座、加熱板、恆溫槽、攪拌磁石、抽氣過濾設備、滴定管、橡皮塞。

電子儀器：電子天平、pH 儀、日立 U2001 紫外/可見光光譜儀、電源供應器。

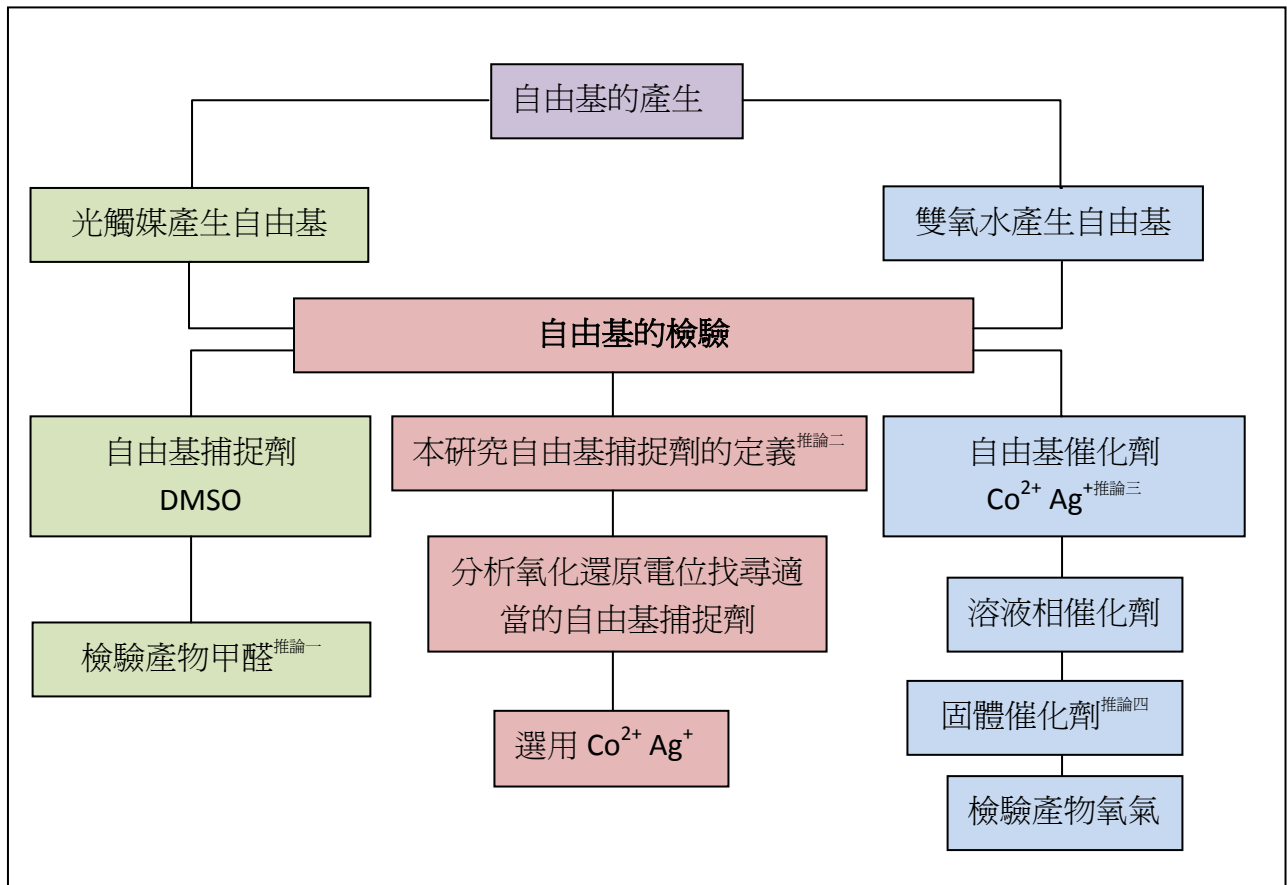
藥品：甲醛、二甲基亞砜(DMSO)、氫氧化鈉、硫酸銅、酒石酸鉀鈉、硝酸銀、硝酸亞鈷、二氧化鈦(平均粒徑 10nm)、薔薇苯胺、亞硫酸鈉、鹽酸、氨水、硫酸、過氧化氫水溶液(30%)、硫氰化鉀、硝酸鐵、丙酮。



圖(一)實驗器材

肆、 研究方法與過程

一、 研究大綱



推論一

自由基捕捉劑(DMSO)會與氫氧自由基反應，產生產物甲醛，以此方法可檢驗光觸媒產生的自由基，若產生的甲醛非常少，研究者便須要有能檢驗少量甲醛的方法，且必須敏感立即。

推論二

自由基捕捉劑與氫氧自由基的反應，必然為氧化還原反應，故能與氫氧自由基產生反應，不與自由基產生源(例：光觸媒)產生反應，且易於偵測其反應物，即可定義為自由基捕捉劑，所以研究者可以利用氧化還原電位找尋自由基捕捉劑。

推論三

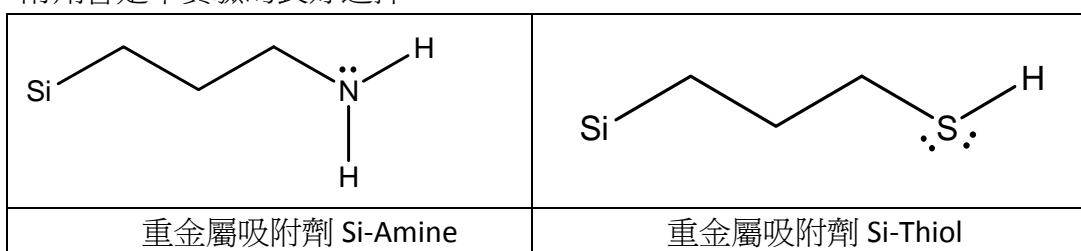
由於光觸媒產生自由基反應時間頗長，查詢光觸媒產生自由基的反應機構後，發現過氧化氫接收 UV 光也能產生自由基^{式(-1)}，研究者便決定使用過氧化氫做為自由基的產源，因此在找尋其他自由基捕捉劑時，必須找到還原電位介於過氧化氫及氫氧自由基之間的物質^{式(-2)~式(-3)}，經查詢後發現 Co^{2+} 、 Ag^+ 符合此條件且產生 Co^{3+} ^{式(-7)}、 Ag^{2+} ^{式(-9)}，而 Co^{3+} ^{式(-8)}、 Ag^{2+} ^{式(-10)}氧化力頗大能與水產生氧氣，而加總反應式發現 Co^{2+} 、 Ag^+ 不會出現在總反應式中^式

(-11)，研究者認為 Co^{2+} 、 Ag^+ 為催化自由基分解的催化劑^{式(-11)}(本研究簡稱為**自由基催化劑**)，因此只要檢驗氧氣的產生量便能檢驗自由基的產量。

| | | |
|--|-----------------------------------|--------|
| $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot \text{OH}$ | | 式(-1) |
| $\cdot \text{OH} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$ | $\varepsilon^\circ = 2.8$ | 式(-2) |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | $\varepsilon^\circ = 1.78$ | 式(-3) |
| $\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$ | $\varepsilon^\circ = 1.99$ | 式(-4) |
| $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$ | $\varepsilon^\circ = 1.95$ | 式(-5) |
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | $\varepsilon^\circ = 1.23$ | 式(-6) |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot \text{OH}$ | | 式(-1) |
| $\cdot \text{OH} + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{OH}^-$ | $\Delta \varepsilon^\circ = 0.85$ | 式(-7) |
| $4\text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Co}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ | $\Delta \varepsilon^\circ = 0.72$ | 式(-8) |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot \text{OH}$ | | 式(-1) |
| $\cdot \text{OH} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{OH}^-$ | $\Delta \varepsilon^\circ = 0.81$ | 式(-9) |
| $4\text{Ag}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag}^+ + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ | $\Delta \varepsilon^\circ = 0.76$ | 式(-10) |
| 總反應： $4 \cdot \text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | | 式(-11) |

推論四

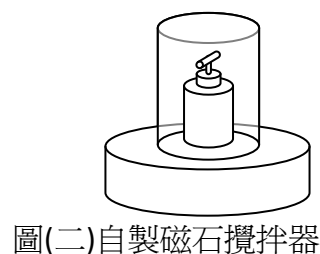
在實驗過程中，催化劑 Co^{2+} 及 Ag^+ 皆是溶液，因此在每次實驗後會連同未反應完的過氧化氫一起丟棄，十分地浪費，因此研究者便想製作出可重複使用之固體催化劑，要製作出固體催化劑必須將金屬離子固定於固體之上。研究者便想到利用重金屬吸附劑，重金屬吸附劑能鉗合金屬離子，推論重金屬吸附劑會是本實驗的良好選擇。



二、UV 燈反應裝置

(一) 自製磁石攪拌器

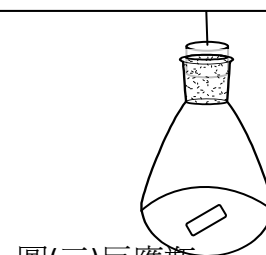
1. 取一馬達，並將磁石黏於馬達轉軸上，接上電線，置於燒杯中。
2. 將燒杯倒置於培養皿上，並以矽力康封口，防止馬達浸濕。



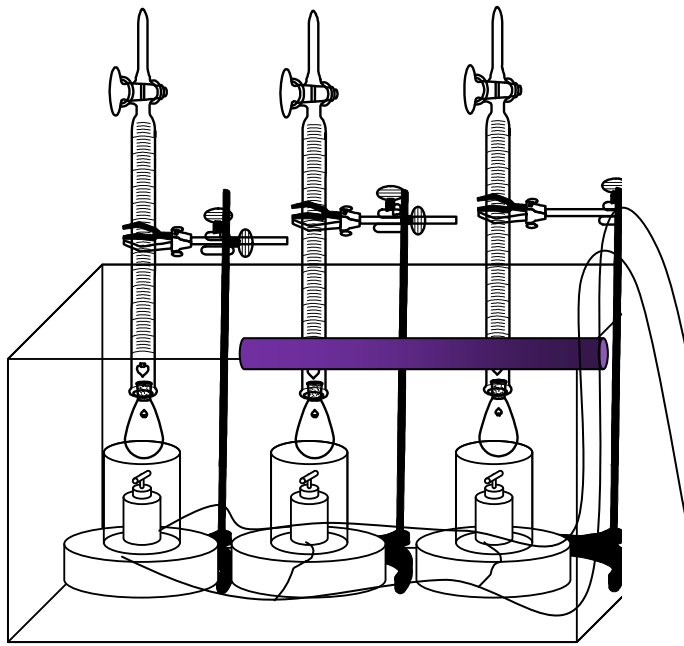
圖(二)自製磁石攪拌器

(二) 反應瓶製作

1. 將橡皮塞鑽孔，裝上針頭。
2. 將裝有針頭的橡皮塞，塞於茄形瓶上。

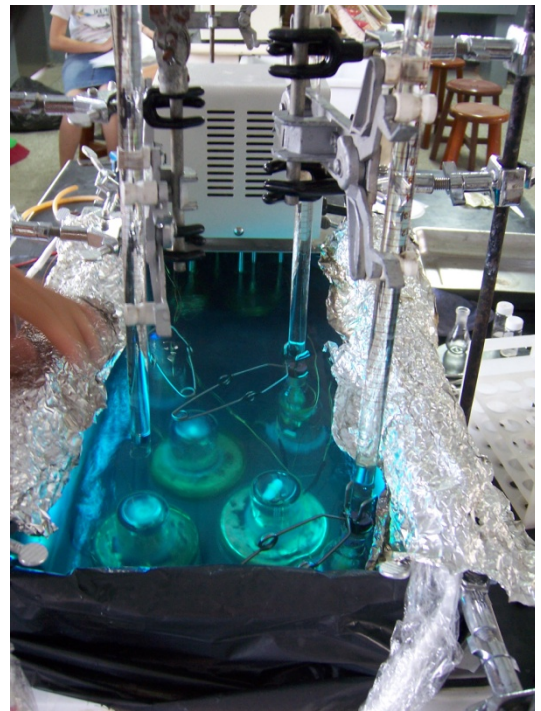


圖(三)反應瓶



圖(四)實驗裝置簡圖

圖(五)反應瓶及自製磁石攪拌器



圖(六)實驗裝置

圖(七)氣體收集裝置

三、研究方法

實驗(一)以各種試劑檢測微量甲醛

1. 依配方配製多倫、斐林、品紅亞硫酸試劑。
2. 以連續稀釋法配製甲醛(12.5、1.25、0.125、0.0125M)水溶液，並各取 5mL 加入試管中。
3. 取 5mL 多倫、斐林試劑及 5、2.5、1.25mL 品紅試劑加入步驟 2.之試管中，並加入 2.5、1.25mL 蒸餾水於最後兩支試管中使水溶液保持同樣體積。
4. 將加入斐林試劑之試管置於熱水中，待所有反應完成後，拍照並記錄。

實驗(二) 觀察不同濃度的 DMSO 捕捉自由基之呈色情形

1. 配製 DMSO(1M、3M、5M)水溶液，各取 50mL 加入 0.5g 二氧化鈦。
2. 置於 UV 燈反應裝置下，以磁石攪拌器持續攪拌，光照 4 與 24 小時。
3. 待光照時間畢後，取 10mL 水溶液抽氣過濾，濾去二氧化鈦粉末。
4. 將 5mL 步驟 3.之溶液置入試管中，各加入 1mL 品紅試劑，觀察並記錄顏色。

實驗(三)不同濃度的二氧化鈦產生自由基之呈色情形

1. 配製 DMSO(3M)水溶液，並各取 10mL 置於燒杯中。
2. 秤取 0.01g、0.05g、0.1g、0.2g 二氧化鈦粉末加入燒杯中。
3. 將步驟 2.各杯溶液加入磁石持續攪拌，並置於 UV 燈反應裝置下，光照 60 分鐘。
4. 待光照時間畢後，將抽氣過濾後的澄清溶液取 5mL 置於試管中並加入 1mL 品紅試劑。
5. 待呈色反應完後拍照並記錄。

實驗(四)檢驗金屬離子催化自由基的能力

1. 配製 1M 硝酸亞鈷、硝酸銀溶液。
2. 於錐形瓶各加入 10mL 過氧化氫水溶液。
3. 於錐形瓶分別加入 5mL 硝酸亞鈷、硝酸銀水溶液及蒸餾水。
4. 將三反應瓶放置 UV 燈裝置下，反應 60 分鐘。
5. 待反應完，記錄產生總氣體體積。

實驗(五)探討不同濃度 Co^{2+} 、 Ag^+ 催化自由基的能力

1. 利用連續稀釋法配製 2M、1M、0.5M、0.1M 硝酸亞鈷及硝酸銀溶液。
2. 取步驟 1.之各溶液 5mL 置於反應瓶中，加入 10mL 過氧化氫水溶液。
3. 置入一攪拌磁石放置 UV 燈裝置下。
4. 打開 UV 燈反應裝置電源，每五分鐘記錄一次水面刻度，共計 120 分鐘。

實驗(六)探討不同比例 Co^{2+} 、 Ag^+ 催化自由基的影響

1. 配製 1M 硝酸亞鈷及硝酸銀水溶液。
2. 取 1mL 硝酸亞鈷及 4mL 硝酸銀共 5mL 溶液於反應瓶中，並加入 10mL 過氧化氫，配製成 Co^{2+} 與 Ag^+ 的比例為 1：4 的反應溶液。
3. 重複步驟 2.配製鈷銀比為 2：3、3：2、4：1 的反應溶液。
4. 置入一攪拌磁石放置 UV 燈裝置下。
5. 打開 UV 燈反應裝置電源，每五分鐘記錄一次水面刻度，共計 120 分鐘。

實驗(七) 探討酸對自由基檢驗的影響

1. 配製 1M 硝酸亞鈷水溶液。
2. 取 5mL 硝酸亞鈷水溶液、10mL 過氧化氫水溶液於反應瓶中，分別加入 5mL 蒸餾水及 2M、1M、0.5M、0.1M 的硫酸。
3. 置入一攪拌磁石放置 UV 燈裝置下。
4. 打開 UV 燈反應裝置電源，每五分鐘記錄一次水面刻度，共計 120 分鐘。

實驗(八) 探討不同光源對自由基產生的影響

1. 配製 2M 硝酸亞鈷水溶液。
2. 取 5mL 硝酸亞鈷水溶液、10mL 過氧化氫水溶液於反應瓶中
3. 置於裝設不同燈管(UV 燈、捕蚊燈、日光燈)的反應裝置下，以磁石攪拌器持續攪拌。
4. 打開 UV 燈反應裝置電源，每五分鐘記錄一次水面刻度，共計 120 分鐘。

實驗(九-1)利用重金屬吸附劑(Si-Thiol)製作銀固體催化劑


1. 取 9mL 2M、0.2M 硝酸銀水溶液，並將 0.3g 重金屬吸附劑(Si-Thiol)加入其中。
2. 使混合液攪拌反應一小時，確保完全的反應。
3. 以服哈法(Volhard)檢測反應後溶液中離子含量
4. 處理吸附銀離子後的重金屬吸附劑。
 - (1) 將漏斗上的濾紙取下，並秤量一空茄形瓶重。
 - (2) 將濾紙置於茄形瓶中以丙酮沖下重金屬吸附劑，並放置一條濾紙幫助丙酮揮發。
5. 將吸附銀離子的重金屬吸附劑做同實驗(五)之氣體收集，並比較產量及速率。

實驗(九-2)利用重金屬吸附劑(Si-Amine)製作亞鈷固體催化劑

1. 取 9mL 2M、0.2M 硝酸亞鈷水溶液，並將 0.3g 重金屬吸附劑(Si-Amine)加入其中。
2. 使混合液攪拌反應一小時，確保完全的反應。
3. 以紫外/可見光光譜儀檢驗反應後溶液中亞鈷離子含量
 - (1) 製作硝酸亞鈷溶液檢量線公式，其檢量線如下：
$$\text{CONC}=0.196\text{ABS}-0.2$$
4. 吸附亞鈷離子後的重金屬吸附劑同實驗(九-1)步驟 5 處理。
5. 將吸附銀離子的重金屬吸附劑做同實驗(五)之氣體收集，並比較產量及速率。





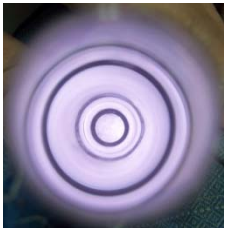







伍、 實驗結果

一、 以各種試劑檢測微量甲醛

| 表(一) 以各種試劑檢測微量甲醛 | | | | | | |
|------------------|------|---|---|---|--|---|
| 檢測方式 甲醛濃度 | | 5mL 品紅試劑 | 2.5mL 品紅試劑 | 1.25mL 品紅試劑 | 斐林試劑 | 多倫試劑 |
| 12.5M | 反應情形 | 馬上變色 | 馬上變色 | 馬上變色 | 冒出大量氣泡，產生氧化亞銅沉澱 | 管壁產生銀鏡，後逐漸沉澱 |
| | 照片 |  |  |  |  |  |
| 1.25M | 反應情形 | 馬上變色 | 馬上變色 | 馬上變色 | 逐漸產生氣泡，產生氧化亞銅沉澱 | 管壁漸產生銀鏡，後逐漸沉澱 |
| | 照片 |  |  |  |  |  |
| 0.125M | 反應情形 | 漸變色 | 漸變色 | 漸變色 | 產生少量氣泡，產生氧化亞銅沉澱 | 混濁，產生銀灰色沉澱 |
| | 照片 |  |  |  |  |  |
| 0.0125M | 反應情形 | 漸變色 | 漸變色 | 漸變色 | 未觀察到明顯反應 | 混濁，產生銀灰色沉澱 |
| | 照片 |  |  |  |  |  |













二、 觀察不同濃度的 DMSO 捕捉自由基之呈色情形

表(二) 觀察不同濃度的 DMSO 捕捉自由基之呈色情形

| | | 1M DMSO 水溶液 | 3M DMSO 水溶液 | 5M DMSO 水溶液 |
|-------|------|---|--|---|
| 4 小時 | 溶液外觀 |  |  |  |
| | 顏色 |  |  |  |
| 24 小時 | 溶液外觀 |  |  |  |
| | 顏色 |  |  |  |

三、 不同濃度的二氧化鈦產生自由基之呈色情形

表(三) 不同濃度的二氧化鈦產生自由基之呈色情形

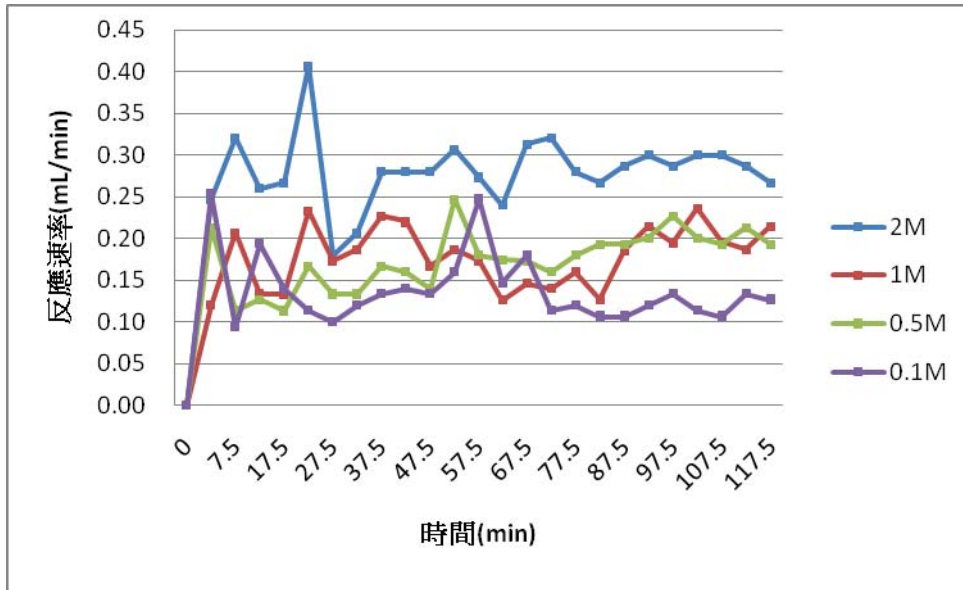
| 二氧化鈦濃度 (g/mL) | | 0.001 | 0.005 | 0.01 | 0.02 |
|---------------|---------------|---|---|--|---|
| 反應前 | 溶液外觀 |  |  |  |  |
| | | 懸浮液，白色混濁，略透明 | 懸浮液，白色混濁 | 懸浮液，白色混濁，底部有沉澱 | 懸浮液，白色混濁，底部有沉澱 |
| 反應後 | 溶液外觀 (除去二氧化鈦) |  |  |  |  |
| | 顏色 |  |  |  |  |

四、 檢驗金屬離子催化自由基的能力

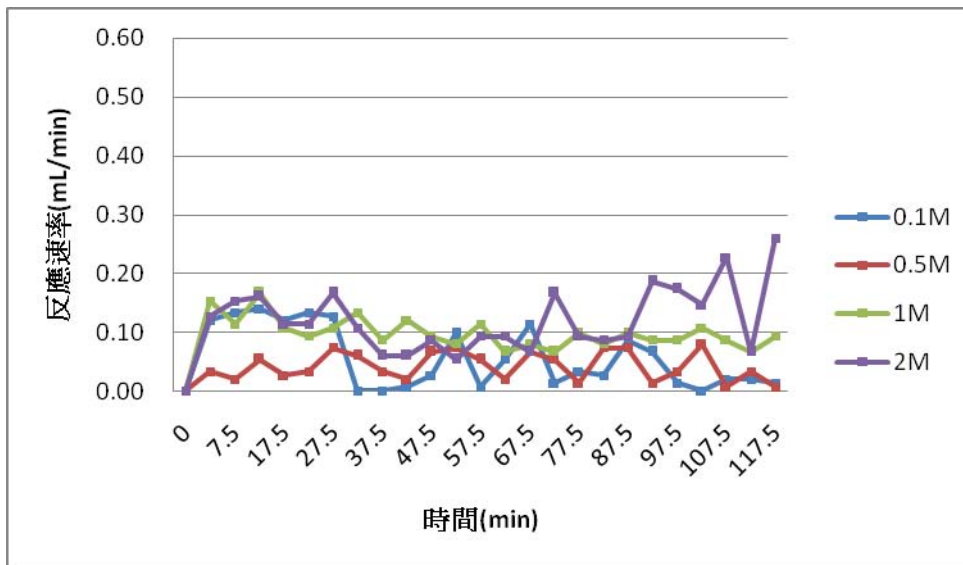
表(四) 檢驗金屬離子催化自由基的能力

| | 無金屬離子 | 無金屬離子 | Co ²⁺ | Co ²⁺ | Ag ⁺ | Ag ⁺ |
|------|-------|-------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| 光照情形 | 無光照 | UV 燈 | 無光照 | UV 燈 | 無光照 | UV 燈 |
| 初刻度 | 50 | 50 | 50 | 50 | 47.6 | 50 |
| 末刻度 | 50 | 50 | 49.5 | 36.5 | 47.5 | 38.1 |

五、 探討不同濃度 Co^{2+} 、 Ag^+ 催化自由基的能力



圖(八-1) 不同濃度硝酸亞鈷反應速率圖



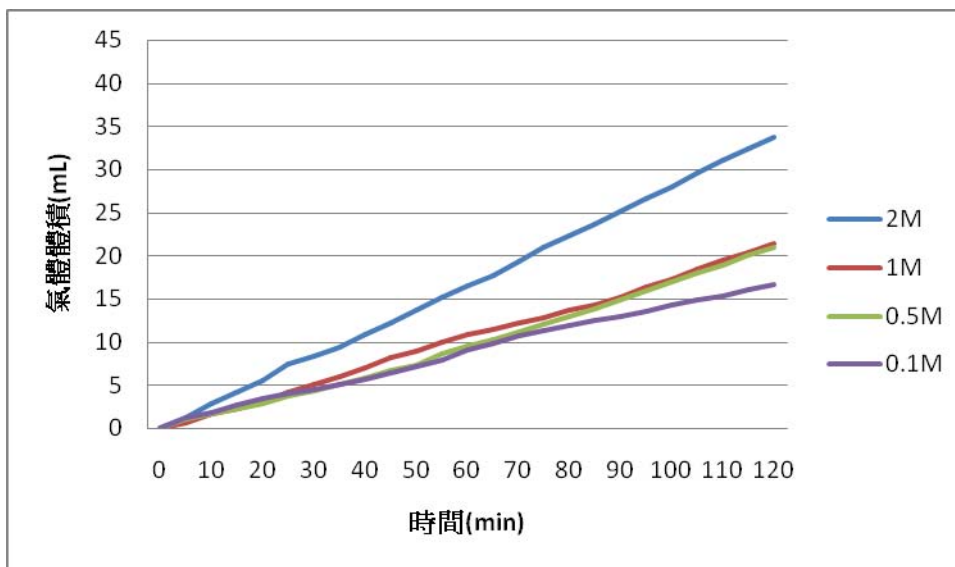
圖(八-2) 不同濃度硝酸銀反應速率圖

觀察各濃度下反應速率可見到有低高的落差，有類似周期性的變化。而濃度越高速率有越快的趨勢。

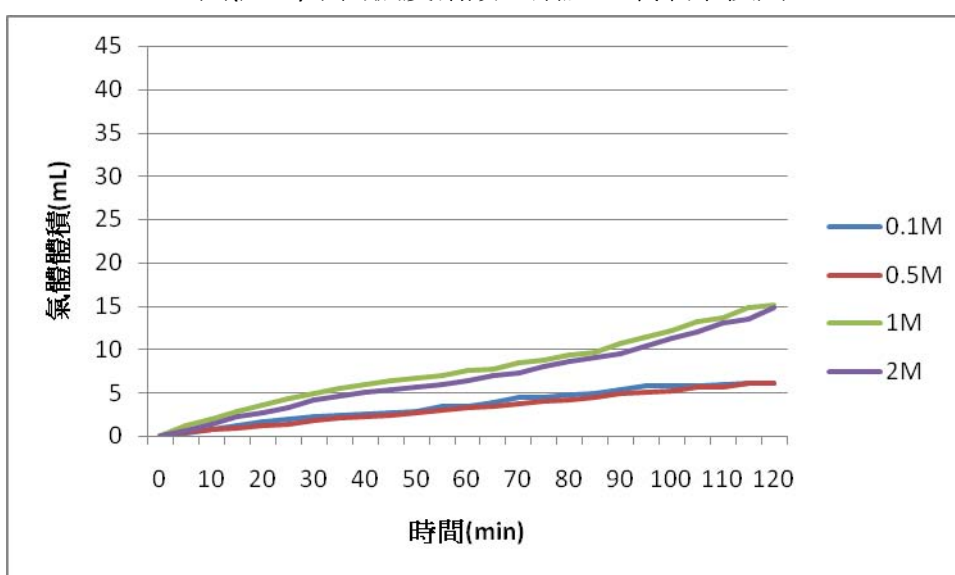
Co^{2+} 平均速率：2M>1M>0.5M>0.1M

Ag^+ 平均速率：1M > 2M > 0.1M > 0.5M

| Co^{2+} 濃度 | 0.1M | 0.5M | 1M | 2M |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| 平均速率(mL/min) | 0.144 | 0.180 | 0.184 | 0.286 |
| Ag^+ 濃度 | 0.1M | 0.5M | 1M | 2M |
| 平均速率(mL/min) | 0.053 | 0.053 | 0.130 | 0.127 |



圖(八-3)不同濃度硝酸亞鈷產生氧氣累積圖



圖(八-4)不同濃度硝酸銀產生氧氣累積圖

觀察氣體累積圖，可見到濃度越高的金屬離子產生的氧氣有越多的趨勢。

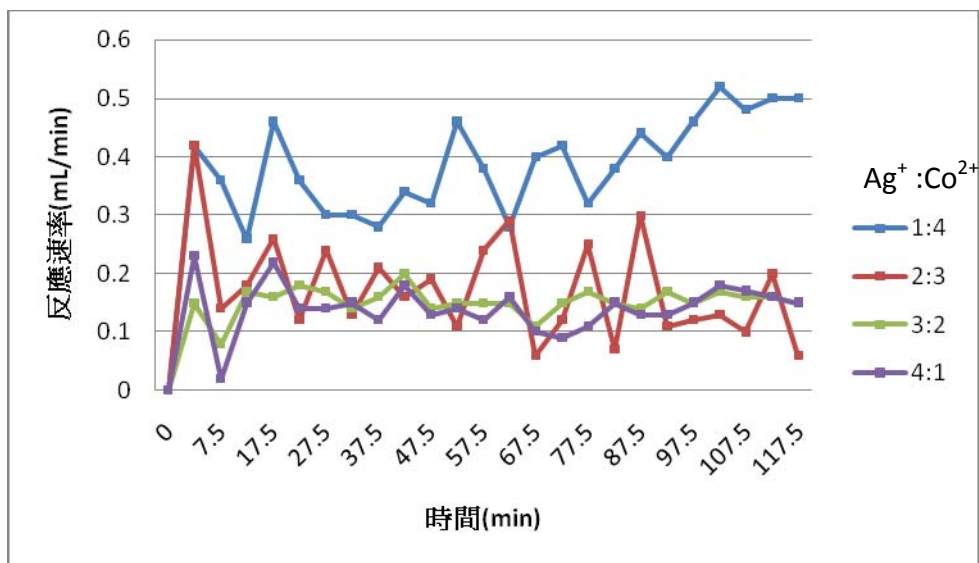
Co²⁺累積氧氣：2M>1M>0.5M>0.1M

Ag⁺累積氧氣：1M>2M>0.1M>0.5M

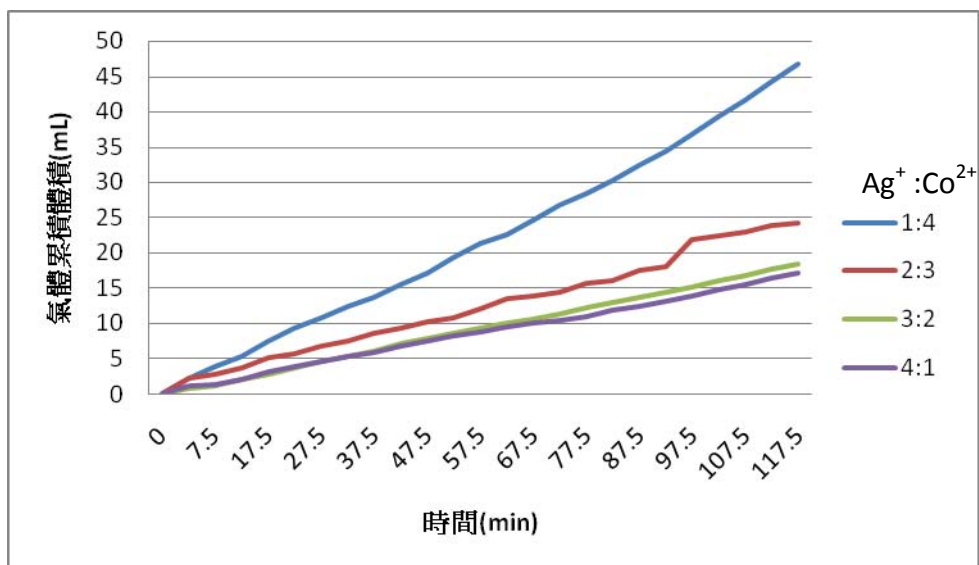
| Co ²⁺ 濃度 | 0.1M | 0.5M | 1M | 2M |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| 累積氧氣總體積(mL) | 17.22 | 21.58 | 22.04 | 34.31 |
| Ag ⁺ 濃度 | 0.1M | 0.5M | 1M | 2M |
| 累積氧氣總體積(mL) | 6.40 | 6.34 | 15.66 | 15.29 |

| Co ²⁺ 濃度 | 0.1M | 0.5M | 1M | 2M |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| 自由基含量(mmol) | 0.700 | 0.877 | 0.895 | 1.394 |
| Ag ⁺ 濃度 | 0.1M | 0.5M | 1M | 2M |
| 自由基含量(mmol) | 0.260 | 0.258 | 0.636 | 0.621 |

六、 探討不同比例 Co^{2+} 、 Ag^+ 催化自由基的影響



圖(九-1)不同比例混合鈷銀反應速率

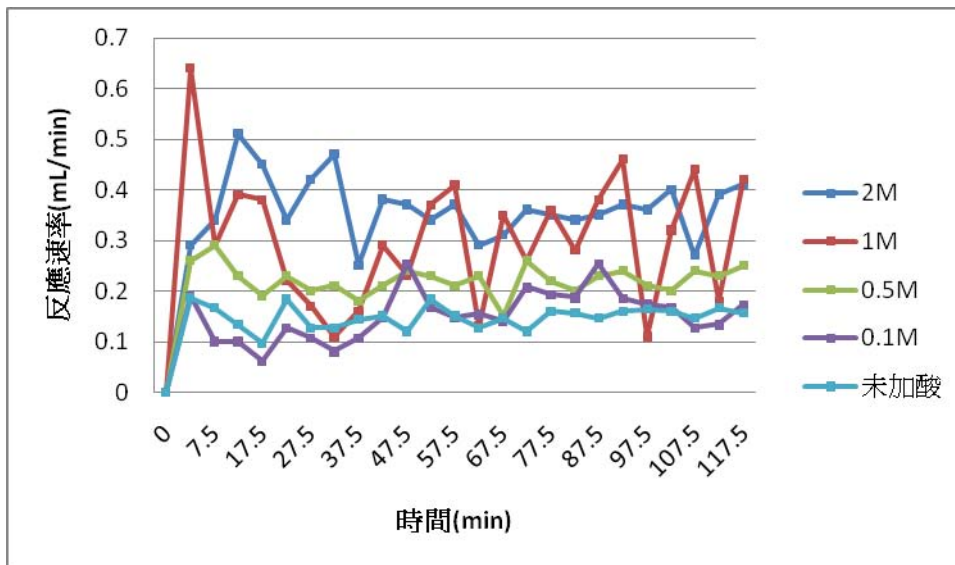


圖(九-2)不同比例混合鈷銀反應速率

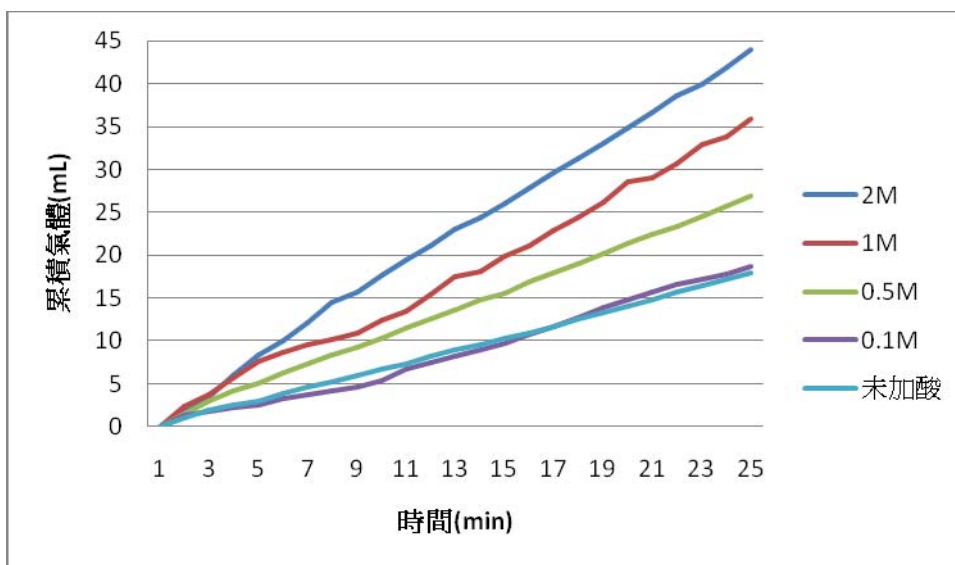
觀察圖(九-2)可見到 Co^{2+} 所佔比例越多所產生的氣體越多，比例降低時產生的氣體越少，速率同樣也有類似週期性的變化。

| 表(六) 不同比例混合鈷銀 | | | | | |
|---------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 反應 | $\text{Ag}^+ : \text{Co}^{2+}$ | 1:4 | 2:3 | 3:2 | 4:1 |
| 速率 | 平均速率(mL/min) | 0.374 | 0.198 | 0.151 | 0.141 |
| 累積 | $\text{Ag}^+ : \text{Co}^{2+}$ | 1:4 | 2:3 | 3:2 | 4:1 |
| 氣體 | 累積氧氣總體積(mL) | 46.85 | 24.77 | 18.98 | 17.66 |

七、 探討酸對自由基檢驗的影響



圖(十-1) 不同濃度酸對硝酸亞鈷反應速率圖

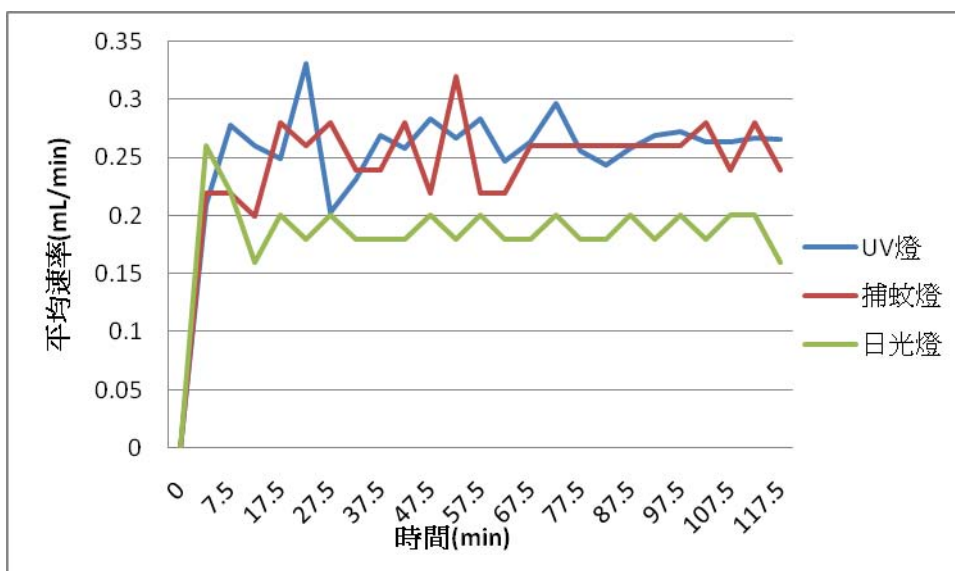


圖(十-2) 不同濃度酸對硝酸亞鈷產生氧氣累積圖

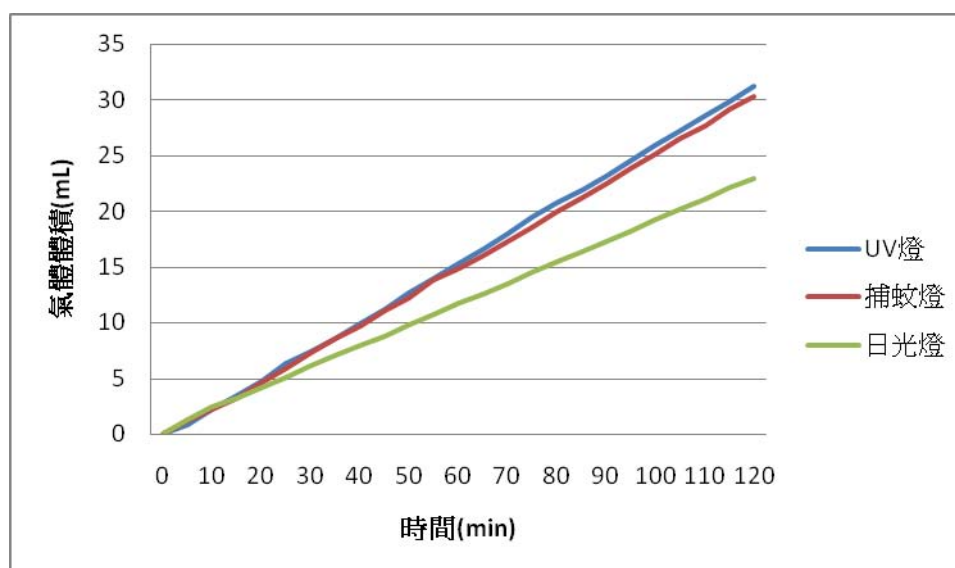
累積氧氣： 2M H₂SO₄>1M H₂SO₄>0.5M H₂SO₄> 0.1M H₂SO₄>未加酸

| 反應速率 | 濃度(M) | 未加酸 | 硫酸濃度 | | | |
|------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 2M | 1M | 0.5M | 0.1M |
| | 平均速率(mL/min) | 0.155 | 0.369 | 0.303 | 0.230 | 0.161 |
| 累積氣體 | 濃度(M) | 未加酸 | 硫酸濃度 | | | |
| | | | 2M | 1M | 0.5M | 0.1M |
| | 累積氧氣總體積(mL) | 18.58 | 44.26 | 36.38 | 27.58 | 19.32 |

八、 探討不同光源對自由基產生的影響



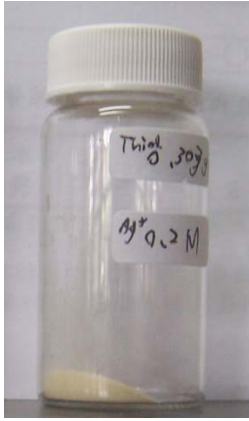

圖(十一-1) 探討不同光源對自由基產生的影響-反應速率圖

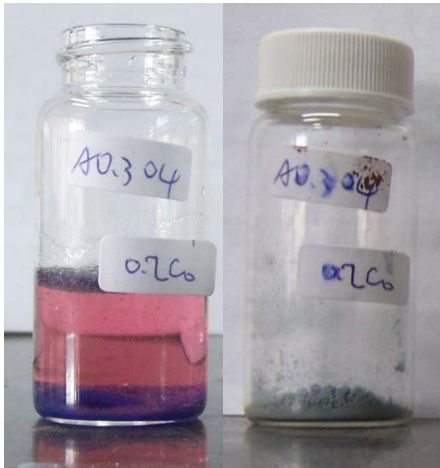



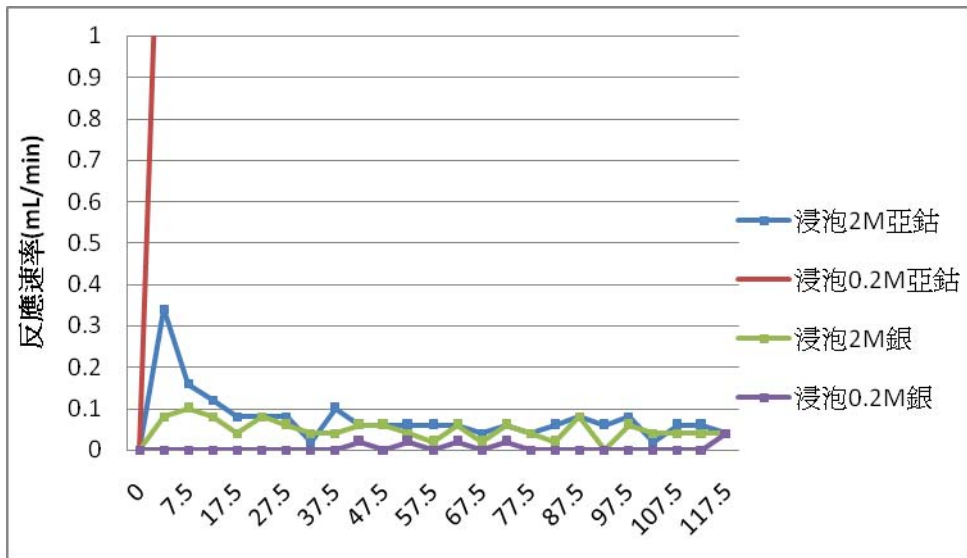
圖(十一-2) 探討不同光源對自由基產生的影響-產生氧氣累積圖

| 光源 | UV 光 | 捕蚊燈 | 日光燈 |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| 平均速率(mL/min) | 0.254 | 0.247 | 0.188 |
| 累積氧氣總體積(mL) | 31.79 | 30.89 | 23.52 |
| 兩小時內產生 自由基含量(mmol) | 1.291 | 1.255 | 0.955 |

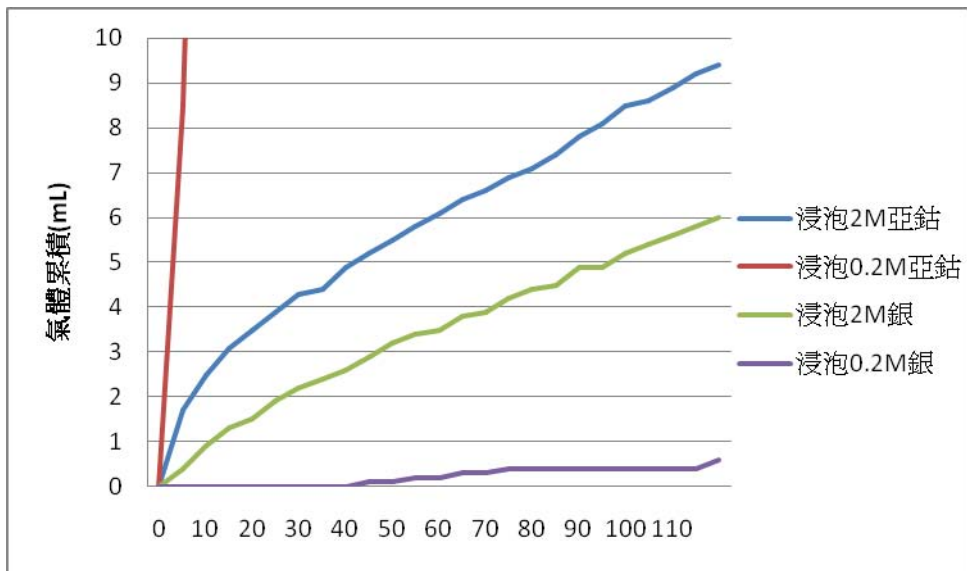
九、 利用重金屬吸附劑製作固體催化劑

| 表(九-1)利用重金屬吸附劑(Si-Thiol)製作銀固體催化劑 | | | |
|----------------------------------|--------------|---|---|
| 浸泡溶液濃度 | | 0.2M 硝酸銀 | 2M 硝酸銀 |
| 重金屬吸附劑重 | | 0.303g | 0.309g |
| 吸附銀離子莫耳數 | | 0.45mmol | 0.41mmol |
| 氣體 收集 情形 | 剛加入固體反應情形 | 無明顯反應 | 無明顯反應 |
| | 平均速率(mL/min) | 0.005 | 0.050 |
| | 累積氧氣總體積(mL) | 0.63 | 6.27 |
| 圖片 | 反應後 (乾燥後) |  |  |

| 表(九-2)利用重金屬吸附劑(Si-Amine)製作銀固體催化劑 | | | |
|----------------------------------|---|--|----------------|
| 浸泡溶液濃度 | | 0.2M 硝酸亞鈷 | 2M 硝酸亞鈷 |
| 重金屬吸附劑重 | | 0.304g | 0.302g |
| 吸附亞鈷離子莫耳數 | | 1.8mmol | 5.12mmol |
| 氣體 收集 情形 | 剛加入固體反應情形 | 反應劇烈，產生大量氣體，瞬間放出大量的熱。 | 產生些微反應，反應時間不長。 |
| | 平均速率(mL/min) | 4.761 | 0.078 |
| | 累積氧氣總體積(mL) | 595.2 | 9.78 |
| 圖片 |  |  | |
| | 反應中 | 反應後 (乾燥後) | 反應中 |



圖(十二-1)測試自製固體催化劑反應速率圖



圖(十二-2)測試自製固體催化劑產生氣體累積圖

※浸泡 0.2M 亞鈷之數據相較於其他組數據，速率極快且產生的氣體總量較多，所以無法與其他線條於同一張圖中呈現。

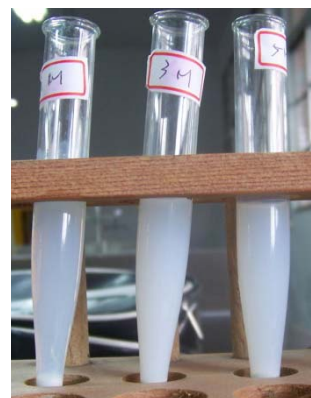
陸、 討論

一、 以各種試劑檢測微量甲醛

- (一) 由於文獻上對檢驗甲醛的敏感程度並未做深入比較，所以研究者測試文獻上各種檢驗甲醛的方法之後，結果發現在直接觀察的檢驗法中，以品紅試劑測量甲醛的靈敏度最佳，少量(1mL 試劑/5mL 溶液)便能使溶液產生明顯的紫色。
- (二) 多倫與斐林試劑為高中普遍檢驗醛基的方法。根據實驗結果，研究者發現斐林試劑的敏感度最差，此反應為氧化還原反應，反應需較長時間且低濃度甲醛不足以使平衡向產物方向，且溶液中的銅離子顏色干擾頗大，不易觀察。
- (三) 多倫試劑敏感度居中，低濃度甲醛無法產生銀鏡，溶液中產生混濁沉澱，觀察不易。

二、 觀察不同濃度的 DMSO 捕捉自由基之呈色情形

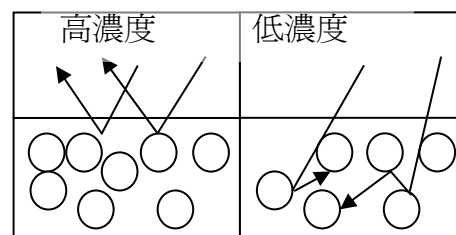
- (一) 研究者以三種濃度(1M、3M、5M)的 DMSO 作自由基捕捉劑，在光照 24 小時後 3M 及 5M 所顯現的顏色與 1M 差異甚大，推測與二氧化鈦在溶液中分布情形有關，濃度越高的 DMSO 水溶液黏滯度越大，易使二氧化鈦均勻懸浮，高濃度 DMSO 與二氧化鈦的接觸機會較大，越容易捕捉到氫氧自由基。
- (二) 3M 及 5M 的差異不大，推測原因在於水的濃度，水為產生氫氧自由基的反應物，DMSO 濃度越高相對讓水的濃度降低，會使氫氧自由基的產量下降，所以 5M 顏色比 3M 略淺。



(圖十三) TiO₂ 沉澱情形

三、 不同濃度的二氧化鈦產生自由基之呈色情形

以 UV 燈光照 60 分鐘下，以二氧化鈦濃度 0.01 g/mL 時產生之自由基最多，由此可見二氧化鈦濃度越高，自由基產量就越高的趨勢，但研究者推測過高濃度 (0.02 g/mL) 的二氧化鈦溶液中的二氧化鈦粒子會互相阻擋光源，減少光線在粒子間的反射，造成遮蔽效應，使其與 UV 光接觸面積減少，而降低自由基的產量。



(圖十四) 二氧化鈦遮蔽效應示意圖

四、 以自由基捕捉劑(DMSO)檢驗氫氧自由基-總結

研究者在做此部份的研究，本希望能確實定量出自由基的含量，但研究者發現在 DMSO 與氫氧自由基的反應中，甲醛只是一中間產物，也就是說甲醛很有可能再進一步被氫氧自由基氧化成甲酸甚至是二氧化碳，因此以自由基捕捉劑檢驗法來定量氫氧自由基是有疑慮的。

| 表(十)以自由基捕捉劑(DMSO)檢驗氫氧自由基優缺點 | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 優點 | 缺點 |
| 1.以顏色判斷自由基的存在 | 1.DMSO 與產物同相不易分離且有互相反應的疑慮 |
| 2. 以品紅試劑檢驗的顯色反應快速 | 2.無法確實定量，僅能判斷有無自由基 |
| 3. 方便毋須用到高科技的儀器 | 3.不準確-甲醛易與自由基反應 |
| | 4.要先除去二氧化鈦微粒才能檢驗 |

五、 檢驗金屬離子催化自由基的能力

- (一) 由推論三可找出 Co^{2+} 、 Ag^+ 做為氫氧自由基捕捉劑，研究者發現 Co^{2+} 、 Ag^+ 會參與其中反應，不出現在總反應中，所以 Co^{2+} 、 Ag^+ 是自由基的催化劑，研究者利用量測單位時間產生氧氣的體積即能得知自由基產生的速率。
- (二) 根據表(四)，發現不加入金屬離子(Co^{2+} 、 Ag^+)的過氧化氫水溶液，以 UV 光照射不會產生氧氣，所以研究者所加入的金屬離子(Co^{2+} 、 Ag^+)確實有扮演催化自由基分解的角色，一旦有自由基的產生，便能馬上分解，而加了金屬離子(Co^{2+} 、 Ag^+)的過氧化氫水溶液不照射 UV 光也不會產生氧氣，表示並無自由基的產生⁽⁺⁻⁾，反應不會進行。

六、 探討不同濃度 Co^{2+} 、 Ag^+ 催化自由基的能力

- (一) 由實驗結果可發現濃度越高的金屬離子(Co^{2+} 、 Ag^+)，產生的氧氣越多，而 Co^{2+} 的催化能力又比 Ag^+ 強。推測原因為 Ag^+ 會產生額外的反應，將過氧化氫加入濃度較高(2M、1M)的硝酸銀溶液中可見到有沉澱的出現。
- (二) 根據圖(十五)研究者拍照證明 Co^{3+} 出現在溶液中，為反應中間產物。

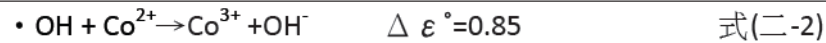


圖(十五)照射 UV 光後，錐形瓶中 Co^{2+} 酒石酸錯合物逐漸變成 Co^{3+} 酒石酸錯合物。

- (三) 觀察圖(八-1)、圖(八-2)，可見到速率浮動的幅度有差異，實際計算其變異係數⁽⁺⁻⁾，發現隨著濃度的上升，變異係數有隨之變小的趨勢，推論原因為當濃度

高時 Q 值的變化不大，因此電位浮動小，停留在 Co^{3+} 、 Ag^{2+} 的時間短。

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{式(二-1)}$$



$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{OH}^-]}{[\text{Co}^{2+}][\bullet \text{OH}]}$$

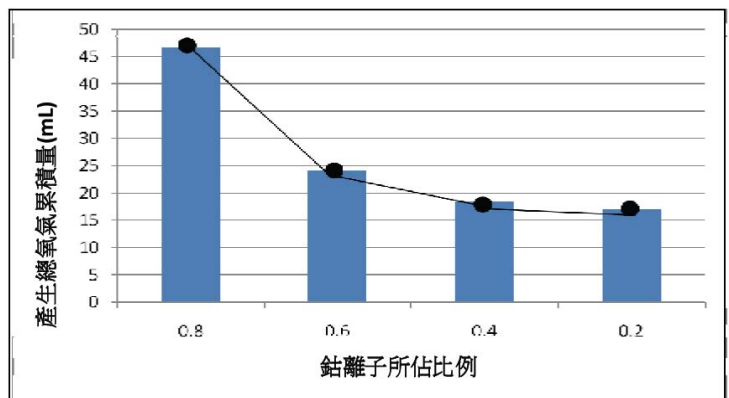


$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]^4 [\text{H}^+]^4 [\text{O}_2]}{[\text{Co}^{3+}]^4}$$

| Co^{2+} | 0.1M | 0.5M | 1M | 2M |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| 變異係數(%) | 29.86 | 19.17 | 19.80 | 14.89 |
| Ag^+ | 0.1M | 0.5M | 1M | 2M |
| 變異係數(%) | 65.60 | 48.80 | 42.56 | 43.06 |

七、探討不同比例 Co^{2+} 、 Ag^+ 催化自由基的影響

(一) 在高比例亞鈷離子中產生氧氣量較多，比例越低產生的氧氣量越少，因為鈷離子的催化能力優於銀離子，但亞鈷離子催化所產生氧氣總量並非隨著亞鈷離子濃度下降而等比下降，可見得銀離子也有幫助催化的效果。



圖(十六)產生氧氣與亞鈷離子所佔比例關係圖

(二) 實際計算各混合濃度的變異係數^{表(十二)}時，發現若將 Co^{2+} 、 Ag^+ 混合時能降低變異係數，由於 Co^{2+} 、 Ag^+ 在水中能由不同路徑進行催化自由基的反應，當一離子催化反應速率較慢時，可由另一離子進行催化反應，因而減少了反應速率的周期變化。

| $\text{Ag}^+ : \text{Co}^{2+}$ | 1 : 4 | 2 : 3 | 3 : 2 | 4 : 1 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 變異係數(%) | 18.11 | 69.56 | 14.80 | 28.99 |

對自由基檢驗的影響

(一) 硝酸亞鈷、硝酸銀水溶液本身呈弱酸性(1M 硝酸亞鈷 pH=5.5，表示 Co^{2+} 會在水溶液中水解產生 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，而放出 H^+ 導致水溶液呈弱酸性，因此當酸性增加時能減少水中氫氧化物的含量使有效催化劑的量增加。

(二) 過氧化氫水在鹼性溶液中不安定易自身氧化還原產生氧氣，且 Co^{2+} 、 Ag^+ 在鹼性環境中易產生氫氧化物的沉澱，研究者便不以鹼性環境作為本實驗操作變因，

而過氧化氫在酸性環境中甚為安定，因此研究者便探討酸對自由基產生速率的影響。

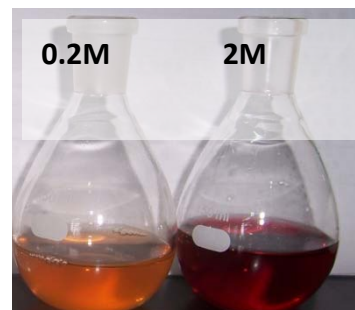
(三)可觀察結果當酸性越高所收集的氣體越多，表示在酸性條件下能使自由基的生成量變多。

九、 探討不同光源對自由基產生的影響

本實驗選用三種日常生活中易於取得的燈管。由結果可得知照射 UV 燈產生的自由基較多，推測此反應所需的光波長可能在 253.7nm(紫外光區)左右。但照射捕蚊燈及日光燈也會產生氣體，代表不同於 UV 燈的光波長也有催化過氧化氫產生由基的能力，而越接近 UV 光波長的光源效果愈好。

十、 利用重金屬吸附劑製作固體催化劑

(一)在固體催化劑的製作中，以 Si-Amine 吸附與亞鈷離子。可以見到亞鈷的固體催化劑在溶液濃度高及低時吸附的亞鈷離子的量有顯著差異，在吸附後的殘留溶液可以見到在 0.2M 亞鈷溶液中呈現黃色，實際使用光譜掃描的結果在 444.5nm 出現吸收峰，並未在 491.5nm(亞鈷離子吸收峰)出現，表示溶液中幾近所有的亞鈷離子都被吸附了，也就是說 Si-Amine 仍可再吸收多一些的亞鈷離子。



圖(十七)經吸附後所殘留溶液

(二)固體催化劑的實際測試

1. 將自製的固體催化劑加入雙氧水時(未照射 UV 光)，浸泡 0.2M 亞鈷溶液的催化劑反應十分劇烈，浸泡 0.2M 亞鈷溶液，由於重金屬吸附劑較多，亞鈷離子完全的被鉗合住，可能會使鈷離子產生不同的氧化還原反應。在浸泡 2M 亞鈷溶液的催化劑反應則較不明顯，可能是鉗合於亞鈷離子上的重金屬吸附劑較少的緣故。
2. 銀的固體催化劑則無發現如亞鈷的固體催化劑的劇烈反應，可能為銀的配位數不同的關係，實驗結果發現銀的固體催化劑也有分解自由基的功能，但不比銀溶液催化劑來的佳，可能是實際銀的固體催化劑莫耳數的差異，未來希望能製出與銀溶液催化劑同等效果之固體催化劑。
3. 研究者也認為固體催化劑可能直接分解過氧化氫產生氧氣，故研究者比較照射 UV 光及未照 UV 光所產生的總氣體產生量，以照射 UV 光產生的氣體較多，表示固體催化劑有催化自由基的能力。

柒、 結論

- 一、品紅、多倫、斐林試劑皆能檢驗甲醛的有無，以品紅試劑檢驗甲醛濃度為佳，且較為敏感，所以 DMSO 搭配品紅試劑是最佳的自由基捕捉劑檢驗法。
- 二、DMSO 水溶液濃度越高捕捉自由基的效能越好，但 DMSO 濃度太高，造成水的濃度降低，會使自由基的產量減少，因此以 3M DMSO 水溶液作為自由基捕捉劑為佳。
- 三、二氧化鈦濃度越高與水的表面積接觸大產生的自由基較多，但過高濃度則會產生遮蔽效應，阻擋 UV 光，因此以 0.01 g/mL 為佳。
- 四、 Co^{2+} 、 Ag^+ 皆可當自由基催化劑，濃度越高催化效果越好，速率越穩定。以 2M Co^{2+} 的效果為最佳。
- 五、將 Co^{2+} 、 Ag^+ 混合後其催化自由基的速率較單一金屬離子穩定，催化效果好。
- 六、 Co^{2+} 在越強的酸性條件下產生的自由基越多。
- 七、過氧化氫照射 UV 光產生的自由基最多，捕蚊燈及日光燈也有使過氧化氫產生自由基的能力。
- 八、可利用 Si-Amine 和 Si-Thiol 製出亞鈷和銀的固體自由基催化劑，並且可重複使用，減少催化劑用量，但浸泡 0.2M 亞鈷溶液的 Si-Amine 會有分解過氧化氫的疑慮。

捌、 參考資料及其他

- 一、鄭佳倩(2003)。以自由基捕捉/螢光法量測光催化反應中氫氧自由基之生成，國立高雄第一科技大學碩士論文。
- 二、假酒中甲醇之檢驗。國立清華大學高中理化實驗教材。國立清華大學化學系。
- 三、黃鼎傑、葉宇豪、林佳良。毒衣無惡！？—衣物中含微量甲醛的檢測。中華民國第四十六屆中小學科學展覽會作品說明書。
- 四、周鈺翔、李振豪(2007)。分子篩與過氧化氫感測器。台灣二〇〇七國際科學展覽會作品說明書。
- 五、宮慶雲(2006)。綠色陶土分子篩—汙染大剋星。第六屆旺宏旺宏科學獎成果報告書。
- 六、陳秋炳等(2007)，高中基礎化學(全)，台南市，翰林出版事業股份有限公司，170 頁。
- 七、Steven S. Zumdahl，化學課程教學編輯委員會譯，化學，台北縣，新文京開發出版股份有限公司。
- 八、Douglas A. Skoog 等著，方嘉德譯，基礎分析化學(上)(下)，台中市，滄海發行。
- 九、INTRODUCTION TO HYDROGEN PEROXIDE，<http://www.h2o2.com/intro/faq.html#4>
- 十、日光燈的物理
<http://www.phy.ntnu.edu.tw/class/demolab/everydayPhysics/lamp.html>

【評語】 040203

自由基的活性很強，作品中所提出產生的方法及捕捉的方法，却有待更詳盡的設計。