

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

第三名

040204

尿布變黃金--PAA 螯合離子及製備奈米銀

學校名稱：國立嘉義高級中學

作者： 高二 官彥廷 高二 周盈安 高二 李嘉祐	指導老師： 鄭榮泉 鄒浣鑫
-----------------------------------	---------------------

關鍵詞：聚丙烯酸(PAA)、重金屬離子、奈米銀粒

摘要

聚丙烯酸(PAA)是尿布中吸水成份，若被隨地丟棄勢必對環境造成污染。分析其結構，由於存在對重金屬離子具螯合作用的羧基，因此，可用於捕捉重金屬離子，作為偵測污水離子的利器。另外，若將螯合的銀離子以化學還原法製成奈米銀，將可應用於抗菌。本研究結果有：

(1)PAA 對 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag 等離子具有明顯螯合效果。

(2)螯合反應： $PAA + M^{n+} \rightleftharpoons [PAA-M]^{n-x} + xH^+$ ，其可利用濃鹽酸使其再生。

(3)螯合能力以 Fe^{3+} 最強， Zn^{2+} (Mn^{2+}) 較弱。

(4)螯合離子的最小極限為 10^{-3} (M)，我們採樣的廢水有重金屬污染，推測濃度大於 10^{-3} (M)。

(5)成功將螯合的 Ag^+ 製成奈米銀，為金黃色，屬於球形銀，甲醛濃度愈高，奈米粒徑愈小。

(6)奈米銀與銀離子在抗菌上的確有明顯效果，平均粒徑小，抗菌效果越強。

壹、研究動機

在物資與能源逐漸缺乏的年代，有效利用資源成為重要的課題。尿布裡的主要成份是聚丙烯酸(PAA)，它是一種吸水高分子，擁有極強的吸水能力。目前聚丙烯酸(PAA)每年產量約九億公斤，這麼巨量且穩定的物質若被隨地丟棄勢必對環境造成嚴重污染。根據從聚丙烯酸(PAA)的結構分析，其含有的親水基—COOH(羧基)對金屬離子具有螯合作用，因此，我們試想利用聚丙烯酸(PAA)的此種結構特性來捕捉水中重金屬離子，以作為偵測污水離子濃度的利器，甚至進一步將螯合的重金屬離子利用化學還原方法還原成金屬粒子(銀、銅)，應用在抗菌上，此將兼具有環保與實用價值。或許將來大家都要回收尿布變成貴重黃金。

貳、研究目的

- 一、探討 PAA 對各種金屬離子的吸附現象
- 二、透過 PAA 吸附各種錯離子的現象來探討吸附原理
- 三、探討 PAA 對各種重金屬離子螯合能力的比較及其再生的可能性
- 四、探討 PAA 對各種重金屬離子的最小吸附極限
- 五、應用 PAA 螯合重金屬離子之特性來偵測縣市內各排放廢水的污染情形
- 六、應用化學還原法將 PAA 螯合的銀離子製成奈米銀
- 七、探討製得的奈米銀在抗菌上的效果及抑菌環的大小
- 八、實際利用尿布製成奈米銀之全紀錄

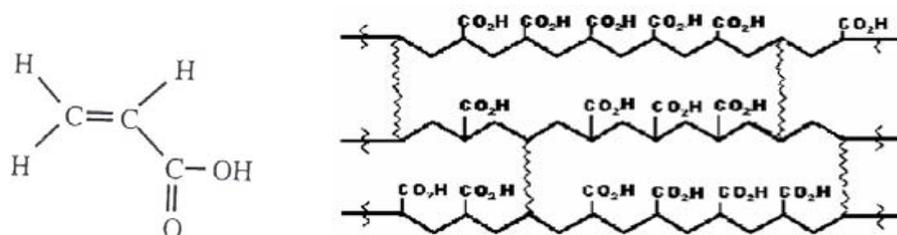
參、研究設備及器材

設備	電子天秤、燒杯、量瓶、濾紙、漏斗、鑷子、滴管、烘箱、試管、玻棒、培養皿、培養箱、數位相機、TEM(穿透式電子顯微鏡)、導電計
藥品	尿布、吸水粉(聚丙烯酸, PAA)、蒸餾水、CuSO ₄ 、FeCl ₃ 、NiSO ₄ 、NaCl、ZnCl ₂ 、CoCl ₂ 、AgNO ₃ 、MnCl ₂ 、MgCl ₂ 、NH _{3(aq)} 、K ₃ Fe(CN) ₆ 、K ₄ Fe(CN) ₆ 、HCHO、NaOH、Na ₂ S ₂ O ₃ 、KSCN、HCl、蛋白凍、yeast extract、洋菜、牛肉萃取粉、消化性酪蛋白、澱粉、嘉義縣市工廠及河川排放的廢水

肆、研究原理

一、超級吸水高分子介紹 (參考 余岳川：生活與化學)

超級吸水高分子擁有優越的保水性，其吸水能力為自身的數十倍甚至千倍。最常見的是聚丙烯酸(簡稱 PAA)，它是由丙烯酸(CH₂CHCOOH)聚合而成，結構分別如下：



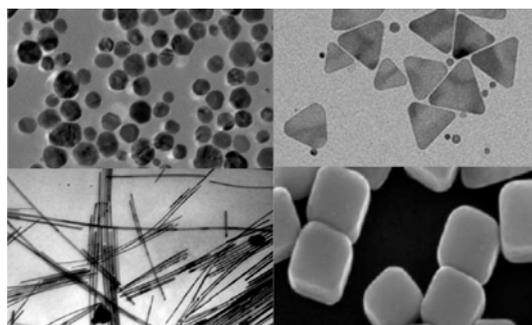
這種聚合物的構造主要是以含有離子性基(羧基—COOH)的單體經過適度輕微的交聯而成，透過水中的高分子電解質的離子電荷相斥而引起分子的伸展，加上由交聯結構及氫鍵引起的阻力擴張之相互作用，使其能吸收本身重量 800 倍的蒸餾水。

當 PAA 吸水時，主要是因為 PAA 內、外鹽的濃度不同，水才能由外滲透至 PAA 中，又由於 PAA 是網狀聚合物，水進入其中時，聚丙烯酸上的氫離子便會開始解離，促使 PAA 上只剩—COO⁻殘留，接著原本排列緊密的 PAA 便因陰離子和陰離子間的斥力開始膨脹，水分子因與羧基產生氫鍵，所以可以安然地留在 PAA 不流失。

二、奈米銀介紹 (參考 周更生：科學發展)

奈米銀的製備乃是在 AgNO₃ 存在下加入還原劑(HCOH 或 NaBH₄)還原之，會呈現銀奈米粒子之黃褐色溶液，再以界面活性劑微胞穩定之，避免銀奈米粒子聚集造成顆粒變大而沉澱。

奈米銀製作過程中，最重要關鍵在於避免銀粒繼續長大，或者因凝聚而變大，目前已有不少化學技巧可使用，例如應用各種保護劑吸附在微粒表面上以抑制其成長或凝聚。其中，有些保護劑因會選擇性地吸附在特定晶面上，故銀微粒具有特殊的形狀，如球形銀(左上)；三角形銀(右上)；銀絲(左下)；方塊銀(右下)



奈米粒子在吸收光譜中會有一特定的吸收波帶，稱為「表面電漿共振」，這是因為當金屬粒子粒徑遠小於入射光波長時，表面電子因受到入射光激發，引起集體式的偶極

振盪，造成表面電子偏極化的現象。銀奈米粒子的特定吸收波帶大約在 410 nm，溶液呈黃褐色。這種表面電漿共振現象會隨著金屬的種類、粒徑、形狀及分散溶劑的不同而有所差異，在稀釋狀態下，黃色是奈米銀所獨有，若濃度增加，外觀顏色則漸由黃褐色變為墨綠色。

銀離子具有很好的殺菌效果，其抗菌原理乃是銀離子在接觸細菌後，因細胞膜帶負電荷，而銀離子帶正電荷，二者會產生電荷吸附而牢固結合，銀離子便穿透細胞膜進入細菌體內，與蛋白質上的硫氫基(-SH)產生化學反應，造成蛋白質凝固，從而造成細菌死亡。此外，由於銀離子具有較高的還原電位，當細菌被消滅後又會從細菌的屍體上游離出來，持續對細菌重複上述作用，直至所有細菌被消滅。

奈米銀的抗菌效果又是如何達成的呢？其抗菌機制為何？學者傾向的解釋是金屬粒子表面有一層氧化物，氧化銀在水中會水解成銀離子與氫氧根離子，其中溶出的銀離子便是造成抗菌效果的根源。2004 年 Sondi 等人曾使用自行合成的奈米銀粒子做為抗菌劑，測試它對大腸桿菌的抗菌效果。研究結果顯示與奈米銀接觸的大腸桿菌，細胞壁上產生了許多小孔洞，奈米銀粒子則累積在細胞壁上。細胞壁形成孔洞之後會使得細胞壁的透過度顯著增加，最後造成細胞的死亡。



伍、研究過程及方法

一、探討 PAA 對各種金屬離子的吸附現象

1. 取出尿布中的吸水高分子 0.1g 加入 100mL 蒸餾水中，分別在此溶液中加入 0.1M 的 CuSO_4 、 FeCl_3 、 NiSO_4 、 ZnCl_2 、 MnCl_2 、 NaCl 、 MgCl_2 、 CoCl_2 、 AgNO_3 水溶液數毫升，反應 20 分鐘後，過濾，以蒸餾水清洗，觀察其型態變化。
2. 改以 0.5g 吸水粉(PAA，聚丙烯酸)分別放入 100mL 蒸餾水及 0.1M 100mL 的上述各水溶液中，反應 20 分鐘後，過濾，以蒸餾水清洗，放入烘箱，於 100°C 下烘乾，20 分鐘後，取出秤重。



二、透過 PAA 吸附各種錯離子的現象來探討吸附原理

1. 分別配製 0.1 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 FeSCN^{2+} 、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的水溶液 100 mL。
2. 各取吸水粉(PAA，聚丙烯酸)0.5g 分別放入上述溶液中，反應 20 分鐘後，過濾，以蒸餾水清洗，放入烘箱，於 100°C 下烘乾，20 分鐘後，取出秤重。

三、探討 PAA 對各種離子螯合能力及其再生的可能性

1. 將已吸附各離子的 PAA，取適量分別加入 0.1M 10mL 之 FeCl_3 、 CuSO_4 、 AgNO_3 、 CoCl_2 、 NiSO_4 、 ZnCl_2 、 MnCl_2 水溶液以及各為 12M、6M、3M、1M 的 HCl 水溶液中，靜置一天，觀察其顏色變化。



四、探討 PAA 對各種離子的最小吸附極限

1. 各取 0.5g 的 PAA，分別加入 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} M 100 mL 的 FeCl_3 、 CuSO_4 、 AgNO_3 、 CoCl_2 、 NiSO_4 、 ZnCl_2 、 MnCl_2 水溶液中，反應 20 分鐘後，過濾，以蒸餾水清洗，觀察其型態變化。

雲嘉科展競賽後：改良法

2. 將 0.5g PAA 加入蒸餾水中，經吸水膨脹後，再將 PAA 過濾。
3. 各取已吸水的 PAA 5.0g，分別加入 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} M 100 mL 的上述各水溶液中，反應 20 分鐘後，過濾，觀察其型態變化。

五、應用 PAA 螯合離子之特性來偵測廢水的污染情形

1. 收集嘉義縣市內各電鍍工廠及河川排放的廢水各 100mL，分別加入 5g 已吸水 PAA 反應 20 分鐘後，過濾，觀察其型態變化。



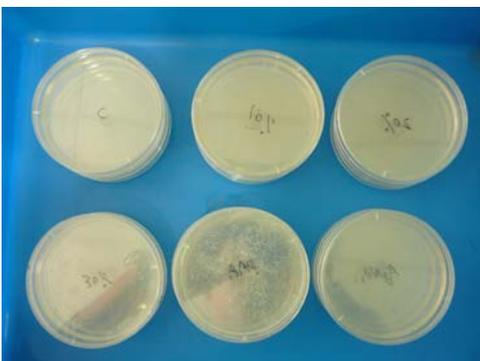
六、應用化學還原法將螯合的銀離子製成奈米銀

1. 將已螯合銀離子的 PAA 分別加入 10%、20%、30% 10mL 的甲醛水溶液中，反應 1 小時後，過濾，以蒸餾水、酒精清洗，自然乾燥。



七、探討製得的奈米銀在抗菌上的效果及抑菌環的大小

1. 製作固態培養基：將 NaCl 2g、pepton(蛋白凍) 2g、yeast extract 1g、agar(洋菜) 3g 上述材料加蒸餾水混合至 200mL，倒入錐形瓶中，以錫箔紙封住瓶口並加熱煮沸，完畢後，倒入已滅菌的 6 個培養皿(高約 5mm)，靜置凝固，最後將培養基曝露於空氣中靜置 10 分鐘。
2. 將其中一個培養基作為對照組，另外 5 個培養基分別均勻噴灑各 1mg 之 PAA、有螯合銀離子的 PAA 及實驗六製得的奈米銀粒於其表面，最後放置於 30°C 的培養箱中，觀察微生物生長狀況。



雲嘉科展競賽後：針對大腸桿菌與金黃色葡萄球菌抑制效果的定量實驗

3. 製造培養基以及菌種：將 MH 培養基粉末(牛肉萃取粉末 2.0g、消化性酪蛋白 17.5g、澱粉 1.5g、洋菜 17.0g) 倒入一公升的水，加熱使其完全溶解，再放入高壓滅菌器 15

分鐘，而後倒入培養皿中靜置數分鐘凝固。最後以棉花棒取用大腸桿菌、金黃色葡萄球菌菌種，均勻塗抹在培養基上。

4.將培養基分為五等份，分別將 1mg 之 PAA、螯合銀離子的 PAA 及實驗六製得的奈米銀粒放置於其表面，24 小時後觀察其抑菌環的生成與抑菌環寬度大小，如下圖所示。



陸、研究結果與討論

一、探討 PAA 對各種金屬離子的吸附現象

結果：

表：已吸水的 PAA 加入各種離子溶液中的定性變化現象

	NaCl	MgCl ₂	MnCl ₂	FeCl ₃	CoCl ₂	NiSO ₄	CuSO ₄	ZnCl ₂	AgNO ₃
PAA 的顏色	透明無色	透明無色	白色	棕色	粉紅色	淡綠色	藍色	白色	白色
清洗後 PAA 的顏色	透明無色	透明無色	白色	棕色	粉紅色	淡綠色	藍色	白色	白色
清洗時是否褪色	否	否	否	否	否	否	否	否	否
外觀變化 (體積改變)	維持 膨脹的膠狀	維持 膨脹的膠狀	縮小 顆粒狀						

表：0.50g 的 PAA 吸附各種金屬離子溶液的現象

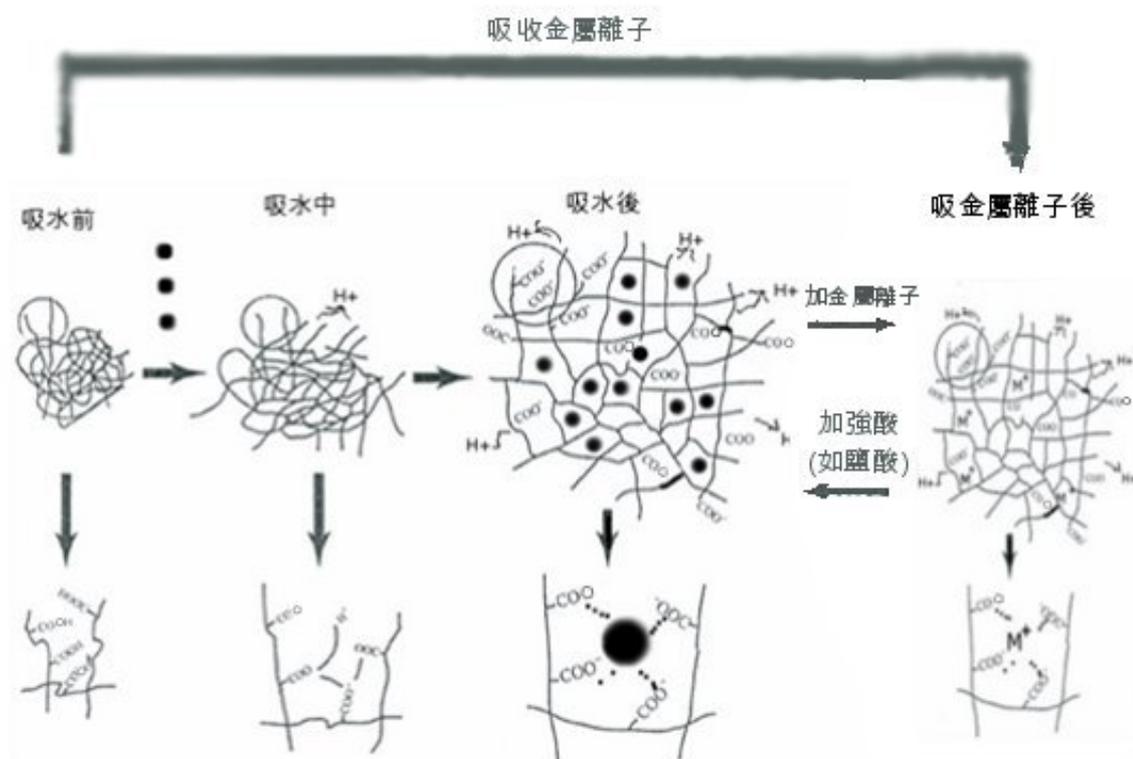
	PAA 的顏色	外觀變化 (體積 改變)	蒸餾水 清洗後 PAA 顏色	清洗時 是否褪色	清洗時 體積是否 膨脹	PAA 烘乾 後重量(g)	增重 倍數
H ₂ O	透明無色	膨脹 成膠狀	透明無色	否	否	74.20	144.40
NaCl	透明無色	膨脹 成膠狀	透明無色	否	否	15.28	30.56
MgCl ₂	白色	略膨脹 成膠狀	白色	否	否	5.73	11.46
MnCl ₂	白色	顆粒狀	白色	否	否	2.35	4.70
FeCl ₃	棕色	顆粒狀	棕色	否	否	0.52	1.04
CoCl ₂	紫色	顆粒狀	紫色	否	否	1.13	2.26
NiSO ₄	綠色	顆粒狀	綠色	否	否	0.51	1.02
CuSO ₄	藍色	顆粒狀	藍色	否	否	1.52	3.04
ZnCl ₂	白色	顆粒狀	白色	否	否	1.00	2.00
AgNO ₃	白色	顆粒狀	白色	否	否	0.80	1.60

H ₂ O 的 PAA ↓	NaCl 的 PAA ↓	MgCl ₂ 的 PAA ↓
		
MnCl ₂ 的 PAA ↓	FeCl ₃ 的 PAA ↓	CoCl ₂ 的 PAA ↓
		
NiSO ₄ 的 PAA ↓	CuSO ₄ 的 PAA ↓	ZnCl ₂ 的 PAA ↓
		
AgNO ₃ 的 PAA ↓		
		

討論：

1. 從外觀比較，PAA 吸收水分體積會有明顯的膨脹且呈現透明膠狀，而 PAA 對重金屬陽離子 (Mn²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ag⁺) 吸附效果具有專屬性，一旦吸收這類離子後，似乎不再吸收水分，其體積會縮小成顆粒狀且呈現該離子的顏色，我們以蒸餾水清洗 PAA 數次，其吸附的顏色均未褪色。**此特點可作為我們判斷 PAA 究竟是吸水或吸附重金屬離子的重要依據。**

2. 從重量變化比較，PAA 吸收水分重量增加倍數高達 144 倍，而 PAA 吸附重金屬陽離子重量增加倍數約為 1~4 倍左右。由此推論，PAA 一旦吸收重金屬離子後，水分子無法進入，將不會再有吸水的現象。
3. PAA 本身是適度交聯的網狀聚合物，是一種半透膜，其吸水原理乃是水利用滲透作用進入 PAA 中，且當水進入其中時，PAA 親水基—COOH(羧基)上的 H^+ 便逐漸解離，留下—COO⁻ 基殘留。由於陰離子和陰離子之間的斥力，造成 PAA 體積逐漸擴張，水分子便與羧基產生氫鍵而被保留在 PAA 中。
4. PAA 結構中的—COOH(羧基)對重金屬離子而言是一種具有螯合作用的官能基。當 PAA 遇到重金屬陽離子，—COO⁻ 便與金屬離子螯合成錯合物，致使 PAA 鏈緊緊靠近，不再吸收水分，體積縮小成顆粒狀且呈現該離子的顏色。我們構想 PAA 吸水與螯合重金屬離子的概念圖如下



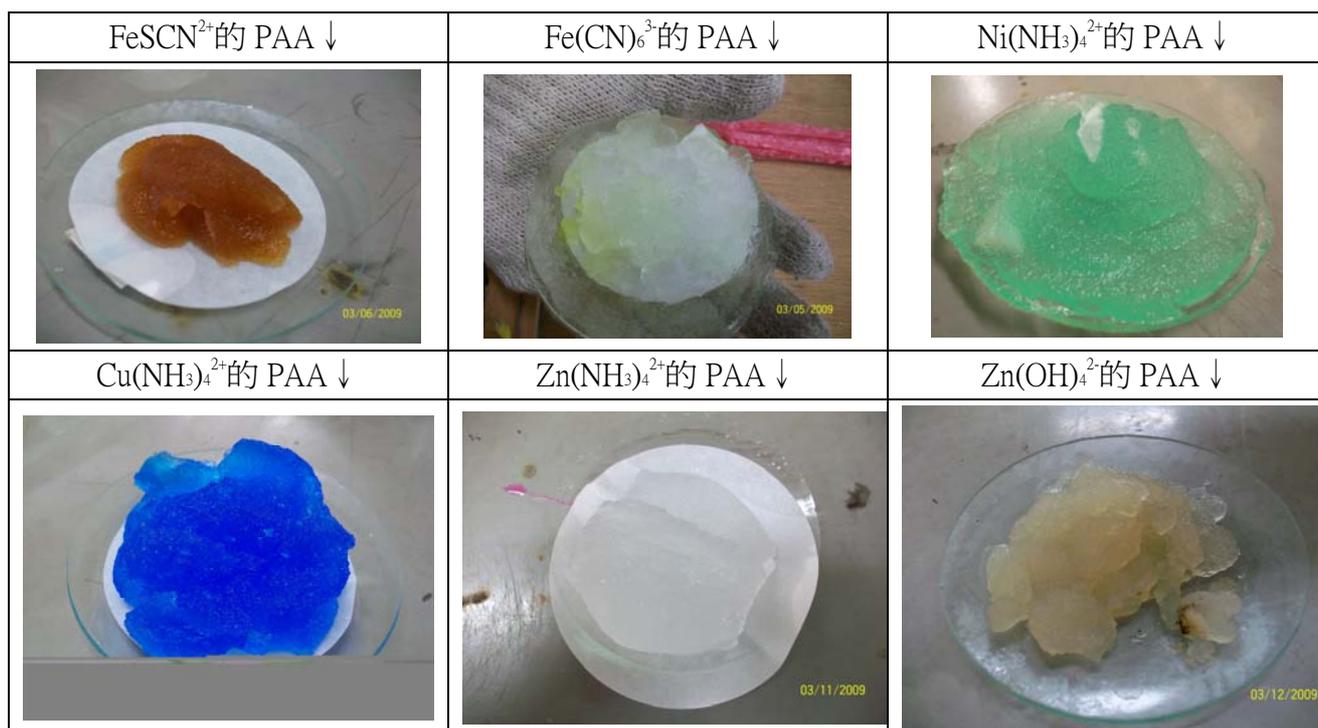
5. PAA 浸泡 $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 水溶液的型態變化與 PAA 吸水現象相似，至於 PAA 重量增重部分未同於吸水狀況，此乃 PAA 在離子濃度較高的溶液中會因滲透壓的緣故，減弱水的滲透作用。

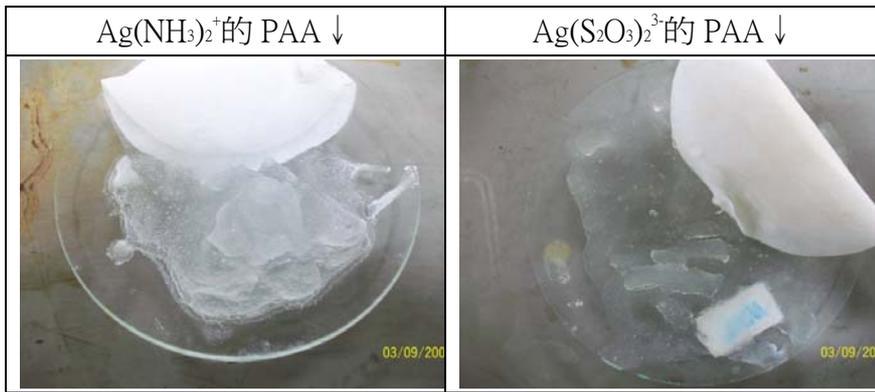
二、透過 PAA 吸附各種錯離子的現象來探討吸附原理

結果：

表：0.50g 的 PAA 吸附各種錯離子溶液的現象

	PAA 的顏色	外觀變化 (體積改變)	蒸餾水清洗後 PAA 顏色	蒸餾水清洗時是否褪色	清洗時體積是否膨脹	清洗後 PAA 外觀變化 (體積改變)	PAA 烘乾後重量(g)	增重倍數
FeSCN^{2+}	棕色	膠狀	棕色	是	是	膠狀	29.00	58.00
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	透明無色	膠狀	透明無色	否	是	膠狀	105.95	211.90
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	綠色	顆粒	綠色	是	是	膠狀	71.02	142.04
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	深藍色	膠狀	深藍色	是	是	膠狀	67.49	134.98
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	透明無色	膠狀	透明無色	否	是	膠狀	74.99	149.98
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	透明無色	膠狀	透明無色	否	是	膠狀	28.63	57.26
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	透明無色	膠狀	透明無色	否	是	膠狀	24.28	48.56
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	透明無色	膠狀	透明無色	否	是	膠狀	17.01	34.02





討論：

1. 依據我們的假設，—COOH(羧基)對重金屬離子而言是一種具有螯合作用的配基，其可與重金屬離子螯合成錯合物。由於—COOH(羧基)為弱配位基，因此，我們選用具強配位基(NH₃、CN⁻、OH⁻)的各種重金屬錯離子來檢驗其螯合能力，並透過 PAA 吸附這些錯離子的現象來探討反應進行的原理

2. 本實驗各錯離子的配製方法乃依據下列各反應式原理：

FeSCN ²⁺	Fe ³⁺ + SCN ⁻ → FeSCN ²⁺ (FeCl ₃ + KSCN)
Ni(NH ₃) ₄ ²⁺	Ni ²⁺ + 4NH ₃ (過量) → Ni(NH ₃) ₄ ²⁺ (NiSO ₄ + 過量氨水)
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	Cu ²⁺ + 4NH ₃ (過量) → Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ (CuSO ₄ + 過量氨水)
Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	Zn ²⁺ + 4NH ₃ (過量) → Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ (ZnCl ₂ + 過量氨水)
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag ⁺ + 2NH ₃ (過量) → Ag(NH ₃) ₂ ⁺ (AgNO ₃ + 過量氨水)
Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	Ag ⁺ + 2S ₂ O ₃ ²⁻ → Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ (AgNO ₃ + 2Na ₂ S ₂ O ₃)
Zn(OH) ₄ ²⁻	Zn ²⁺ + 4OH ⁻ → Zn(OH) ₄ ²⁻ (ZnCl ₂ + 4NaOH)

3. 從實驗發現，PAA 吸附各種錯離子的形態變化、增重倍數均和 PAA 吸水、吸 NaCl 溶液的情況相似。顯見，PAA 對於這些錯離子是無法吸附或微量吸附的，大部分仍是與水分作用。

4. 由結果可知，—COOH(羧基)屬於弱配基，其無法螯合已具強配基(NH₃、CN⁻、OH⁻)的錯離子或取代強配基而與金屬離子發生鍵結。據此，我們推論 PAA 吸附重金屬離子所進行的化學反應，其反應式為：



三、探討 PAA 對各種重金屬離子螯合能力的比較及其再生的可能性

結果：

溶液 PAA 顆粒	ZnCl ₂	AgNO ₃	CoCl ₂	MnCl ₂	NiSO ₄	CuSO ₄	FeCl ₃
吸附 Zn ²⁺ (白色)		保持白色	變成粉紅色	保持白色	變成綠色	變成藍色	變成棕色
吸附 Ag ⁺ (白色)	保持白色		保持白色	保持白色	保持白色	變成藍色	變成棕色
吸附 Co ²⁺ (粉紅色)	保持粉紅色	變成白色		保持粉紅色	保持粉紅色	變成藍色	變成棕色
吸附 Mn ²⁺ (白色)	保持白色	保持白色	變成粉紅色		變成綠色	變成藍色	變成棕色
吸附 Ni ²⁺ (綠色)	保持綠色	變成白色	變成粉紅色	保持綠色		變成藍色	變成棕色
吸附 Cu ²⁺ (藍色)	保持藍色	保持藍色	保持藍色	保持藍色	保持藍色		變成棕色
吸附 Fe ³⁺ (棕色)	保持棕色	保持棕色	保持棕色	保持棕色	保持棕色	保持棕色	

※結論：PAA 對重金屬離子螯合能力順序⇒Fe³⁺> Cu²⁺> Ag⁺> Co²⁺> Ni²⁺> Zn²⁺(Mn²⁺)

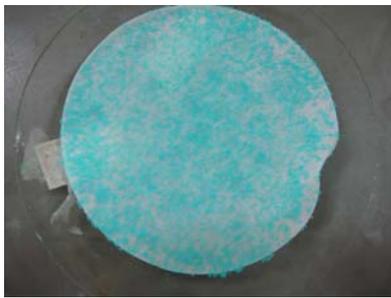
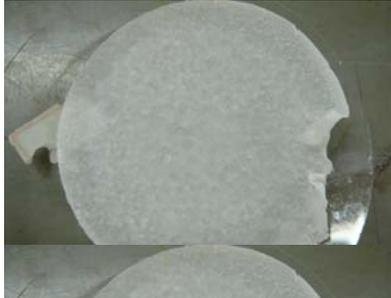
HCl 水溶液 PAA 顆粒	12M	6M	3M	1M
吸附 Mn ²⁺ (白色)	PAA 保持白色 溶液保持透明 顆粒膨脹	PAA 保持白色 溶液保持透明 顆粒膨脹	PAA 保持白色 溶液保持透明 顆粒膨脹	PAA 保持白色 溶液保持透明 顆粒膨脹
吸附 Fe ³⁺ (棕色)	PAA 變白色 溶液變黃綠色 保持顆粒狀	PAA 變白色 溶液變黃綠色 保持顆粒狀	PAA 變白色 溶液變黃綠色 保持顆粒狀	PAA 保持棕色 溶液保持透明 保持顆粒狀
吸附 Co ²⁺ (粉紅色)	PAA 變白色 溶液變藍色 顆粒膨脹	PAA 變白色 溶液變藍色 顆粒膨脹	PAA 變白色 溶液變粉紅色 顆粒膨脹	PAA 變白色 溶液保持透明 顆粒略膨脹
吸附 Ni ²⁺ (綠色)	PAA 變白色 溶液變淡綠色 顆粒膨脹	PAA 變白色 溶液變淡綠色 顆粒膨脹	PAA 變白色 溶液保持透明 顆粒膨脹	PAA 變白色 溶液保持透明 顆粒膨脹
吸附 Cu ²⁺ (藍色)	PAA 變白色 溶液變黃綠色 保持顆粒狀	PAA 變白色 溶液變黃綠色 保持顆粒狀	PAA 變白色 溶液保持透明 保持顆粒狀	PAA 變白色 溶液保持透明 保持顆粒狀
吸附 Ag ⁺ (白色)	PAA 保持白色 溶液保持透明 顆粒膨脹	PAA 保持白色 溶液保持透明 顆粒膨脹	PAA 保持白色 溶液保持透明 顆粒膨脹	PAA 保持白色 溶液保持透明 顆粒略膨脹

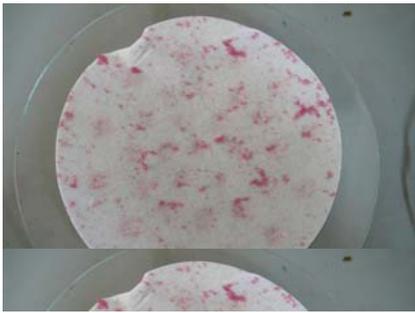
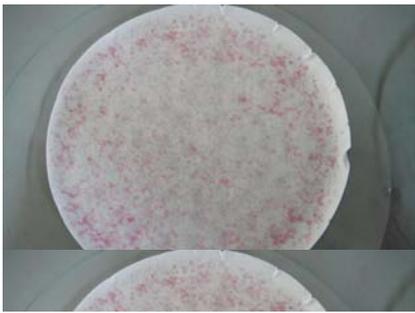
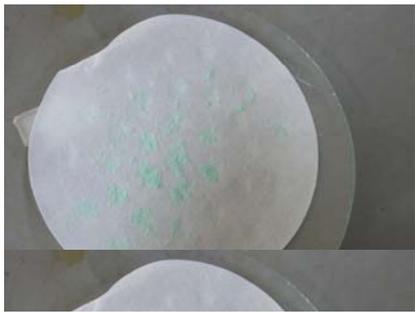
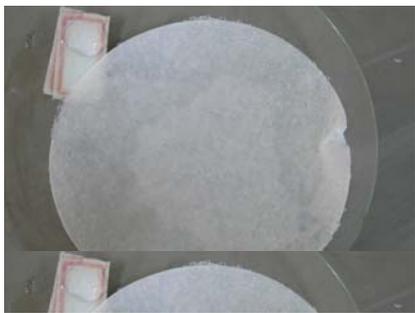
討論：

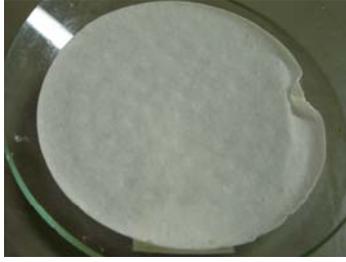
- 1.由參考資料得知，金屬離子半徑大致為 $\text{Fe}^{3+}(0.64\text{A}^0) < \text{Cu}^{2+}(0.72\text{A}^0) \approx \text{Ni}^{2+}(0.72\text{A}^0) < \text{Co}^{2+}(0.74\text{A}^0) \approx \text{Zn}^{2+}(0.74\text{A}^0) < \text{Mn}^{2+}(0.80\text{A}^0) < \text{Ag}^+(1.26\text{A}^0)$ ，又配位數 Fe^{3+} 傾向 6 個， Cu^{2+} 傾向 4 個或 6 個， Ni^{2+} 傾向 4 個或 5 個或 6 個， Co^{2+} 傾向 4 個或 6 個， Zn^{2+} 傾向 4 個， Mn^{2+} 傾向 4 個， Ag^+ 傾向 2 個，顯示 PAA 和金屬離子間的螯合力大小應與陽離子電荷密度高低、形成錯合物的配位數及配位鍵強度有關。
- 2.依熱力學的穩定性討論，反應的自發性決定於 ΔG^0 ，又 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ，若 $\Delta H^0 \approx 0$ (由於反應前後斷裂的鍵數相同)，則 $\Delta G^0 \approx -T\Delta S^0$ 。
依據我們的推論 $\text{PAA} + \text{M}^{n+} \rightleftharpoons [\text{PAA-M}]^{n-x} + x\text{H}^+$ ($x=2$ 或 4 或 6)
如果此反應有利於向右進行，混合物內的粒子數會增多，系統亂度增加，即 $\Delta S^0 > 0$ ，則 $\Delta G^0 < 0$ ，反應即為自發。當 PAA 吸附 Fe^{3+} 與 Cu^{2+} 時，可能就是系統亂度增加較多，因此，螯合力最強。
- 3.已螯合重金屬離子的 PAA 當浸泡 3M 以上的 HCl，其體積會膨脹成膠狀，顏色會變回白色；而浸泡 1M HCl 時，除螯合 Fe^{3+} 與 Cu^{2+} 的 PAA 仍保留原本的形態外，其餘的體積仍會膨脹成膠狀，顏色會變回白色。顯見，我們可以利用浸泡濃強酸的方式使 PAA 螯合金屬離子的作用喪失，達到再生的目的。同時，也可佐證我們推測的反應是一種可逆反應，其中以 PAA 螯合金屬離子釋出 H^+ 的反應方向傾向較大，因此，若要達到再生，需以較高濃度的 $[\text{H}^+]$ 浸泡，才能使 PAA 失去螯合的作用。
- 4.螯合 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 的 PAA 浸泡任何濃度的 HCl 仍保持顆粒狀形態，其中螯合 Fe^{3+} 的 PAA 浸泡 1MHCl 時甚至不發生顏色改變。此結果顯示 PAA 對 Fe^{3+} 與 Cu^{2+} 具有最強的螯合能力。

四、探討 PAA 對各種重金屬離子的最小吸附極限

結果：

	吸附 Fe^{3+} 的 PAA 顏色	吸附 Cu^{2+} 的 PAA 顏色
10^{-1}M		
10^{-2}M		
10^{-3}M		
10^{-4}M		
10^{-5}M		

	吸附 Co^{2+} 的 PAA 顏色	吸附 Ni^{2+} 的 PAA 顏色
10^{-1}M		
10^{-2}M		
10^{-3}M		
10^{-4}M		
10^{-5}M		

	吸附 Ag ⁺ 的 PAA 顏色	吸附 Zn ²⁺ 的 PAA 顏色	吸附 Mn ²⁺ 的 PAA 顏色
10 ⁻¹ M			
10 ⁻² M			
10 ⁻³ M			
10 ⁻⁴ M			
10 ⁻⁵ M			

討論：

1. **雲嘉科展競賽前**，我們的方法乃直接將 PAA 放入不同濃度的金屬離子溶液中，根據體積變化的現象，我們推測 0.5(g)的 PAA 可螯合離子的最小偵測極限大約為 10⁻²M 左右，低於 10⁻² M 時我們無法清楚得知 PAA 是否螯合離子。
2. **雲嘉科展競賽後之改良法**，我們先將 PAA 吸水膨脹，再將吸水的 PAA 放入不同濃度的金屬離子溶液中，根據體積形態變化推測 5.0(g)已吸水的 PAA 螯合金屬離子的最小偵測極限約為 10⁻³M 左右，其偵測的適用範圍與原本方法比較可增加 10~100 倍。

表：兩種方法對各離子的偵測極限

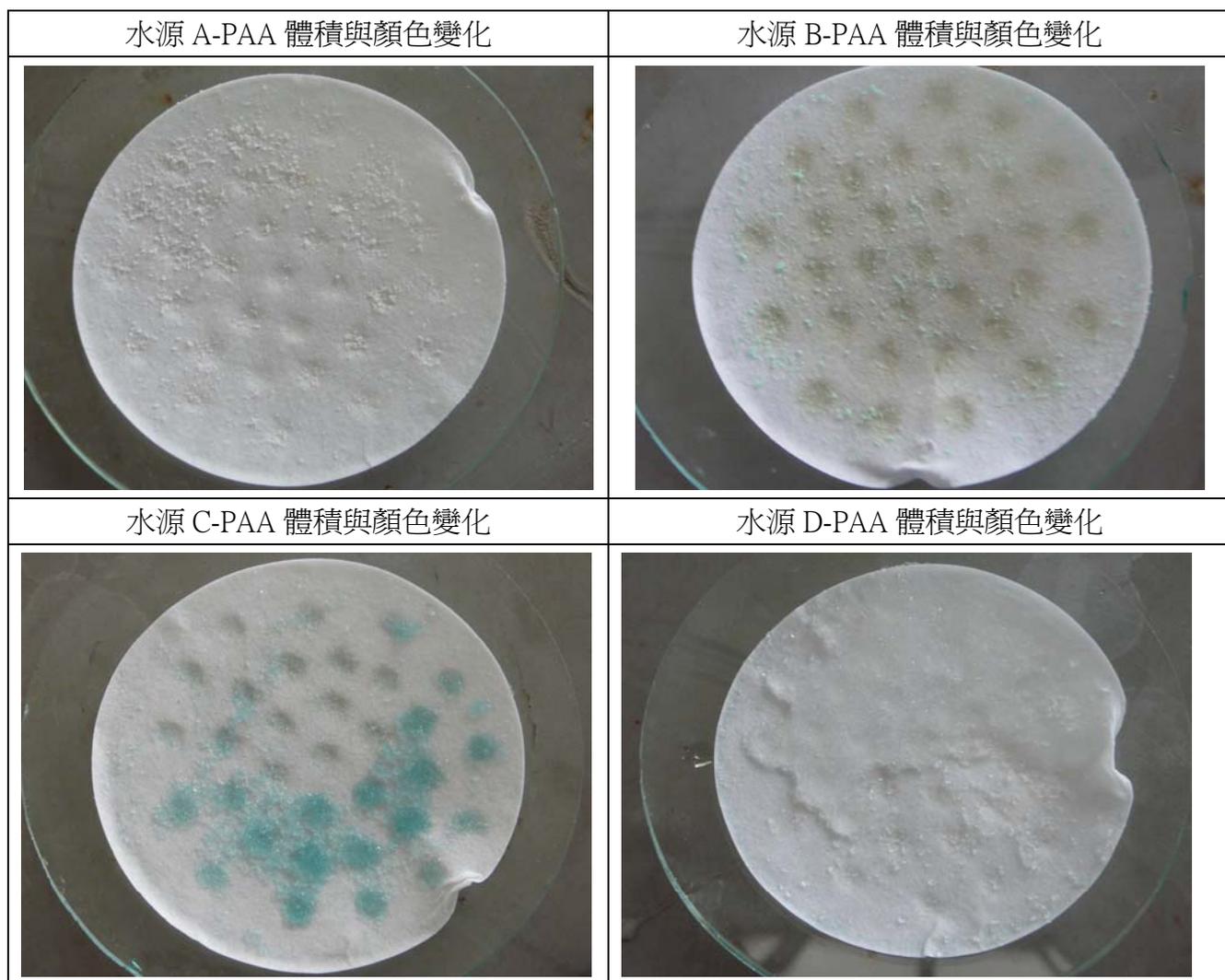
金屬離子	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺
原偵測極限 (單位：M)	10 ⁻² ~10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹ ~10 ⁻²	10 ⁻¹ ~10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
改良法偵測極限 (單位：M)	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻² ~10 ⁻³				

3.由上述的實驗現象，我們認為 PAA 螯合 M⁺或吸收 H₂O，其實是一種競爭反應，當離子濃度高於 10⁻³(M)時，PAA 螯合金屬離子的反應傾向較優勢，可造成 PAA 體積縮小，而當離子濃度低 10⁻³(M)時，金屬離子與水產生水合能力明顯增強，即 Mⁿ⁺ + xH₂O → M(H₂O)_xⁿ⁺，使得 PAA 不螯合金屬離子，而水分子便經由滲透作用進入其中，造成體積逐漸擴張。

五、應用 PAA 螯合重金屬離子之特性來偵測各廢水污染情形

結果：

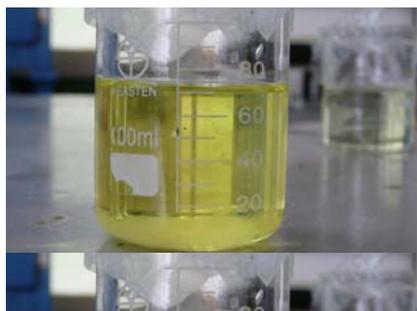
水源	日期	水源顏色	體積	PAA 顏色
1.A 電鍍工廠(民雄工業區成功路)	98.05.22	黃色	顆粒狀	白色
2.B 電鍍工廠(民雄工業區成功路)	98.05.22	綠色	顆粒狀	綠色
3.C 電鍍工廠(民雄工業區福樂村)	98.05.22	淡藍色	顆粒狀	藍色
4.嘉南大圳 D 段(水上鄉大堀村)	98.05.26	透明無色	膨脹成膠狀	透明無色



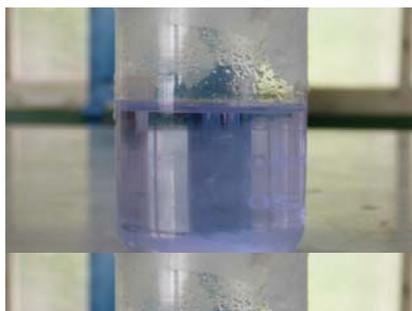
討論：

- 1.從偵測現象，可看到放入 A、B、C 廢水的 PAA 外觀均為顆粒狀，PAA 顏色依序為白色、綠色、藍色，類似於 PAA 吸收重金屬離子的狀況。依據我們前述最小偵測極限的結果可推測其排放廢水所含重金屬離子濃度均大於 $10^{-3}(M)$ 。
- 2.D 水源排放廢水經 PAA 吸附後呈現透明無色，體積膨脹成膠狀，類似於 PAA 吸水後的狀況，我們推測其所含重金屬離子濃度小於 $10^{-3}(M)$ 。
- 3.我們進一步將 A、B、C 廢水依序加入氨水與黃血鹽水溶液中，發現有某些反應發生，如下表整理。根據相關的反應原理，推測 A 廢水可能含有 Zn^{2+} ，B 廢水可能含有 Ni^{2+} ，C 廢水可

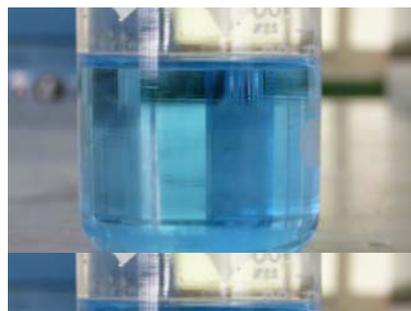
能含有 Cu^{2+} 。



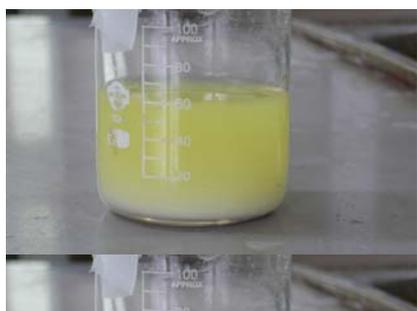
A 廢水加入氨水溶液後



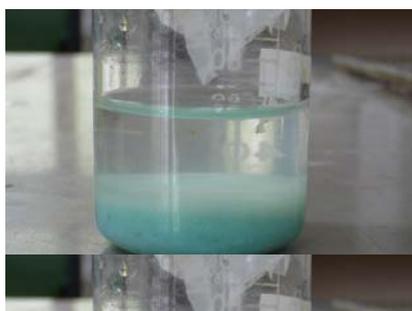
B 廢水加入氨水溶液後
 $\rightarrow \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
藍紫色



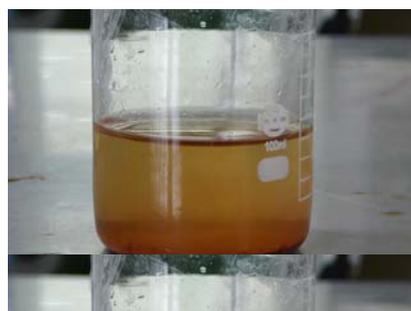
C 廢水加入氨水溶液後
 $\rightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
藍色



A 廢水加入黃血鹽水溶液後
 $2\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$
乳白色



B 廢水加入黃血鹽水溶液後
 $2\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$
淺綠色



C 廢水加入黃血鹽水溶液後
 $2\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$
紅棕色

六、應用化學還原法將 PAA 螯合的銀離子製成奈米銀
結果：



PAA(聚丙烯酸)



吸附 Ag⁺的 PAA



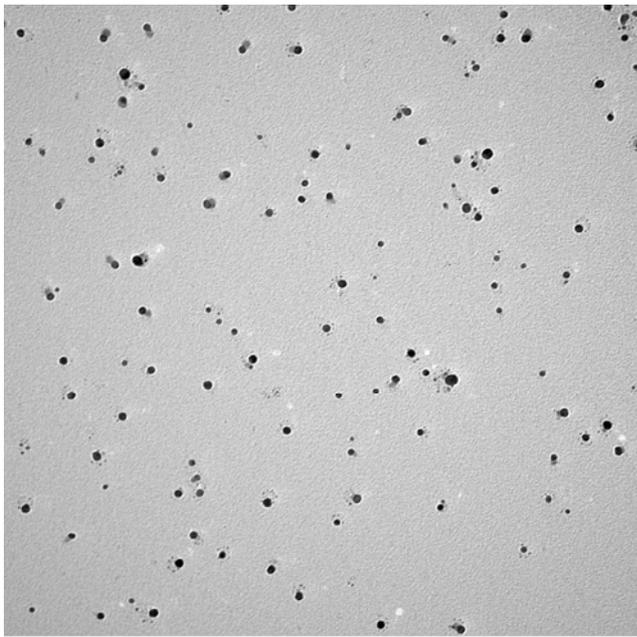
10%甲醛還原所得(PAA-Ag)微粒



20%甲醛還原所得(PAA-Ag)微粒

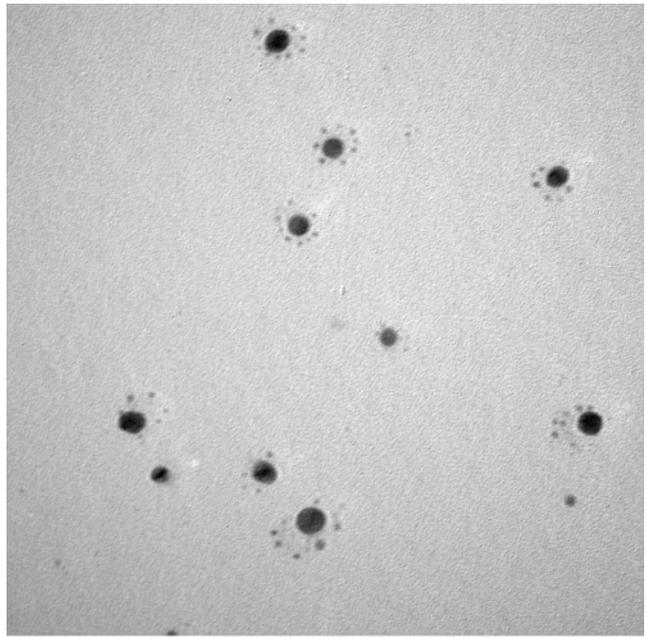


30%甲醛還原所得(PAA-Ag)微粒



C7-3.tif
13:42 04/07/09

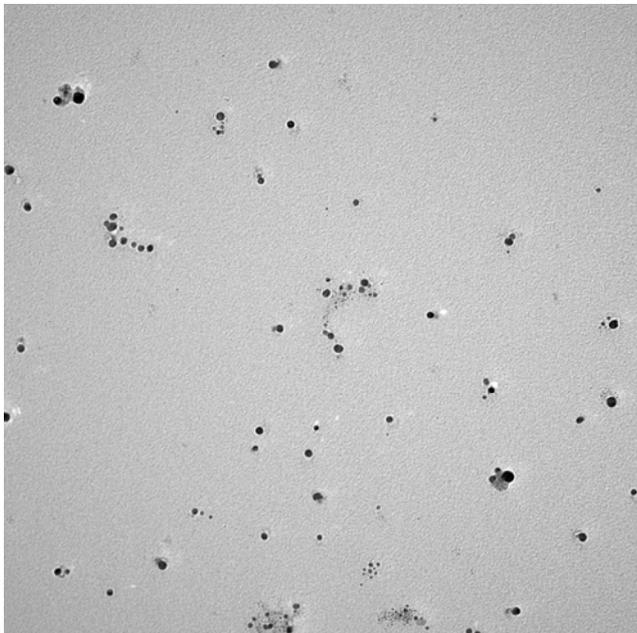
100 nm
HV=75.0kV
Direct Mag: 70000x



C7-6.tif
13:44 04/07/09

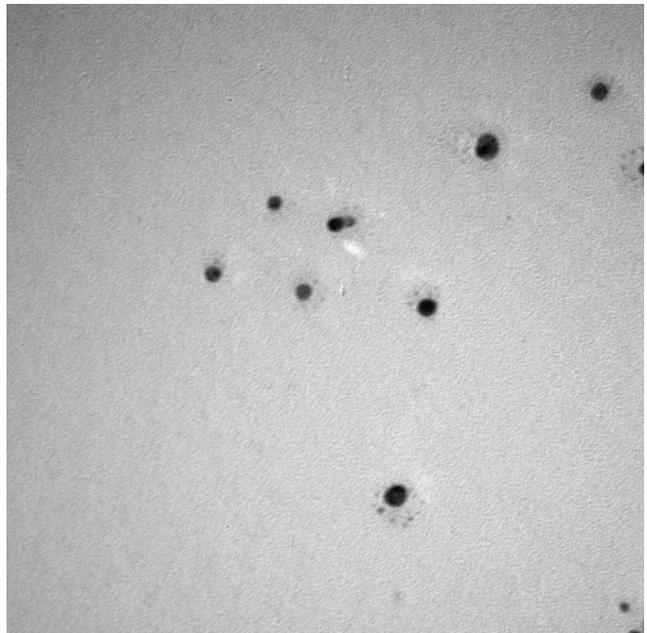
100 nm
HV=75.0kV
Direct Mag: 200000x

10%甲醛還原所得(PAA-Ag)微粒的 TEM 圖



C8-3.tif
13:52 04/07/09

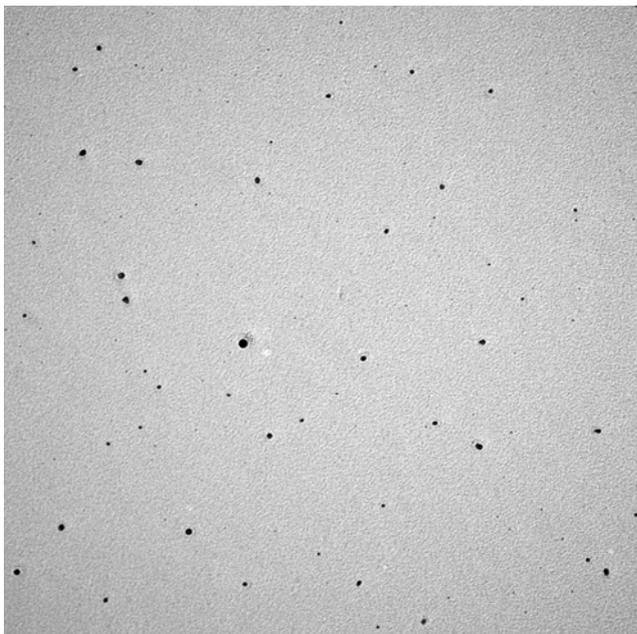
100 nm
HV=75.0kV
Direct Mag: 70000x



C8-9.tif
13:55 04/07/09

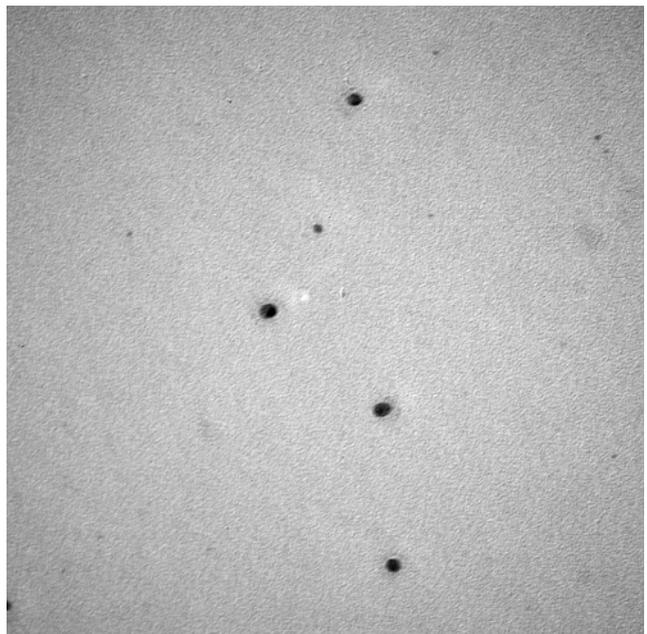
100 nm
HV=75.0kV
Direct Mag: 200000x

20%甲醛還原所得(PAA-Ag)微粒的 TEM 圖



C9-3.tif
14:00 04/07/09

100 nm
HV=75.0kV
Direct Mag: 70000x



C9-8.tif
14:03 04/07/09

100 nm
HV=75.0kV
Direct Mag: 200000x

30%甲醛還原所得(PAA-Ag)微粒的 TEM 圖

討論：

1. 製備奈米銀的化學還原法乃是 AgNO_3 溶液在界面活性劑微胞保護下加入還原劑(HCHO 或 NaBH_4)還原生成。



由於高中實驗室不易取得 NaBH_4 ，又奈米銀形成時 PAA 高分子恰可包覆於其表面形成保護層，避免奈米銀繼續長大或凝聚，因此，我們選擇 HCHO 為還原劑將整合的銀離子還原成奈米銀。

2. 依奈米銀「表面電漿共振」原理，可知其在 410 nm 位置有一特定吸收波帶，溶液會呈黃褐色(金黃色是奈米銀所獨有的顏色)。我們製備的 PAA-Ag 顏色是金黃色或黃褐色，與原本 PAA 及 PAA 整合銀離子顏色明顯不同，顯示成功製得 PAA 奈米銀。



3. 依參考資料得知，甲醛還原能力會受濃度與 pH 值影響，當甲醛濃度提高或 pH 值上升時，會還原速率較快，導致成核點增多，使得還原出的奈米顆粒數量較多且平均粒徑較小一些。由實驗過程的觀察我們印證了上述的特性，當以 20% 與 30% 甲醛還原 PAA-Ag 時，在反應第 10 分鐘後，粒子便已產生金黃色現象；而以 10% 甲醛還原者並未呈現金黃色。另外，由最後製得的 PAA-Ag 粒子顏色比較，以 10% 甲醛還原的 Ag 粒子呈現金黃色；以 20% 與

30%甲醛還原的 Ag 粒子均為黃褐色，此顯示甲醛濃度提升，還原速率增快，奈米銀顆粒數量生成較多。

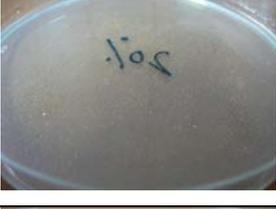
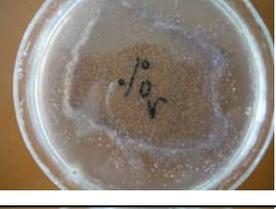
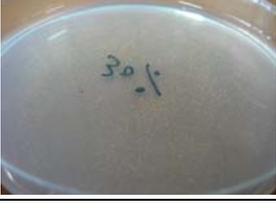
4. TEM 圖顯示奈米銀屬於**球形銀**，平均粒徑整理如下表，數據顯示甲醛濃度確實會影響奈米銀粒的成長，甲醛濃度愈高，因還原速率較快，成核點增多，粒徑愈小。

10%甲醛還原的 Ag 粒子	20%甲醛還原的 Ag 粒子	30%甲醛還原的 Ag 粒子
16.3nm~20.9nm	11.6nm~15.1nm	9.3nm~12.8nm

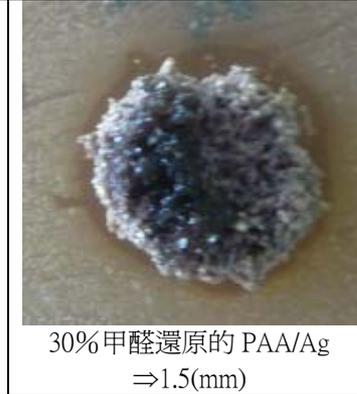
5. 目前市面上奈米銀的產品大多是以有機溶劑保存，且保護基均是採取界面活性劑，在使用上有其不方便性。本實驗利用PAA保護且包覆奈米銀，使其能以固態形式存在，我們認為PAA-Ag若浸在在水中或有機溶劑中，可能會以分子篩特性讓奈米銀漸進式釋放而達到長效性效果。

七、探討製得的奈米銀在抗菌上的效果及抑菌環的量測

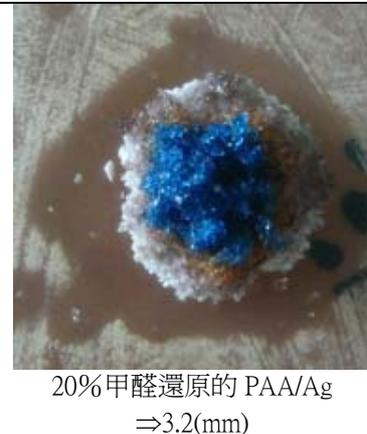
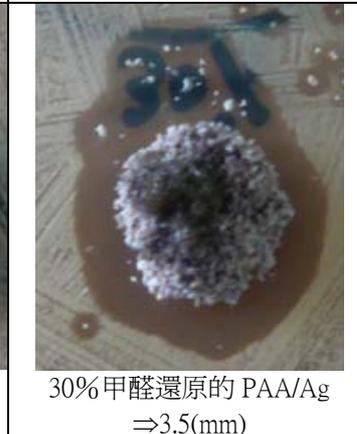
結果：

	剛備妥的樣品	經 1 天後	經 2 天後	經 1 周後
對照組				
PAA				
PAA 螯合 Ag ⁺				
10% 甲醛 還原的 PAA/Ag				
20% 甲醛 還原的 PAA/Ag				
30% 甲醛 還原的 PAA/Ag				

對大腸桿菌的抑菌環效果的定量實驗(透明帶的寬度大小)

 <p><i>E. coli</i></p> <p>24hr 後的抗菌狀況</p>	 <p>PAA ⇒0.0(mm)</p>	 <p>PAA 螯合 Ag⁺ ⇒1.1(mm)</p>
 <p>10%甲醛還原的 PAA/Ag ⇒1.4 (mm)</p>	 <p>20%甲醛還原的 PAA/Ag ⇒1.3(mm)</p>	 <p>30%甲醛還原的 PAA/Ag ⇒1.5(mm)</p>

對金黃色葡萄球菌的抑菌環效果的定量實驗(透明帶的寬度大小)

 <p><i>S. aureus</i></p> <p>24hr 後的抗菌狀況</p>	 <p>PAA ⇒0.0(mm)</p>	 <p>PAA 螯合 Ag⁺ ⇒2.1(mm)</p>
 <p>10%甲醛還原的 PAA/Ag ⇒2.8 (mm)</p>	 <p>20%甲醛還原的 PAA/Ag ⇒3.2(mm)</p>	 <p>30%甲醛還原的 PAA/Ag ⇒3.5(mm)</p>

討論：

- 1.根據文獻資料，銀微細顆粒及所釋放之銀離子之水溶液，都具有顯著的抑制微生物生長效果。銀離子能夠強烈地吸引細菌體內蛋白質上的硫氫基，迅速地與之結合在一起，並使含硫氫基之酵素蛋白失去活性，從而使細菌死亡。當細菌被銀離子殺死後，銀離子又會從細菌的屍體上游離出來，再持續對活的細菌重複上述作用，直至所有細菌被消滅。
- 2.由實驗一對照組觀察可發現經過一天培養基上即有菌落生長，第二天菌落數更是巨幅增加，而撒上 PAA 的培養基第二天也有大量菌落出現，但是螯合 Ag^+ 或奈米銀的 PAA 培養基均未有菌落生長。顯見，我們利用 PAA 製得的銀粒子與銀離子在抗菌上均有同等的表現。
- 3.從抑菌環的實驗，我們發現 PAA 無抑菌環的產生，再次證明 PAA 並無抗菌能力，而利用 PAA 所製成的銀離子與奈米銀粒子均有抑菌環的生成，如下表整理，其中以 30% 甲醛所製成的奈米銀抑菌環寬度最大，螯合銀離子的抑菌環較小。由此可得知奈米銀的平均粒徑與抗菌效應有關，平均粒徑較小者具有較大表面積，抗菌效果會越強。
- 4.由對大腸桿菌以及金黃色葡萄球菌的抑菌環寬度的比較，我們發現對金黃色葡萄球菌所產生的抑菌環寬度明顯大於對大腸桿菌所產生的抑菌環，可推測利用 PAA 所製成的銀離子與銀粒子對於金黃色葡萄球菌的抗菌效果優於對於大腸桿菌的抗菌效果。

表：各樣品對大腸桿菌及金黃色葡萄球菌的抑菌環大小

菌種 \ 樣品	PAA	PAA 螯合 Ag^+	10% 甲醛還原的 PAA/Ag	20% 甲醛還原的 PAA/Ag	30% 甲醛還原的 PAA/Ag
大腸桿菌	0.0mm	1.1mm	1.4mm	1.3mm	1.5mm
金黃色葡萄球菌	0.0mm	2.1mm	2.8mm	3.2mm	3.5mm

八、實際利用尿布製成奈米銀之全紀錄

 <p>(1) 將尿布割開，取出吸水顆粒</p>	 <p>(2) 將取出的吸水顆粒放入蒸餾水中，使其吸水膨脹</p>	 <p>(3) 將膨脹的吸水粒子瀘乾</p>
 <p>(4) 將 5.0(g) 吸水顆粒放入 0.1M100(ml)硝酸銀水溶液中</p>	 <p>(5) 將溶液充分攪拌，反應 20 分鐘</p>	 <p>(6) 將溶液過瀘</p>
 <p>(7) 過瀘後的情形</p>	 <p>(8) 過瀘後，加入 10% 甲醛 10(ml) 反應 1 小時</p>	 <p>(9) 將甲醛溶液過瀘</p>
 <p>(10) 過瀘後並以酒精清洗</p>	 <p>(11) 將過瀘後的尿布烘乾</p>	 <p>(12) 最後成品</p>

柒、結論

- 1.聚丙烯酸是尿布中吸水的成份，本身是適度交聯的網狀聚合物，為一種半透膜，它可藉由滲透作用讓水進入，使體積迅速膨脹。若將它放入重金屬離子的溶液，羧基可與金屬離子螯合，造成體積縮小，呈現該離子顏色。應用此概念可檢測水質是否遭受污染，並回收重金屬離子，達到淨化功效。
 - (1)PAA 對 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag 等離子具有明顯螯合效果。
 - (2)PAA 螯合反應推論為： $PAA + M^{n+} \rightleftharpoons [PAA-M]^{n-x} + xH^+$ (x=2 或 4 或 6)
 - (3)PAA 對離子螯合能力 $\Rightarrow Fe^{3+} > Cu^{2+} > Ag^+ > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} (Mn^{2+}) > H^+$ ，其與離子電荷密度、形成錯合物的配位數、配位強度及熱力學穩定性有關。
 - (4)PAA 螯合反應是一種可逆反應，可利用濃度較高的鹽酸使反應逆向進行，達到再生。
 - (5)PAA 螯合各金屬離子的最小極限約為 $10^{-3}(M)$ 左右。
 - (6)我們採樣的 A、B、C 廢水有重金屬污染，推測濃度大於 $10^{-3}(M)$ 。
- 2.對於螯合銀離子的 PAA，可利用甲醛作還原劑使其快速轉變成奈米銀，應用於抗菌上，兼具有環保與實用價值。
 - (1)本實驗以 10% 甲醛還原製得 Ag 粒呈現金黃色，20% 與 30% 甲醛還原的 Ag 粒為黃褐色。顯示成功將 PAA 螯合的銀離子還原成奈米銀。
 - (2)TEM 測得為球形銀，甲醛濃度愈高，製得奈米銀平均粒徑較小。

10% 甲醛還原的 Ag 粒子	20% 甲醛還原的 Ag 粒子	30% 甲醛還原的 Ag 粒子
16.3nm~20.9nm	11.6nm~15.1nm	9.3nm~12.8nm
 - (3)依菌落生長的情形判斷，得知奈米銀粒與銀離子在抗菌上的確有明顯效果。
 - (4)依抑菌環測量得知奈米銀的平均粒徑較小者，抗菌效果會越強，對於葡萄球菌的抗菌效果優於對大腸桿菌。

捌、參考資料

- 一、中華民國第四十七屆高中化學組科展作品
- 二、中華民國第四十五屆高中化學組科展作品
- 三、余岳川：生活與化學，台灣書店印行，民國 86 年。
- 四、曾國輝：觀念叢書，建宏出版社，民國 86 年。
- 五、周更生、李賢學、高振裕、盧育杰：科學發展，2006 年 12 月，408 期，32~39 頁
- 六、侯鎮球、許偉庭、周禮君：利用化學與電化學還原法製備銀奈米粒子，CHEMISTRY June.2006 Vol.64.No.2.pp.305-312

謝誌：感謝嘉義大學何坤益教授、黃政良教授與蘇碧華小姐在 TEM 測量上的協助，陳桐榮教授在抗菌分析上的協助

【評語】 040204

利用 PAA 的特性螯合離子有相當的實用價值，如能在實驗條件的設計上再作更完整的考量，將會更好。