

中華民國第 54 屆中小學科學展覽會

作品說明書

國中組 化學科

第三名

030202

鉛金一髮～利用自製的光度計與奈米金檢測溶液中鉛離子的濃度

學校名稱：彰化縣立陽明國民中學

作者： 國一 黃正渝 國一 賴以珊 國一 陳詠炫	指導老師： 蔡名峯 梁嘉岑
---	-----------------------------

關鍵詞：奈米金、自製光度計、鉛離子

摘要

為了能快速且低成本地檢測工業廢水中鉛離子的濃度，本研究利用奈米金溶液遇 Pb^{2+} 會產生顏色變化的特性，搭配自製光度計，成功地檢測鉛離子溶液中 Pb^{2+} 的濃度，靈敏度可到 $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ；若再搭配沉澱法，便可將鉛離子從重金屬混合液中分離出來，並單獨檢測其濃度；本組在實驗上模擬了工業廢水，配製出同時含有 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 與 Ag^{+} 的重金屬混合液，並成功且準確地偵測了鉛離子的濃度；利用本研究所發展出來的沉澱流程，若混合液中同時含有 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^{+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 與 Pb^{2+} 等重金屬離子，仍可成功偵測鉛離子濃度。

此外，本研究利用自製光度計檢測出奈米金結構易受低溫(0°C 以下)、酸與電解質的影響，但較不受到高溫、鹼與非電解質影響。

壹、研究動機

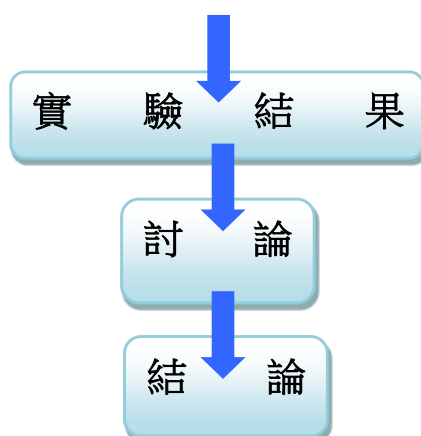
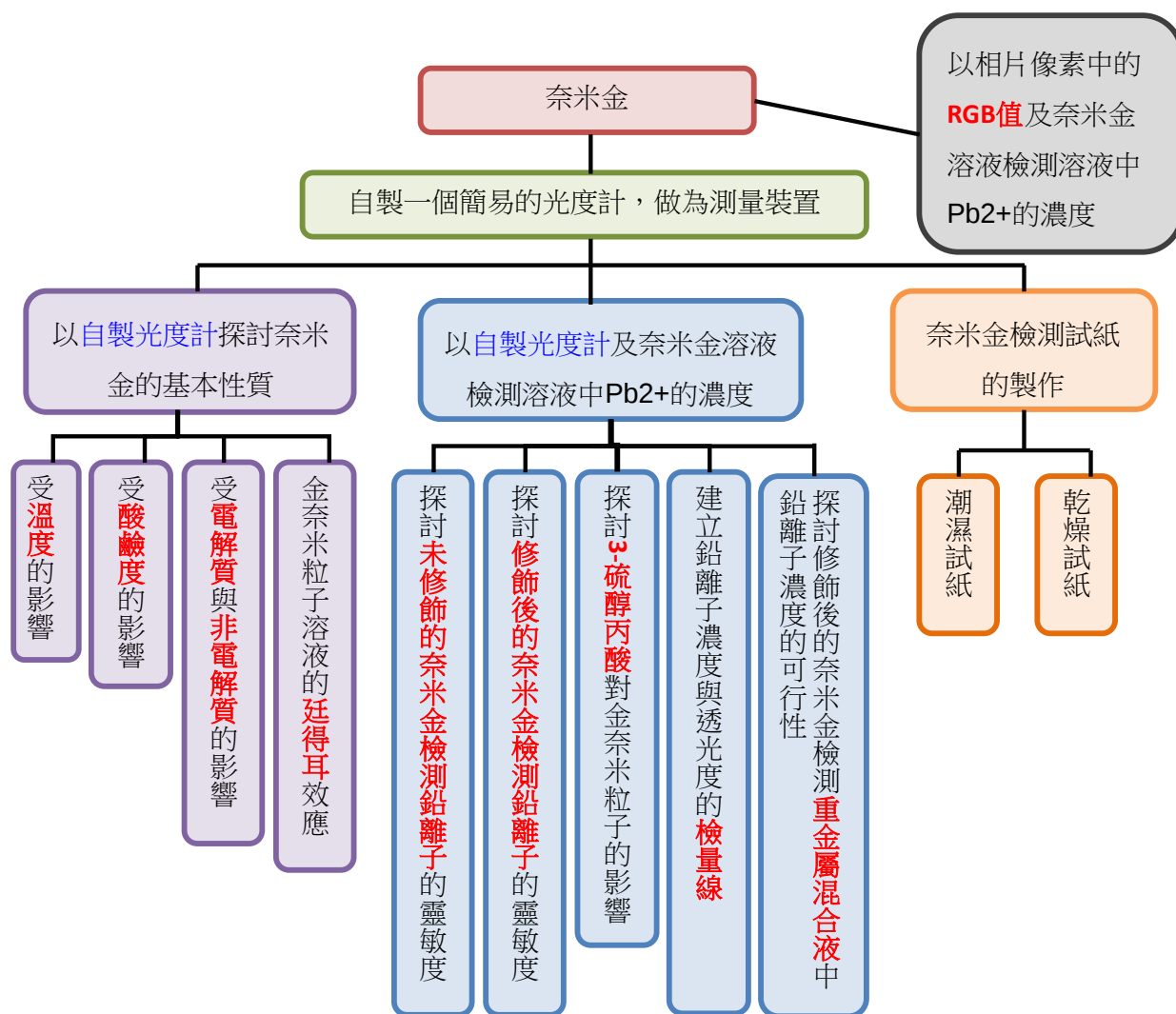
今年暑假，本組三名成員參加了由彰師大所舉辦的一個活動，內容與奈米金粒子有關，瞭解到奈米是現在二十一世紀的世界趨勢，從那時候開始，本組就對奈米金產生興趣，並想對奈米金的性質再進一步地做研究。

而最近爆出了日月光汙水排放及兒童玩具含鉛等問題，由於鉛是最常見的重金屬污染之一，且會對人體腦神經造成無法挽回的傷害，而鉛污染的檢測需要昂貴的儀器，造成檢測無法普及，故本組想創造一個簡單的檢測儀器與方法，來檢測汙水中的鉛，而本組經由查閱資料後了解：奈米金粒子遇到鉛離子會有顏色上的變化¹，於是我們就想利用奈米金粒子來檢測汙水中鉛離子的存在，甚至其在汙水中的濃度。

貳、研究目的

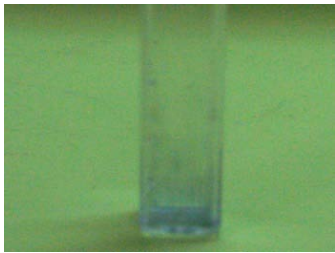
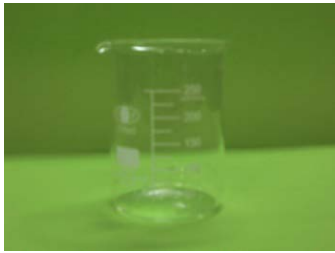
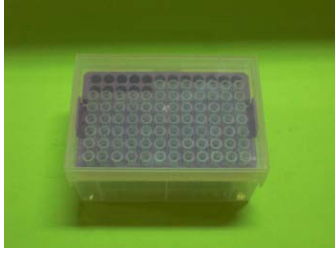
1. 自製一個簡易的光度計，以做為實驗的測量裝置。
2. 探討奈米金粒子的基本性質。
3. 探討奈米金檢測溶液中鉛離子濃度的可能性
4. 探討做出奈米金檢測試紙的可能性
5. 探討以相片像素中的 RGB 值檢測溶液中鉛離子的可能性
6. 探討奈米金檢測重金屬混合液中鉛離子濃度的可能性

參、實驗架構

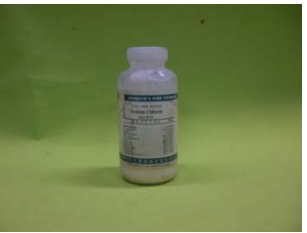


肆、研究設備及器材

一、器材

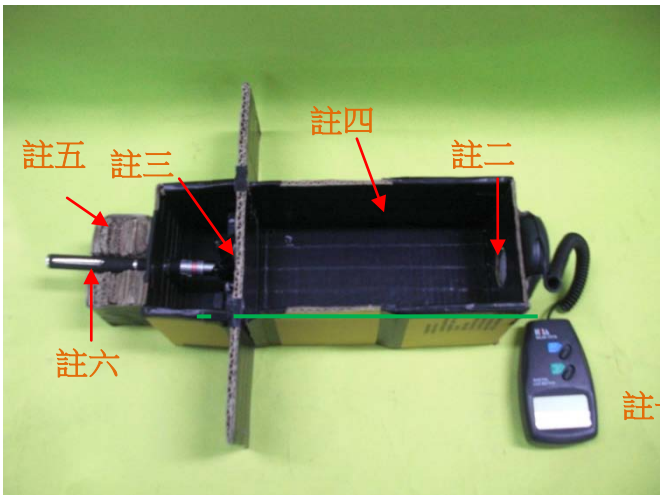
		
微量滴管	量筒	綠光雷射筆
		
玻棒	錐形瓶	燒杯
		
試管	滴管	刮勺
		
量筒	微量吸管頭	溫度計
		
紅光雷射筆	濾紙	水浴槽

二、藥品

			
13nm 的奈米金溶液	3-巯醇丙酸	雙氧水	氯化鈉
			
硝酸鉛	檸檬酸鈉	鹽酸	氯化鈣
			
氫氧化鈉	酒精	葡萄糖	

三、自製研究器材

1. 結構介紹

	
(註一)光度計接收器：讀取透光度數據	(註二)光度計感應處：感應經過試管後的光線
(註三) 試管槽：裝取溶液	(註四) 黑色膠布：避免光線散射
(註五) 雷射筆平台：固定雷射筆方向與位置	(註六) 光源：發出光線

2. 自製光度計組裝過程

	
(一) 自製的擋光板與樣品槽	(二) 將一個紙箱裁成如圖示，再將光度計黏上
	
(三) 將隔板放入至簡易自製光度計中	(四) 製作雷射筆放置平台
	
(五) 插上波長 $530 \pm 10\text{nm}$ 的綠光雷射筆	(六) 再把蓋子蓋上，完成實驗器材

表二、自製光度實驗儀器過程

2. 奈米金粒子的吸收光譜

金為金黃色，但當金的顆粒大小縮小至奈米時（大約小於可見光波長），金奈米粒子表面的自由電子雲會特別與520 nm 波長附近的光產生電漿共振，吸收這些光的能量之後，奈米金粒子的自由電子雲會因而被極化，隨著光波的頻率震盪。因為吸收了較多的綠光以及藍光，所以分散在水溶液之中的奈米金粒子不再是金黃色而呈酒紅色，若金粒子的顆粒變大，主要吸收峰的波長會有加長的現象，而呈現紫色。

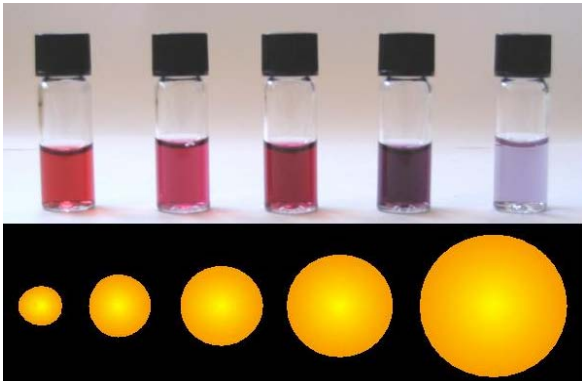


圖 2 奈米金粒子大小與顏色的關係²

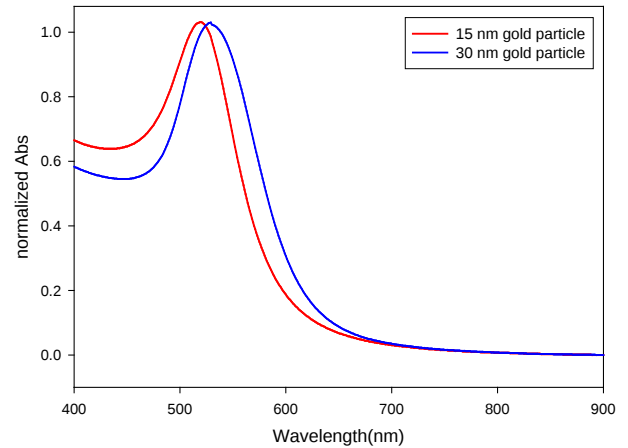


圖 3 不同顆粒大小奈米金的吸收光譜

三、 奈米金粒子修飾的原理

為了增加奈米金粒子偵測的靈敏度，可對奈米金粒子表面進行修飾，若偵測對象為重金屬離子，則可以 3-硫醇丙酸做修飾，由於 3-硫醇丙酸同時具有硫醇基和羧基，而硫醇基可與金鍵結、羧基易跟鉛離子作鍵結，可增加奈米金偵測鉛離子的能力，此修飾結果同時也能增加金奈米粒子表面的負電荷，有效提升金奈粒子的耐鹽程度。

當溶液中加入鉛離子時，奈米金粒子表面將藉由羧基與鉛離子結合，溶液中鉛離子濃度愈高，吸附鉛離子的金奈米粒子因為表面電荷的減少，而聚集在一起，進而溶液的顏色改變或是產生沉澱。當奈米金粒子尺寸因聚集而愈來愈大時，導致 520nm 的吸收峰會開始往紅位移的方向移動，而使其吸收度隨鉛離子濃度增大而減少。

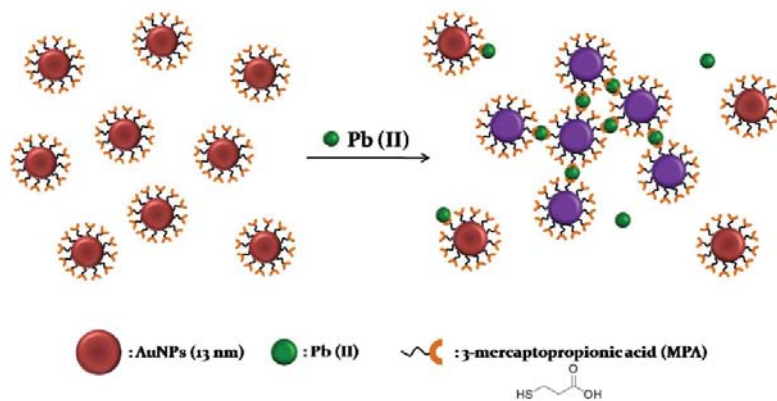


圖 4 經修飾後的奈米金與 Pb^{2+} 反應的情形⁵

四、 以沉澱法去除溶液中干擾離子的原理

以 3-硫醇丙酸修飾的奈米金粒子，羧基易與重金屬離子作鍵結，但若溶液中含有多種重金屬離子，則需先利用沉澱法去除溶液中其他的重金屬離子，以去除干擾。

本實驗會用到的沉澱原理如下：

1. 兩性金屬的氫氧化物難溶於水，但可溶於強酸或強鹼中

兩性金屬： Sn^{2+} 、 Be^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ga^{3+}

例：強酸中： $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \longrightarrow \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$ 強鹼中： $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$

2. 過渡金屬氫氧化物難溶於水，加入過量氨水時形成可溶性錯離子

過渡金屬離子： Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Ag^+ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+}

例： $\text{AgOH}(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag(NH}_3)_2^+(\text{aq}) + \text{OH}^-$ ， $\text{Cu(OH)}_2(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu(NH}_3)_4^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$

五、 檢測方法介紹

1. 紫外線-可見光吸收光譜法

一束單色光照射一溶液，在通過一定厚度後，由於溶液會吸收了一部分光能，光的強度將減弱。溶液的濃度愈大，通過溶液的距離愈大，則光強度的減弱愈顯著，故吸收度與溶液種類、溶液濃度、光通過樣品的長度有關。

由於奈米金粒子在波長 520nm 處有一個明顯的吸收峯，代表奈米金溶液易吸收波長 520nm 的光，本組以此原理作基礎，自製一個光度檢測器，搭配波長 520nm 的綠光雷射筆，以檢測奈米金溶液在此波長的透光度，作為奈米金溶液濃度改變與結構改變的判斷依據。

2. 以修飾後的奈米金溶液檢測鉛離子濃度的原理

如圖，若溶液內只含有修飾後的奈米金溶液，則吸收光譜如紅色線，在波長 520nm 處，有很強的吸收峯，但若加入鉛離子時，其奈米金的結構會改變，導致特徵吸收波長(520 nm) 消失，如圖中的黑線。本組藉由奈米金溶液透光度會隨著鉛離子濃度改變的原理，來檢測溶液中鉛離子的濃度。

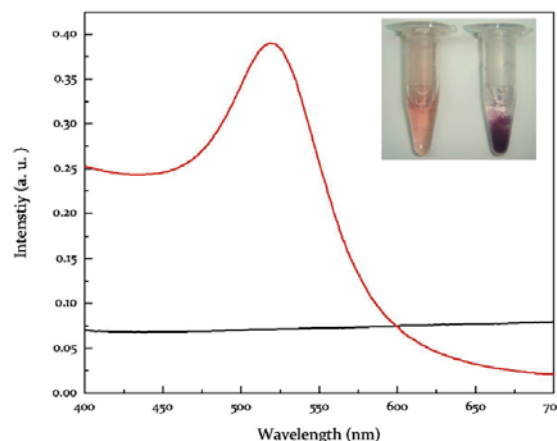


圖 5 修飾後奈米金的吸收光譜與和鉛離子反應後奈米金的吸收光譜⁵

3. 以相片像素中的R值判斷奈米金溶液顏色中綠光量的原理

RGB 是光學三原色 (R 紅、G 綠、B 藍)，改變 RGB 值，可改變顯示的顏色，此為電腦處理顏色的模式，一般來說，當一張照片被數位化時，每一點影像點都會被賦予不同的 RGB

值，疊加而成。RGB 值則是由 0 至 255 之間的一個整數，不同數值疊加會產生不同的色彩。

由於修飾後的奈米金溶液會吸收波長520nm的綠光，若加入鉛離子後，將導致特徵吸收波長(520 nm) 逐漸消失，代表此時的溶液較不會吸收綠光，代表此時看到的奈米金溶液，有較多的綠光，故可利用相片像素中的G值變化來判斷鉛離子對奈米金的影響。



圖 6 以 PhotoImpact 分析相片像素中的 RGB 值

陸、實驗步驟

一、 奈米金粒子的合成與吸收光譜的鑑定

實驗一、金奈米粒子之合成

1. 將圓底雙頸瓶及磁攪拌子先浸泡王水以除去所含之金屬離子。
2. 配製 50 mL 4 mM 之三鈉檸檬酸鹽溶液。
3. 配製 500 μ L 0.1 M 的四氯金酸溶液。
4. 以加熱迴流系統加熱 50 mL 4 mM 之三鈉檸檬酸鹽溶液至沸騰。
5. 沸騰後，快速加入 500 μ L 0.1 M 的四氯金酸至沸騰的檸檬酸鈉溶液中，持續攪拌 15 分鐘。
6. 攪拌 15 分鐘後，將熱源移開並將金奈米粒子溶液置於冰浴中冷卻至室溫。

二、 探討奈米金的基本性質

實驗二、探討金奈米粒子溶液有沒有廷得耳效應

1. 取 1mL 奈米金溶液，置於透明容槽內
2. 以雷射筆照射，以照片記錄實驗結果。

實驗三、探討金奈米粒子受溫度的影響情形

1. 取八份 1mL 的金奈米粒子溶液，裝入不同的玻璃容槽。
2. 將四支裝有奈米金溶液的容槽隔水加熱，分別加熱至 40°C、50°C、80°C，第四支則維持室溫，第五~七支容槽內的奈米金溶液則分別為 4°C、1°C 與 -15°C。
3. 以自製光度計檢測不同溫度下，奈米金溶液的透光度，並照相記錄。

實驗四、探討奈米金粒子受酸鹼度的影響

1. 取五份 0.5mL 的奈米金溶液，裝入五個容槽內。
2. 分別加入 0.5mL 的 2M、1M、0.5M、0.25M、0.125M 的鹽酸溶液，靜置 30 秒
3. 以自製的光度計檢測加酸後奈米金溶液的透光度，並照相記錄。
4. 配製 2M、1M、0.5M、0.25M、0.125M 的氫氧化鈉水溶液
5. 以氫氧化鈉取代鹽酸，重複步驟 1~3。

實驗五、探討金奈米粒子受電解質與非電解質的影響

1. 配製 1M 的氯化鈉、氯化鈣、硝酸鉛、酒精與雙氧水。
2. 取五份 0.5mL 的奈米金溶液，裝入五個不同的容槽內。
3. 分別加入 0.5mL 的氯化鈉、氯化鈣、硝酸鉛、3-硫醇丙酸、酒精與雙氧水至 0.5mL 的金奈米溶液中，靜置 30 秒。
4. 以自製的光度計檢測加上上述溶液後奈米金溶液的透光度，並照相記錄。

三、 探討以奈米金檢測溶液中鉛離子的可能性

實驗六、探討奈米金粒子檢測溶液中鉛離子的靈敏度

1. 各取 0.5 毫升的奈米金溶液裝入 8 管比色槽中
2. 秤取 1.656g 的硝酸鉛，以少量的水溶解，再加水至 5ml，配製出 1M 的硝酸鉛。
3. 取 1M 的硝酸鉛 1 毫升，加水至 10 毫升，配製出 0.1M 的硝酸鉛溶液
4. 以此類推，配製出 $10^{-2}M$ ~ $10^{-6}M$ 的硝酸鉛溶液
5. 取 0.5 毫升不同濃度的硝酸鉛溶液，分別加入 7 管裝有奈米金溶液的比色槽中，第 8 管則加入 0.5 毫升的蒸餾水。
6. 靜置 1 小時，以自製光度計測透光度。

實驗七、探討不同濃度的 3-硫醇丙酸對奈米金溶液的影響

1. 取 152 微升的 3-硫醇丙酸與 2 毫升的水混合，配製出 2 毫升 1M 的 3-硫醇丙酸溶液
2. 將上述的 3-硫醇丙酸溶液取出 1 毫升，加水至 10 毫升，配製出 100mM 的 3-硫醇丙酸溶液
3. 以此類推，分別配製出 10mM、1 mM、0.1 mM 的 3-硫醇丙酸溶液
4. 取 100 微升不同濃度的 3-硫醇丙酸溶液，分別加入到 5 管 900 微升的奈米金溶液中進行反應。
5. 反應後，將 5 管和 3-硫醇丙酸反應的奈米金溶液照相，並測量透光度。

實驗八、探討修飾後的奈米金粒子檢測溶液中鉛離子的靈敏度

1. 取 4.5 毫升的奈米金溶液裝入燒杯中
2. 配製出 1mM 的 3-硫醇丙酸溶液
3. 取 0.5 毫升的 1mM 的 3-硫醇丙酸溶液加至 4.5 毫升的奈米金溶液中
4. 靜置 1 天，使其反應完全。
5. 重複實驗六步驟 1~6。

實驗九、探討 3-硫醇丙酸對金奈米粒子檢測鉛離子的影響

1. 配製出 0.1mM 的 3-硫醇丙酸溶液
2. 重複實驗八的步驟。

追加實驗一、探討修飾後的奈米金檢測多重重金屬溶液中鉛離子濃度的可行性 (置於討論處)

1. 配製 1 公升 10^{-3} M 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3 混合液
2. 加入 10g 的氫氧化鈉使沉澱產生，靜置一天後，去除上層液，將沉澱蒐集於試管中
3. 加入過量的氨水至試管，待可溶物質溶解完畢後，置入離心機，將沉澱與溶液分離。
4. 刮下沉澱，至於烘箱烘乾，再置入試管以數滴硝酸溶解。
5. 將溶解後的物質回溶於 1 公升的水
6. 取 0.5mL 前處理過的溶液，與 0.5mL 修飾後的奈米金溶液混合，觀察並紀錄。

柒、研究結果

一、 奈米金粒子的合成

實驗一、奈米金粒子之合成

以 50 mL 4 mM 之三鈉檸檬酸鹽溶液與 500 μ L 0.1 M 的四氯金酸溶液配製出奈米金溶液，外觀為均勻的紅色。



圖 7 奈米金溶液的外觀

二、 探討奈米金的基本性質

實驗二、探討奈米金溶液有沒有廷得耳效應

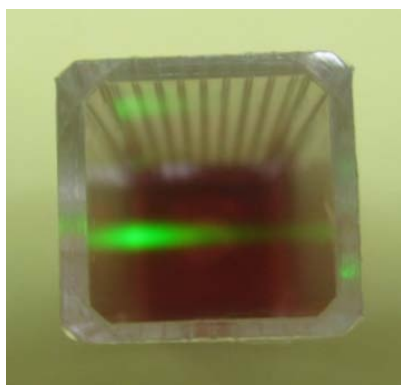


圖 8 以雷射筆照射奈米金溶液，有明顯的光徑

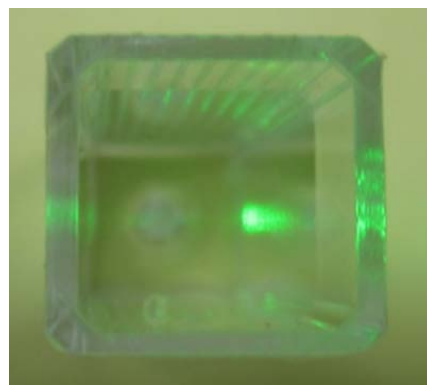


圖 9 以雷射筆照射氯化鈉溶液，無明顯的光徑

說明：

雷射光照射奈米金粒子後，因奈米金粒子顆粒大小的因素，雷射光被散射，形成明顯的光徑，而使廷得耳效應明顯，為膠體溶液的性質，比較食鹽水，因食鹽水為真溶液，顆粒更小，所以無明顯光徑。

實驗三、探討奈米金粒子受溫度的影響

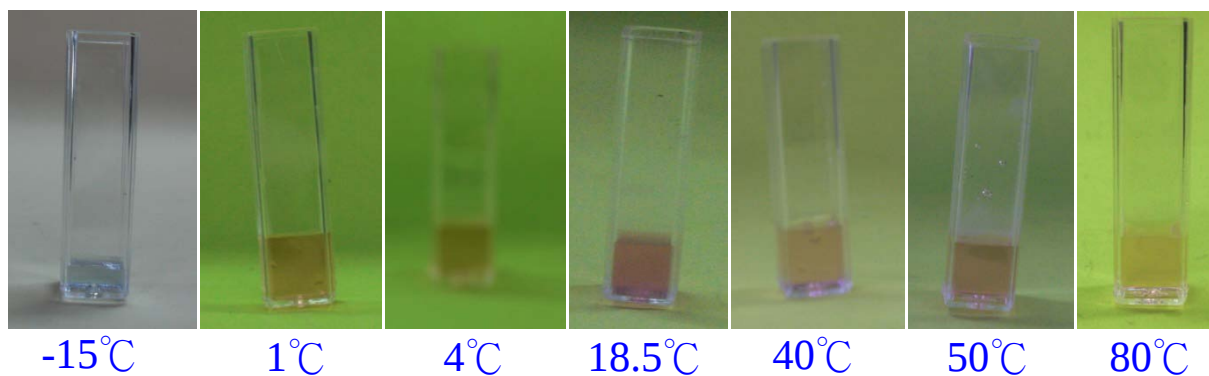
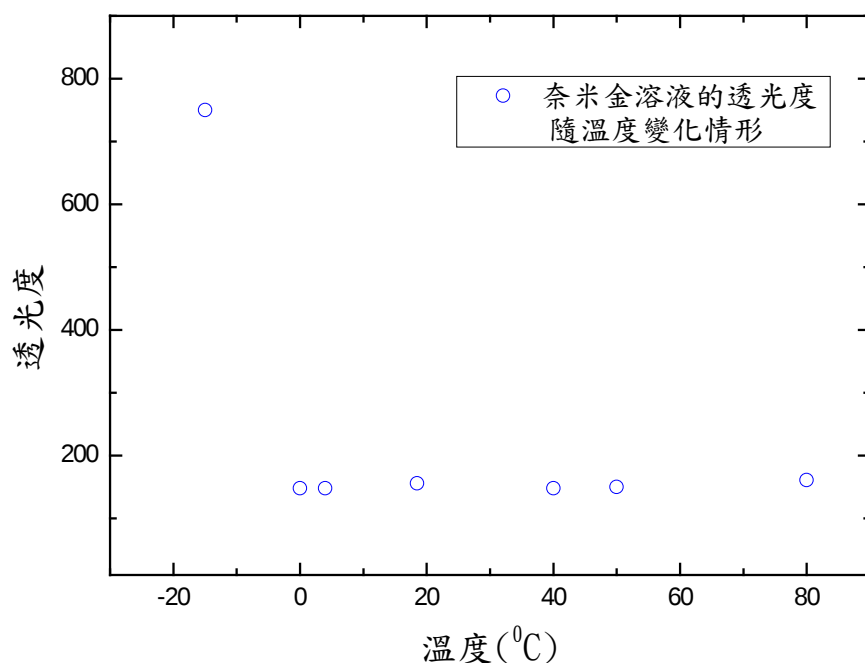


圖 10 改變溫度，奈米金溶液外觀的改變

說明：溫度從 0°C 到 80°C，奈米金溶液的顏色並無明顯變化，但 -15°C 時溶液變無色透明。



說明： 圖 11 改變不同溫度，奈米金溶液透光度的改變情形

溫度從 0°C 到 80°C，奈米金溶液的透光度並無明顯變化，但在 -15°C 時，透光度有明顯改變，顯示奈米金溶液在 -15°C 左右，其結構，如顆粒大小或聚集程度，將有明顯變化，而溫度從 0~80°C，對奈米金結構較無影響。

實驗四、探討金奈米粒子受酸鹼度的影響

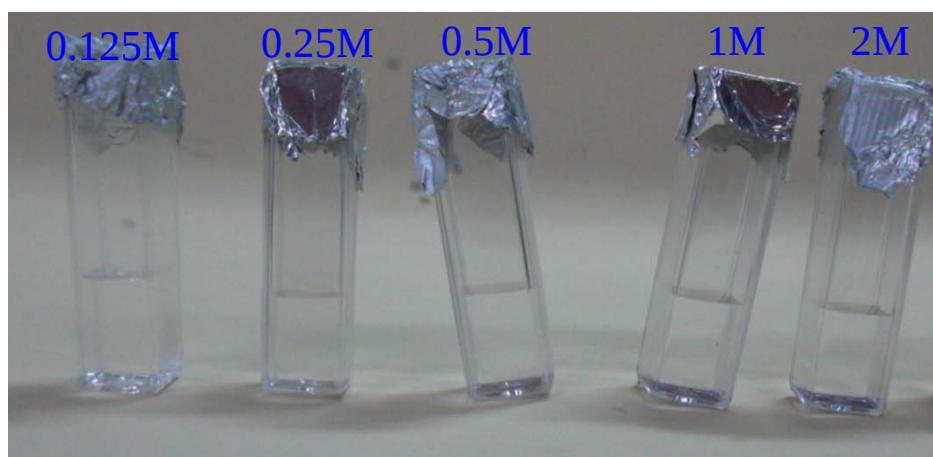


圖 12 將不同濃度的鹽酸加入奈米金溶液，奈米金溶液外觀的改變

說明：

當不同濃度的鹽酸加入奈米金溶液中，奈米金溶液顏色由紅色變為透明無色，顯示奈米金會與鹽酸發生反應，推測可能是因奈米金的顆粒極小，影響到金的活性。

以綠光雷射筆照射反應後的溶液，發現無光徑呈現，可見奈米金會溶解在鹽酸當中，反應後的顆粒變的較原本奈米金的顆粒小。

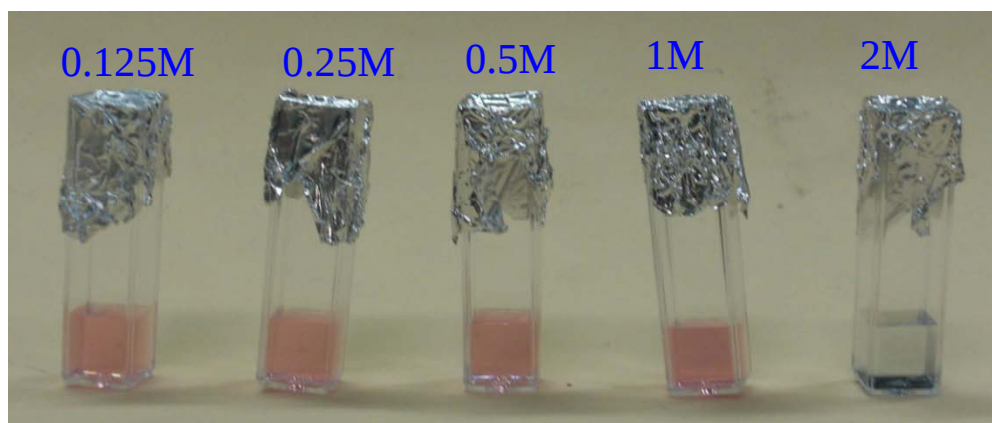


圖 13 將不同濃度的氫氧化鈉加入奈米金溶液，奈米金溶液的外觀的改變

說明：

當氫氧化鈉溶液的濃度為 2M 時，奈米金會與氫氧化鈉反應形成黑色沉澱，而當氫氧化鈉的濃度為 1M~0.125M 時，奈米金的外觀並無改變。

實驗五、探討奈米金粒子受電解質與非電解質的影響

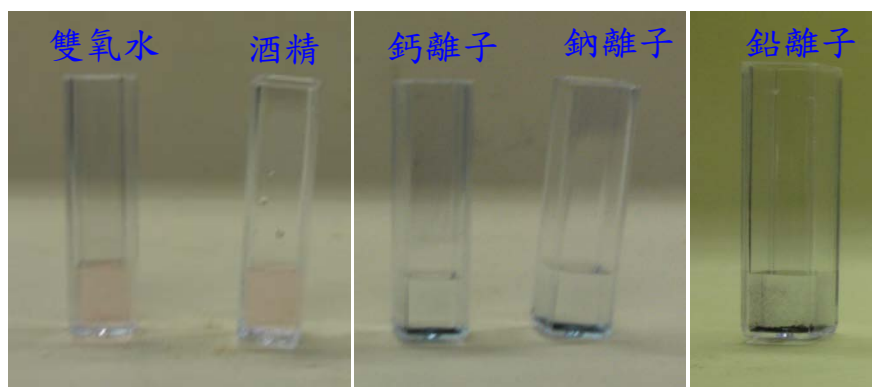


圖 14 將濃度 1M 的雙氧水、酒精、鈉離子、鈣離子與鉛離子加入到奈米金溶液後，奈米金溶液外觀的改變情形。

說明：

1. 將雙氧水、酒精等非電解質加入奈米金溶液，奈米金溶液並無明顯改變。
2. 將鈉離子、鈣離子與鉛離子等電解質加入奈米金溶液，則產生黑色沉澱。

實驗六、探討奈米金檢測溶液中鉛離子的靈敏度

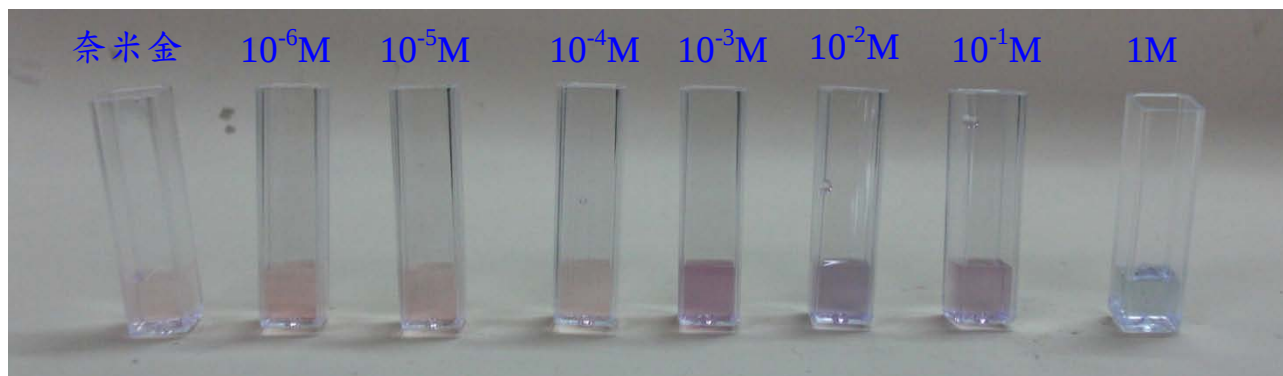


圖 15 將不同濃度的鉛離子加入奈米金溶液後，奈米金溶液的改變情形

說明：

1. 當鉛離子的濃度為 1M 時，產生黑色沉澱。
2. 當奈米金溶液為 $10^{-1}M \sim 10^{-3}M$ 時，奈米金顏色從紅紫色變紫色再變暗紅色。
3. 而當鉛離子濃度在 $10^{-4} \sim 10^{-6}M$ 時，奈米金顏色的變化較不易經由肉眼觀察出。

將上述的反應，靜置 1 天後，其顏色變化如下：

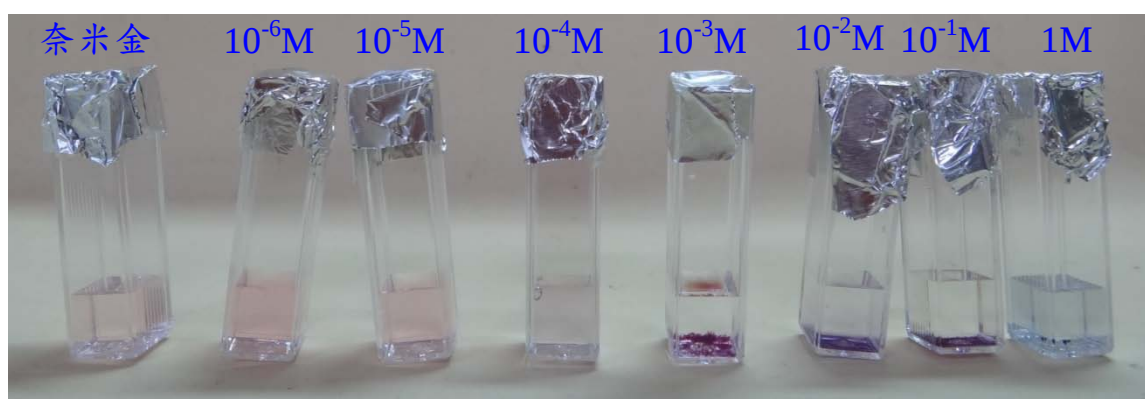


圖 16 將不同濃度的鉛離子加入奈米金溶液後，並靜置一天後，奈米金溶液的改變情形

說明：

1. 當鉛離子的濃度為 1M 時，產生黑色沉澱。
2. 當奈米金溶液為 $10^{-1}M \sim 10^{-3}M$ 時，奈米金溶液顏色從紫色變暗紅色的沉澱。
3. 當鉛離子濃度在 $10^{-4}M$ 時，奈米金溶液顏色呈淡紫色。
4. 當鉛離子濃度在 $10^{-5}M \sim 10^{-6}M$ 時，奈米金溶液顏色的變化較不易經由肉眼觀察出。

由於奈米金溶液在波長 520nm 處有一個明顯的吸收峯，且此吸收峯將隨奈米金溶液的濃度與結構而改變，故本組將樣品放入自製的光度計中進行測量。

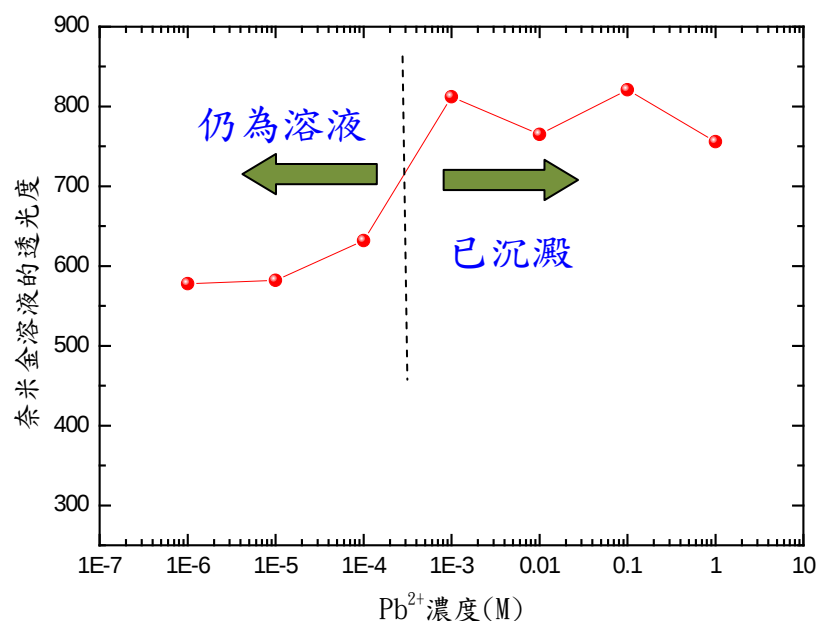


圖 17 將不同濃度的鉛離子加入修飾後的奈米金，並靜置一天，其透光度與硝酸鉛濃度的關係圖說明：

1. 當鉛離子濃度為 $1\text{M} \sim 10^{-3}\text{M}$ ，溶液澄清，故奈米金的透光度高，但無固定趨勢。
2. 當鉛離子濃度為 $10^{-4}\text{M} \sim 10^{-6}\text{M}$ 時，其奈米金溶液的透光度漸低，但降低的幅度不大。

實驗七、探討不同濃度的 3-硫醇丙酸對奈米金溶液的影響

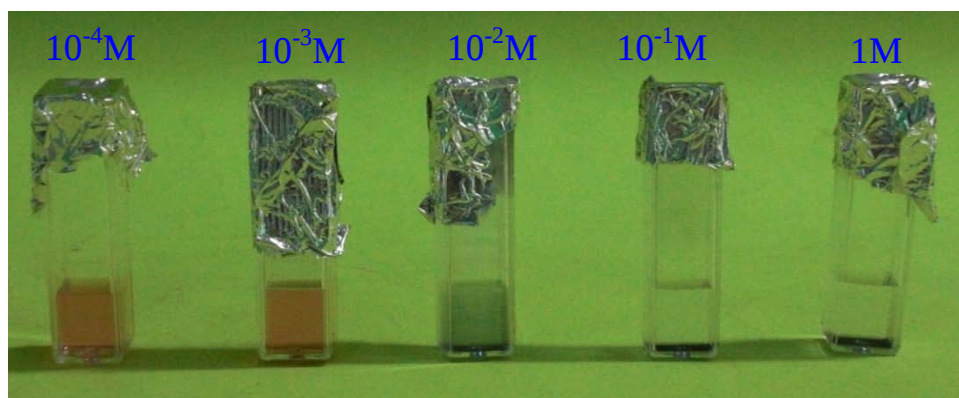


圖 18 將不同濃度的 3-硫醇丙酸加入到奈米金溶液後，奈米金溶液外觀的改變情形。

說明：

1. 當 3-硫醇丙酸濃度過高 ($1\text{M} \sim 10^{-2}\text{M}$) 時，奈米金溶液易產生沉澱，此濃度的 3-硫醇丙酸並不適合修飾奈米金。
2. 當 3-硫醇丙酸濃度為 $10^{-3}\text{M} \sim 10^{-4}\text{M}$ 時，此濃度的 3-硫醇丙酸可修飾奈米金粒子，而修飾前後奈米金溶液外觀無明顯改變。

實驗八、探討修飾後的奈米金檢測溶液中鉛離子的靈敏度

經查資料發現：若在奈米金粒子表面進行修飾 3-硫醇丙酸，則可提高奈米金偵測重金屬的能力，故本組以濃度 1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金，並加入不同濃度的鉛離子後發現：

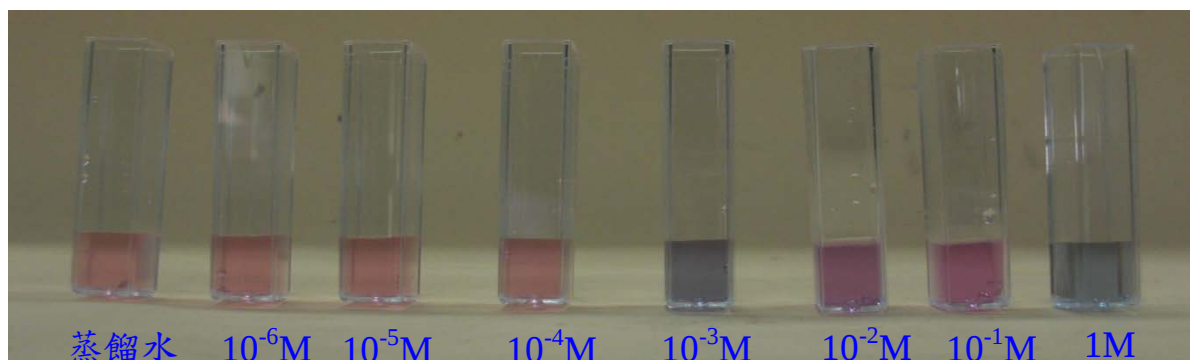


圖 19 以濃度 1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，將不同濃度的鉛離子加入修飾後的奈米金溶液後，奈米金溶液的改變情形

說明：

1. 當鉛離子濃度為 1M 時，產生十分細微的黑色沉澱，懸浮在溶液中。
2. 當鉛離子濃度在 $10^{-1}M$ 到 $10^{-3}M$ 時，奈米金溶液從紅色變成紫色再變藍色。
3. 當鉛離子濃度在 $10^{-4}M$ ~ $10^{-6}M$ 時，奈米金溶液顏色的變化較不易經由肉眼觀察出。

將上述的反應，靜置 1 天後，其顏色變化如下：

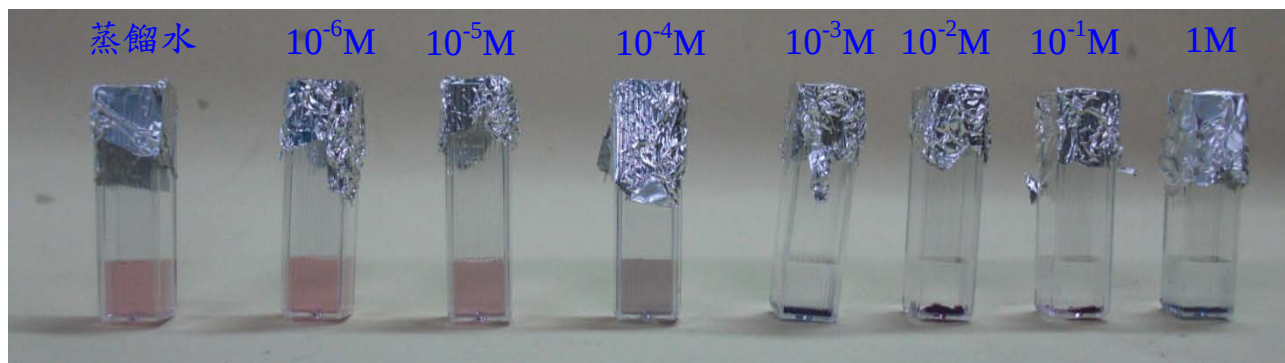


圖 20 以濃度 1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，將不同濃度的鉛離子加入修飾後的奈米金溶液後，並靜置一天後，奈米金溶液的改變情形

說明：

1. 當鉛離子濃度為 1M 時，產生黑色沉澱。
2. 當鉛離子濃度為 $10^{-1}M$ ~ $10^{-3}M$ 時，會產生紅紫色沉澱。
3. 當鉛離子濃度為 $10^{-4}M$ 時，奈米金溶液變為紫色。
4. 鉛離子濃度為 $10^{-5}M$ ~ $10^{-6}M$ 時，則奈米金溶液外觀改變不明顯。

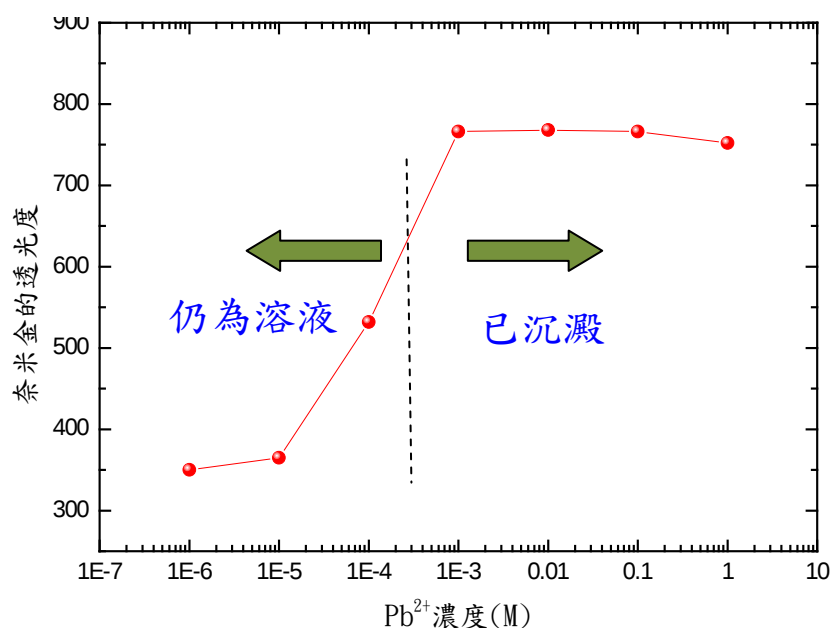


圖 21 以濃度 1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，將不同濃度的鉛離子加入修飾後的奈米金溶液後，並靜置一天後，測量奈米金溶液透光度與 Pb^{2+} 濃度的關係

說明：

1. 當鉛離子濃度為 $1\text{M} \sim 10^{-3}\text{M}$ 時，因產生沉澱，溶液澄清，故透光大。
2. 當鉛離子濃度為 $10^{-4}\text{M} \sim 10^{-6}\text{M}$ 時，溶液透光度漸小，且變小的趨勢較明顯。

實驗九、探討 3-硫醇丙酸對奈米金粒子檢測鉛離子的影響

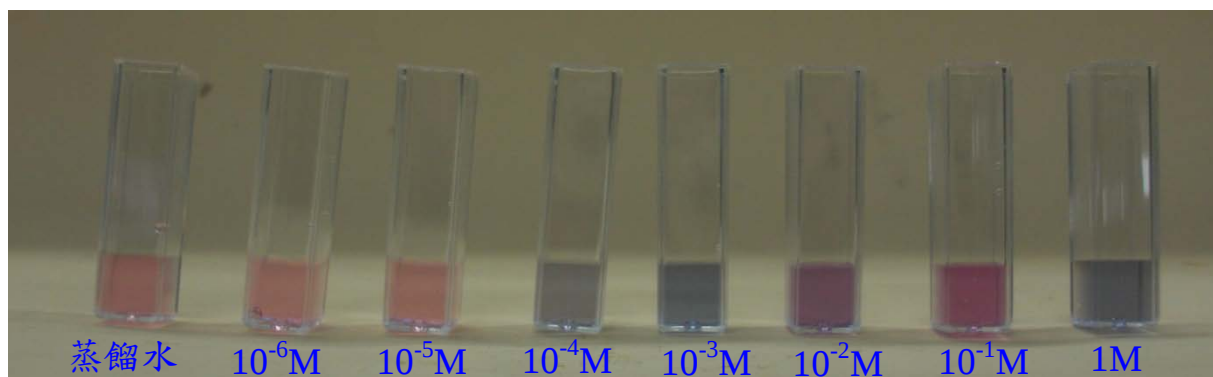


圖 22 以濃度 0.1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，將不同濃度的鉛離子加入修飾後的奈米金溶液後，奈米金溶液的改變情形

說明：

1. 當鉛離子濃度為 1M 時，產生十分細微的黑色沉澱，懸浮在溶液中。
2. 當鉛離子濃度在 10^{-1}M 到 10^{-4}M 時，奈米金溶液從紅色變成紫色再變藍色。
3. 當鉛離子濃度在 $10^{-5}\text{M} \sim 10^{-6}\text{M}$ 時，奈米金溶液顏色的變化較不易經由肉眼觀察出。

將上述的反應，靜置 1 天後，其顏色變化如下：

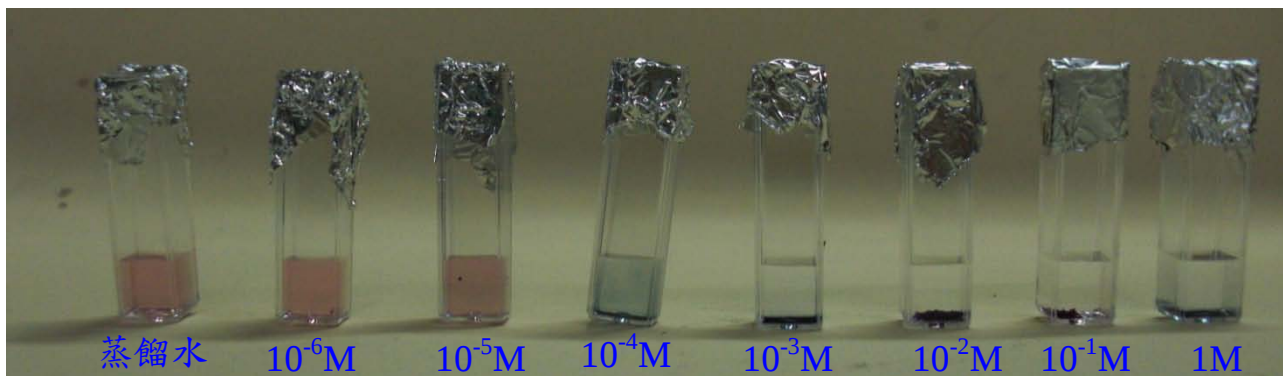


圖 23 以濃度 0.1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，將不同濃度的鉛離子加入修飾後的奈米金溶液後，並靜置一天後，奈米金溶液的改變情形

說明：

1. 當鉛離子濃度為 1M 時，產生黑色沉澱。
2. 當鉛離子濃度為 $10^{-1}M \sim 10^{-2}M$ 時，會產生紅紫色沉澱。
3. 當鉛離子濃度為 $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ 時，產生藍黑色沉澱。
4. 鉛離子濃度為 $10^{-5}M \sim 10^{-6}M$ 時，則奈米金溶液顏色改變不明顯。

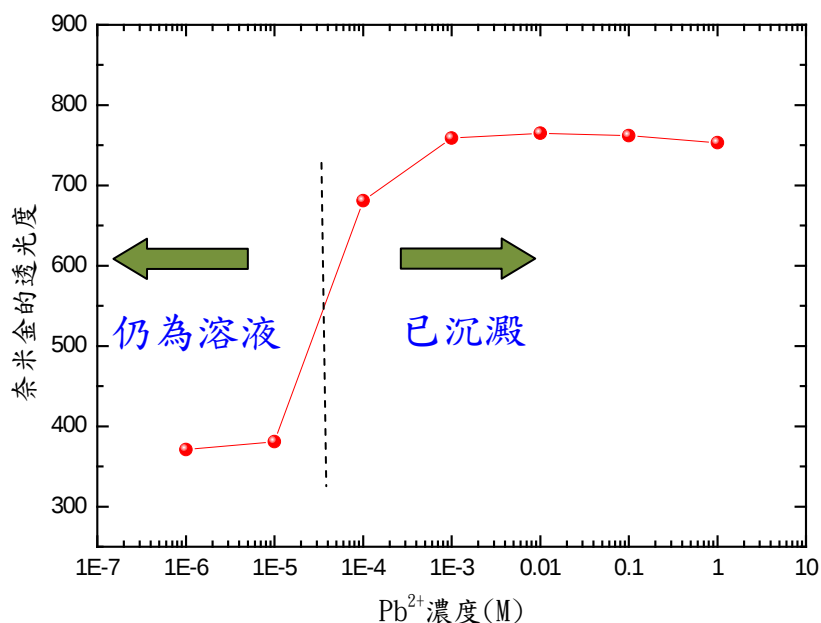


圖 24 以濃度 0.1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，將不同濃度的鉛離子加入修飾後的奈米金溶液後，並靜置一天後，測量奈米金溶液透光度與 Pb^{2+} 濃度的關係

說明：

1. 當鉛離子濃度為 $1M \sim 10^{-4}M$ 時，因產生沉澱，溶液澄清，故透光度大。
2. 當鉛離子濃度為 $10^{-5}M$ 時，溶液透光度突然變小，但 $10^{-5}M \sim 10^{-6}M$ 變小的趨勢不明顯。

捌、討論

一、奈米金粒子的合成

1. 金奈米粒子之合成

本組所使用的奈米金溶液，是用化學還原法。經查文獻發現，此方法所合成的奈米金粒子大小為 13 nm，濃度為 15 nM，外觀為均勻的紅色，保存方法為將奈米金溶液保存在 4°C 的冰箱中。

2. 金奈米粒子的吸收光譜

顆粒大小為 13 nm 的奈米金溶液，在波長 520nm 處有一個明顯的吸收峰，代表奈米金溶液易吸收波長 520nm 的光，換句話說，520nm 的綠光較不易透過奈米金溶液，此波長的透光度將較低。

本組想用簡單儀器作測量，故以市售波長 $532 \pm 10\text{nm}$ 的綠光雷射筆，檢測奈米金溶液的透光度，因奈米金透光度會隨其結構而改變，故本組以此作為奈米金溶液結構改變的判斷。

二、 探討奈米金的基本性質

1. 奈米金粒子受溫度的影響

- (1) 奈米金溶液在 0~80°C 間，顏色與透光度均無明顯變化，顯示高溫對奈米金結構較無影響。
- (2) 奈米金溶液在 0~-15°C 間，會結冰，並且變為透明無色，顯示低溫會讓奈米金的結構改變。

2. 奈米金粒子受酸鹼度的影響

與鹽酸的反應：

- (1) 當鹽酸加入奈米金溶液，其顏色會變為透明無色，顯示奈米金會與鹽酸發生反應。
- (2) 反應後的奈米金溶液無廷得耳效應，可見奈米金會與鹽酸反應，而使其顆粒變小。
- (3) 金是很穩定的金屬，不易與酸反應，故本組推測是因奈米金的顆粒極小，影響到金的活性。

與氫氧化鈉的反應：

當氫氧化鈉溶液的濃度為 2M 時，奈米金會與氫氧化鈉反應形成黑色沉澱，而當氫氧化鈉濃度為 1M~0.125M 時，奈米金的外觀並無改變，顯示氫氧化鈉較不影響奈米金的結構。

3. 奈米金粒子受電解質與非電解質的影響

- (1) 奈米金粒子較易受到電解質影響，而產生聚集沉澱，因正離子的電荷會中和奈米金表面的負電，使奈米金粒子不再因電荷排斥而分開，而聚集在一起，產生顏色改變或沉澱。
- (2) 而同濃度的非電解質如雙氧水、酒精等，則對奈米金溶液無明顯影響。

三、 探討以奈米金檢測溶液中鉛離子的可能性

1. 不同濃度的 3-硫醇丙酸對奈米金溶液的影響

- (1) 3-硫醇丙酸濃度並非越高越好，若濃度在 $1\text{M} \sim 10^{-2}\text{M}$ 間，奈米金易產生沉澱，無修飾效果。
- (2) 本組經查文獻，並以實驗驗證：3-硫醇丙酸濃度為 $10^{-3}\text{M} \sim 10^{-4}\text{M}$ 時，較易修飾奈米金表面，而修飾前後的奈米金溶液外觀並無明顯改變。

2. 比較修飾前後的奈米金粒子檢測鉛離子的靈敏度

- (1) 修飾後的奈米金顏色隨鉛離子濃度改變程度較明顯。

修飾後的奈米金與濃度 10^{-1}M 到 10^{-3}M 的鉛離子混和時，奈米金溶液從紅色變成紫色再變藍色，而未經修飾的奈米金溶液顏色變化較不明顯。

- (2) 修飾後的奈米金溶液對 $10^{-4}\text{M} \sim 10^{-6}\text{M}$ 的鉛離子濃度較敏感

修飾後的奈米金與濃度 10^{-4}M 到 10^{-6}M 的鉛離子混合時，奈米金溶液的透光度從 532 到 350Lux，相差 182，而未經修飾的奈米金溶液透光度則從 632 到 578 Lux，差異較小。

3. 比較不同濃度的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，對檢測鉛離子靈敏度的影響

相同點

- (1) 當鉛離子濃度從 $1 \sim 10^{-3}\text{M}$ ，奈米金顏色變化均為黑色沉澱→紅紫色溶液→紫色溶液→藍色。

相異點

- (1) 當鉛離子濃度為 $10^{-4} \sim 10^{-6}\text{M}$ 間，以 1mM 的 3-硫醇丙酸修飾的奈米金透光度變化較明顯。
- (2) 當奈米金溶液與濃度 10^{-4}M 的鉛離子反應，且靜置 1 天後，以 0.1mM 的 3-硫醇丙酸修飾的奈米金溶液會產生沉澱，而以 1mM 的 3-硫醇丙酸修飾的奈米金溶液則會變紫色。

4. 以修飾後奈米金粒子檢測鉛離子的方法探討

先以沉澱與否做判斷



再以顏色變化做判斷



最後以透光度做判斷

- (1) 有沉澱，則濃度約在 1M
- (2) 若為暗紅色，則濃度為 10^{-1}M 、若為紫色，則濃度為 10^{-2}M 、若為藍色，則濃度為 10^{-3}M
- (3) 若顏色無法判斷，則可使其反應一天，若溶液反應一天後才變為淡紫色，則濃度約為 10^{-4}M
- (4) 當顏色仍無法判斷，則可透過透光度來做判斷(見後方討論)。

5. 以修飾後的奈米金粒子檢測 10^{-5}M ~ 10^{-6}M 鉛離子的可能性

- (1) 當硝酸鉛濃度為 10^{-4}M 到 10^{-6}M 時，奈米金的透光度隨 Pb^{2+} 濃度減少而變小
- (2) 當硝酸鉛濃度小於 10^{-6}M 後，奈米金透光度變化已經不明顯，
- (3) 進一步分析發現，當硝酸鉛濃度為 10^{-4}M 到 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 間，奈米金的透光度與 Pb^{2+} 濃度的關係幾乎為一直線(本圖因橫坐標取 $\log$ 值故看不出為直線)，故可以一直線方程式表示此區間的趨勢，其方程式為 $y = 1.83592 \times 10^6 x + 339.47087$ ， y 為奈米金溶液的透光度， x 為 Pb^{2+} 的濃度，見下圖。

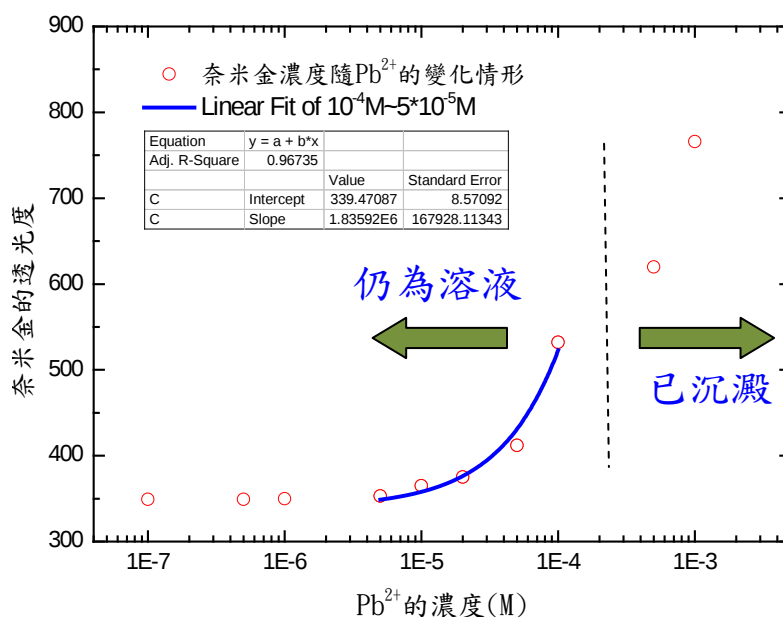


圖 25 以濃度 1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，將不同濃度的鉛離子加入修飾後的奈米金溶液後，並靜置一天後，測量奈米金溶液透光度與 Pb^{2+} 濃度的關係，並將 10^{-4}M ~ $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 區間的趨勢以線性方程式表示。(橫軸取 $\log$ 值)

- (4) 若橫軸正常呈現，則各點分布如下圖：

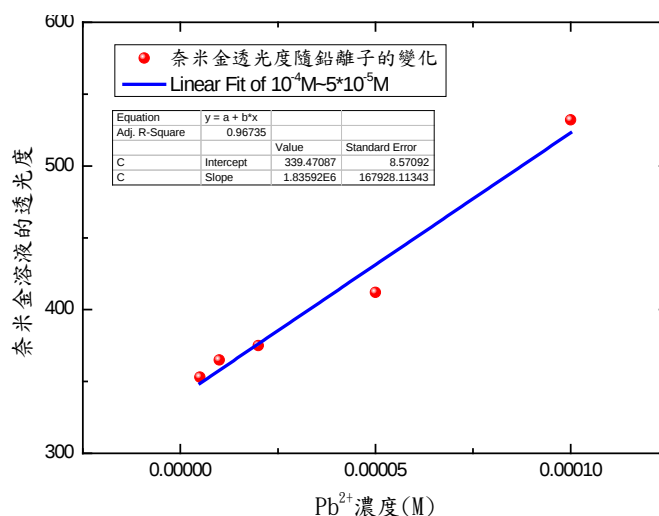


圖 28 以濃度 1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，將不同濃度的鉛離子加入修飾後的奈米金溶液後，並靜置一天後，測量奈米金溶液透光度與 Pb^{2+} 濃度的關係，並將 10^{-4}M ~ $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 區間的趨勢以線性方程式表示。(橫軸取正常值)

(5) 當鉛離子濃度在 10^{-4} M 到 5×10^{-5} M 間，檢測鉛離子濃度的方法：

先以本組自製的光度計做檢測而得到奈米金的透光度(y 值)，帶入方程式後可得到 Pb^{2+} 的濃度(x 值)，其方法為

$$Pb^{2+} \text{ 濃度} = \frac{\text{透光度} - 339.47087}{1.83592 \times 10^6}$$

四、以相片像素的 G 值探討 Pb^{2+} 濃度的可能性

修飾後的奈米金溶液會吸收波長 520nm 的綠光，加入鉛離子後的奈米金，則較不會吸收綠光，代表此時看到的奈米金溶液，有較多的綠光，故本組將實驗結果以數位相機拍照，並以電腦軟體 photoImpact 提取相片像素中的 G 值，並以 G 值變化來判斷鉛離子濃度對奈米金的影響。

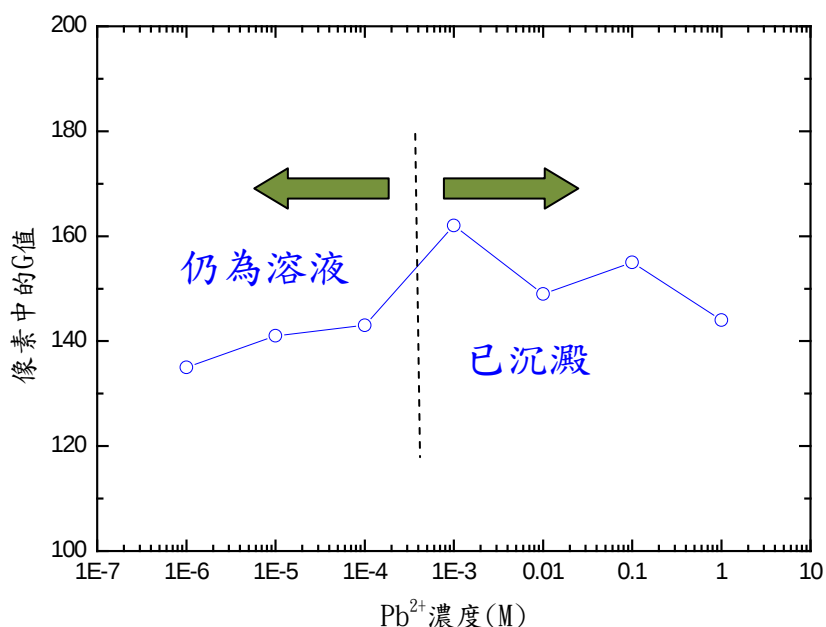


圖 26 將不同濃度的鉛離子加入未修飾的奈米金，並靜置一天，其像素中的 G 值與硝酸鉛濃度的關係

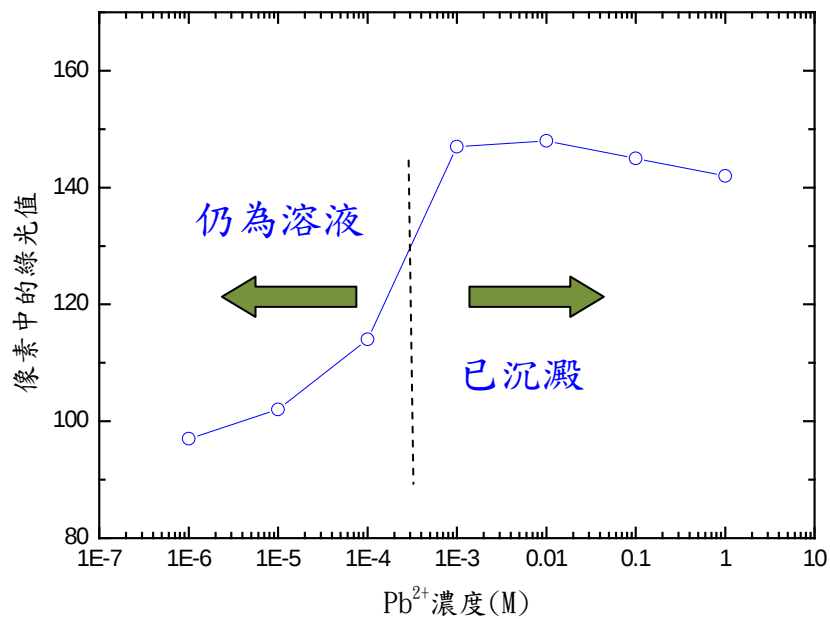


圖 37 以濃度 1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，將不同濃度的鉛離子加入修飾後的奈米金溶液後，並靜置一天後，像素中 G 值與 Pb²⁺濃度的關係圖

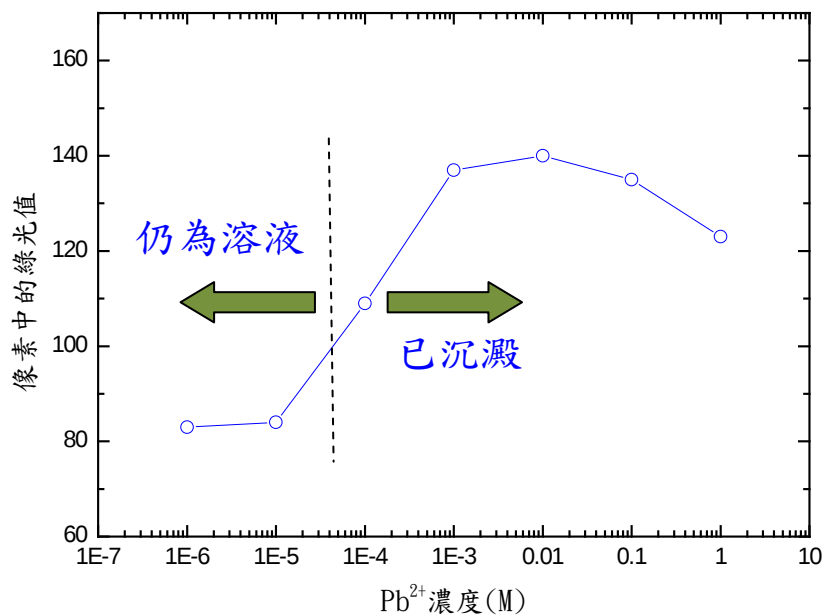


圖 28 以濃度 0.1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，將不同濃度的鉛離子加入修飾後的奈米金溶液後，並靜置一天後，像素中 G 值與 Pb²⁺濃度的關係圖

說明：

- (1) 此結果與透光度所量測到趨勢相同
- (2) 以濃度 1mM 3-硫醇丙酸所修飾的奈米金粒子，對 Pb²⁺濃度變化最為靈敏

五、 奈米金偵測真實樣品的可能性

1. 遭遇問題：

真實樣品中可能會同時含有許多離子，會干擾奈米金對鉛離子的偵測，如從工廠排放的廢水，溶液中可能含有各種不同的離子。

2. 解決方法：(理論上)

本組利用 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，讓奈米金會有選擇性地抓取重金屬離子，但若溶液中同時含有許多重金屬離子，則需先將樣品做前處理，本組使用沉澱法去除鉛離子以外的重金屬離子，讓奈米金單單只對鉛離子作偵測。

理論上，若樣品當中同時含有 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 與 Pb^{2+} 時，透過以下方法，可去除鉛離子以外的重金屬離子，讓奈米金只偵測到樣品中的鉛離子，其方法如下：

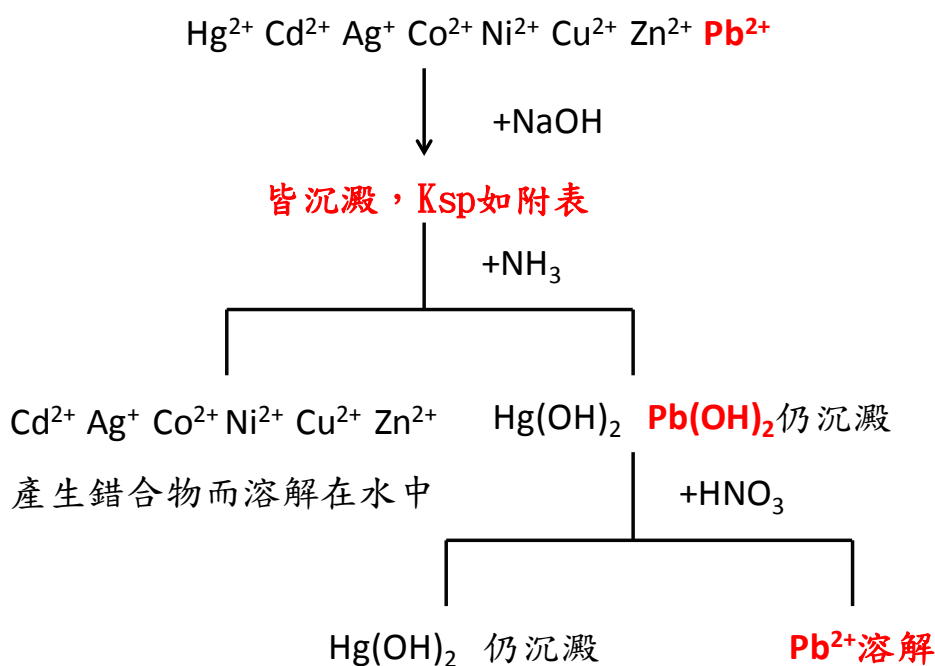
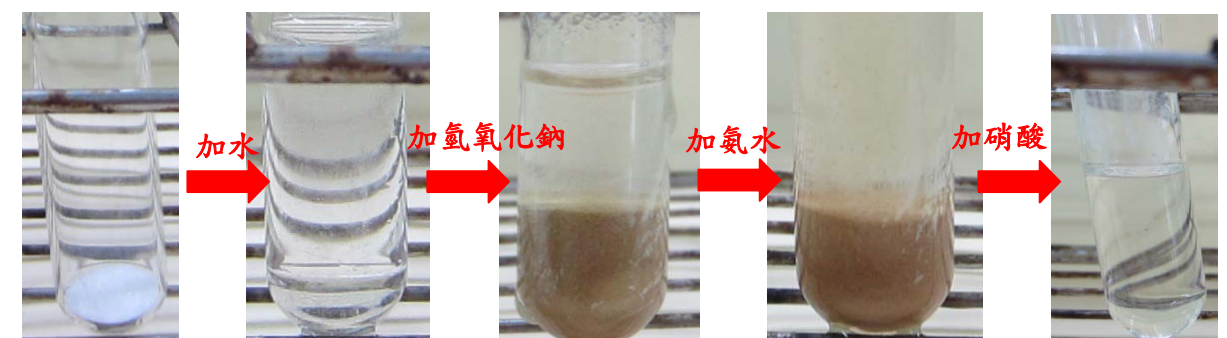


圖 29 溶液中同時含有 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 與 Pb^{2+} 的前處理方法

3. 沉澱法實驗結果：(實驗上)

為了確保沉澱法的可行性，本組先做了以下的沉澱實驗確認沉澱情形，再實際配製一個重金屬混合液，以證實此方法去除干擾是可達成的。

(1) 觀察鉛離子經此前處理後的情形：



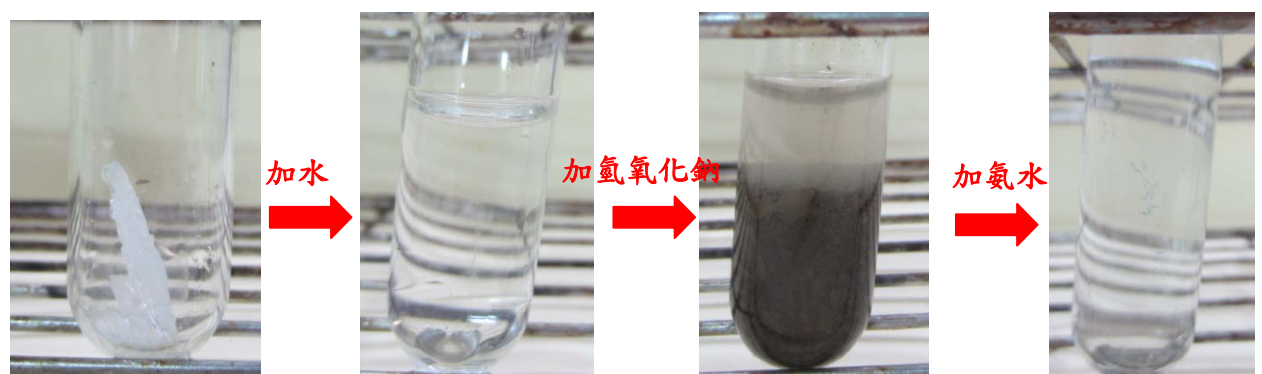
硝酸鉛粉末 → 加水 → 硝酸鉛溶液 → 加氫氧化鈉 → 氫氧化鉛沉澱 → 加氨水 → 仍沉澱 → 加硝酸 → 遇硝酸溶解

(2) 觀察銅離子經此前處理後的情形



硝酸銅晶體 → 加水 → 硝酸銅溶液 → 加氫氧化鈉 → 氫氧化銅沉澱 → 加氨水 → $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液

(3) 觀察銀離子經此前處理後的情形



硝酸銀晶體 → 加水 → 硝酸銀溶液 → 加氫氧化鈉 → 氫氧化銀沉澱 → 加氨水 → $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 溶液

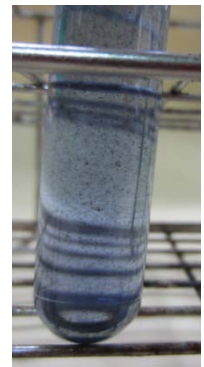
4. 測量重金屬混合液的實驗過程



加氫氧化鈉



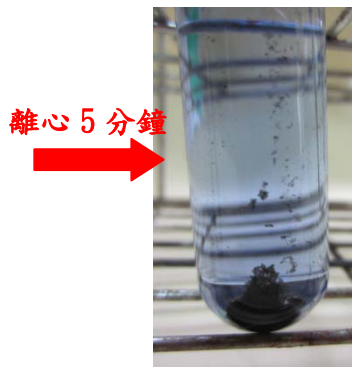
加氨水



配製 1 公升 10^{-3}M 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3 的混合液，混合液呈無色透明

產生 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 AgOH 沉澱
靜置後，收集杯底沉澱至試管

產生 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 水溶液， $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 仍然沉澱



離心 5 分鐘



將沉澱烘乾後，
回溶於 1 公升水



經前處理後的
樣品，溶液只
含鉛離子

取 0.5mL 樣品與
0.5mL 的奈米金
混合



收集 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉澱

偵測結果：呈藍色

5. 測量重金屬混合液的實驗結果

奈米金偵測樣品後變為藍色，顯示原樣品中鉛離子濃度約為 10^{-3}M ，與最初配製的鉛離子濃度相符，可見修飾後的奈米金溶液搭配沉澱法，偵測重金屬混合液中鉛離子的濃度是可達到的。

6. 測量重金屬混合液的誤差探討

(1) 因氫氧化物沉澱溶解而造成的誤差

本前處理是為了偵測鉛離子的濃度，故氫氧化鉛沉澱在水中的溶解量，決定了誤差值的大

小，經查各氫氧化物的溶度積常數後發現：在本實驗的條件下： OH^- 濃度為 0.25M ， $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉澱在溶液中的濃度為 $2.2 \times 10^{-19}\text{M}$ ，在水中的濃度為 $1.43 \times 10^{-20}\text{M}$ ，故因沉澱的氫氧化鉛溶解在水中所造成的誤差最多只有 $2.2 \times 10^{-19}\text{M}$ ，誤差極小，可忽略。

(2) 因實驗操作所造成的誤差如下：

- 沉澱難完整收集，部分會漂浮在水中
- 氫氧化銀與氫氧化銅是否已被氨水溶解完全較難判斷。

化合物	化學式	溫度	溶度積常數
氫氧化鉛	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	25°C	1.43×10^{-20}
氫氧化銀	AgOH	20°C	1.52×10^{-8}
氫氧化銅	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	25°C	4.8×10^{-20}

玖、結論

一、 奈米金的基本性質

奈米金結構易受低溫(0°C 以下)、酸與電解質影響，但較不受到高溫、鹼與非電解質影響。

二、 奈米金檢測鉛離子的方法

1. 本組以 1mM 的 3-硫醇丙酸修飾奈米金粒子，並利用修飾後的奈米金遇 Pb^{2+} 會產生顏色變化的特性，搭配自製光度計，成功地檢測溶液中 Pb^{2+} 的濃度，靈敏度可到 $5 \times 10^{-5}\text{M}$
2. 以修飾後奈米金粒子檢測鉛離子，可先以沉澱與否做判斷，有沉澱，則濃度約在 1M，再以顏色變化做判斷，若為暗紅色、紫色、藍色，則濃度分別為 10^{-1}M 、 10^{-2}M 、 10^{-3}M ，若顏色無法判斷，可使其反應一天，若反應一天後才變為淡紫色，則濃度約為 10^{-4}M ；若也無沉澱也無顏色變化，則以透光度做判斷，將透光度帶入 $y = 1.83592 \times 10^6 x + 339.47087$ (y 為奈米金溶液的透光度， x 為 Pb^{2+} 的濃度)，則可判斷 $10^{-4}\text{M} \sim 5 \times 10^{-5}\text{M}$ 間鉛離子溶液的濃度。
3. 本組以相片像素中的 G 值探討奈米金溶液遇到 Pb^{2+} 時顏色的改變，所得結果與透光度所量測到趨勢相同，顯示以 G 值探討溶液中 Pb^{2+} 濃度，也為一可行的辦法。
4. 透過奈米金的修飾搭配沉澱法，奈米金偵測重金屬混合液中的鉛離子濃度變得可行，本組利用學校可提供的重金屬藥品，在實驗上成功且準確的偵測了同時含有 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 與 Ag^+ 等重金屬混合液中鉛離子的濃度。
5. 利用奈米金的修飾搭配沉澱法，就算溶液中同時含有 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 與 Pb^{2+} ，仍可將鉛離子獨立出來，讓奈米金偵測鉛離子的濃度。
6. 未來將持續實驗，驗證修飾後的奈米金溶液偵測重金屬混合液的可能性，並測量生活中實際的樣品，如工業廢水中鉛離子的濃度。

拾、參考資料

1. 劉己維、林泐蔚、黃志清、張煥宗；奈米材料之綠色合成法及應用；CHEMISTRY (The Chinese Chemical Society, Taipei) December 2007, Vol. 65, No. 4, pp. 419-424。
2. 維基百科 <http://zh.wikipedia.org/wiki/%E5%A5%88%E7%B1%B3%E9%BB%83%E9%87%91>
3. 王俐婷、胡雅淳、薛聿涵、徐孟君；吸金耶！磁性奈米金粒的製造與修飾；中華民國第四十七屆中小學科學展覽會作品說明書。
4. 李映瑩、蔡宗霖、謝達斌；金奈米於生物醫學上的應用化學；第六十八卷第 1 期 11-20 頁。
5. 劉鎮宇、邱泰嘉、張志聰、胡焯淳，鉛離子之金奈米粒子感測器。
6. 林育申、林哲仁；金奈米粒子之合成與吸收光譜鑑定國立臺灣大學化學系；大學普通化學實驗，第十二版，國立臺灣大學出版中心：台北，民國九十七年。

【評語】 030202

本作品製作金奈米粒子，並修飾含硫醇基與羧基的物質鍵結金奈米與鉛離子，增加鉛離子濃度的靈敏度。唯對鉛離子的選擇性較弱需事先做定性分析，去除其他的離子，才能與金奈米作用。作品有創意，未來可思考如何改進選擇性的方向。