

中華民國第 56 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 化學科

最佳團隊合作獎

050213

環保回收廢金法與鉛離子檢測之研究

學校名稱：國立臺南第一高級中學

作者： 高一 林隆軒 高一 楊承遠	指導老師： 陳立偉 楊志鴻
-------------------------	---------------------

關鍵詞：電解退鍍、吸光值、金奈米粒子

摘要

本研究希望找出一種環保的回收黃金方法，不僅可應用於低濃度之鉛離子檢測，並且可以形成 10nm 左右的含金奈米粒子。

我們常聽到：「黃金如同鉑金和石墨一般，均可視為惰性電極，於正極只負責傳輸電子。」這樣的說法真的完全正確嗎？經本研究發現，當電解質改為十二烷硫酸鹽、硫代尿素及助導電劑等混合溶液時，正極的金原子會進行氧化反應，失去電子後形成含金奈米粒子，不僅能從正極基板剝除，形成陽極泥沉澱或還原電鍍到負極上，沉澱透過改質更可以得到不同尺寸的含金奈米粒子。

研究結果證實可從電子垃圾中環保地回收黃金，有效地替代了傳統強腐蝕性的王水或劇毒的氰化物等溶金技術，並能快速且低成本地檢測水質鉛離子含量。

壹、研究動機

歷屆科展有幾件作品探討過含金奈米粒子吸附鉛離子的化學檢測方法，後來在科學教育月刊也有看到類似的文章。

這類方法中的奈米級粒子均是先用王水溶解純金後製成四氯金酸溶液，然後再修飾成含金奈米粒子。其聚集鉛離子的過程讓我們聯想到了清潔劑的去汙原理(羧基親水端 v.s. 疏基親金端)的畫面，同時考量到實際去汙時，常常需要「搓揉」才可破壞油污與纖維附著力，順利去除油污，我們認為如果能透過提供電壓(類似搓揉)之電力作功原理來促進電解退鍍反應的發生，讓正極的金原子失去電子被剝除後變成金離子溶入水中，並且跑到負極還原回來，或許是可以大膽嘗試的方向！

加上近日有關老化自來水管可能釋出鉛離子的話題再度延燒，若長期飲用這種水質可能會造成鉛中毒的疑慮。針對以上這些問題，我們想要用很環保的回收電子垃圾中的黃金、很低的成本形成含金奈米粒子、並且可以很快速又簡便地檢測出水質中的微量鉛離子，所以開啟了一系列的研究。

貳、研究目的

根據原理的討論、相關文獻探討及網路資源搜尋，我們選擇了幾種電解質及電極材料，發展具體的研究架構，進行「電硫剝金檢測鉛」的深入探討。

- 一、探討不同種類的電解質溶液的導電度及酸鹼值變化。
- 二、探討不同種類的電解質溶液與電極材料的電解結果。
- 三、探討回收之含金奈米粒子檢測水質鉛離子的可行性。
- 四、實際環保回收廢金與電解產物的改質及分析。

參、研究設備與器材

一、研究器材

(一)實驗藥品及來源:

材料	來源處
3-巰基丙酸(3-Sulfanylpropanoic Acid, C ₃ H ₆ O ₂ S)	學校實驗室提供,Alfa Aesar
十二烷硫酸鈉(C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na)	學校實驗室提供,島久藥品株式會社
硫代尿素(SC(NH ₂) ₂)	某國立大學化學系提供
硫代硫酸鈉(Na ₂ S ₂ O ₃)	學校實驗室提供,島久藥品株式會社
檸檬酸鈉(Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	學校實驗室提供,島久藥品株式會社
亞硫酸鈉(Na ₂ SO ₃)	學校實驗室提供,島久藥品株式會社
硝酸鉛(Pb(NO ₃) ₂)	學校實驗室提供,島久藥品株式會社
蒸餾水	學校實驗室提供
純金項鍊及含金廢電路基板	自行購買
碳棒、不鏽鋼片	學校實驗室提供

(二)實驗器材

1. 一般器材:

燒杯、錐形瓶、溫度計、秤量匙、滴管、封口膜、膠帶、pH 計

2. 特殊器材:分光光度計



分光光度計



電子天平



磁石攪拌加熱板



導電度計



三用電表



電源供應器

肆、研究過程與方法

一、相關原理與技術探討

(一) 奈米金吸附鉛離子與肥皂分子去污原理

從瀏覽文獻得知，金與硫會形成金硫鍵，因此將金奈米粒子表面修飾上3-巯基丙酸(MPA)，此分子除了具有與金產生鍵結之硫醇官能基外，另一端具有羧基官能基，因此鍵結後能增加金奈米粒子表面的負電荷。

當溶液中加入鉛離子時，金奈米粒子表面的辨識分子(MPA)藉由其羧基端與鉛離子結合(如圖4-1-1所示)，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。當金奈米粒子尺寸因聚集而愈來愈大時，導致表面電漿共振的特殊吸收峰會開始往紅位移的方向移動。由上述理論可知，羧基親鉛端和巯基親金端這樣的行為和肥皂分子利用親水端和親油端去除油污的原理類似。

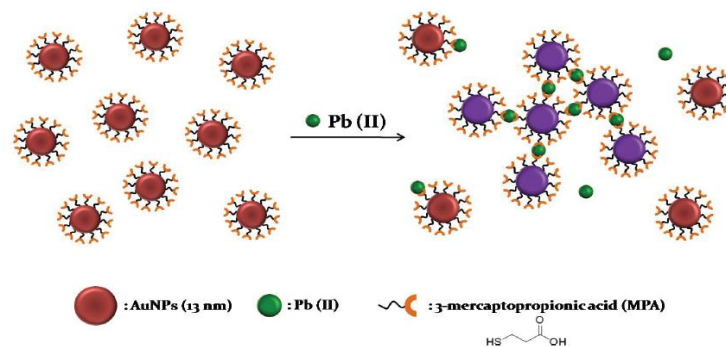


圖 4-1-1 修飾 3-巯基丙酸的金奈米粒子偵測鉛離子示意圖。
(a) 未加鉛離子 (b) 加入鉛離子後金奈米粒子產生聚集的現象。

當肥皂分子進入水中時，具有極性的親水部位，會破壞水分子間的吸引力而使水的表面張力降低，使水分子均勻地分配在待清洗的衣物或皮膚表面。然後肥皂的親油部位，會深入油汙，而親水部位溶於水中，結合物經適度搓揉降低油汙和衣物纖維的附著力，形成較小的油滴。其表面布滿肥皂的親水部位，而不會重新聚在一起成大油汙。此過程重複多次，則所有油汙均會變成非常微小的油滴泡泡溶於水中，可被輕易地沖洗乾淨。

所以我們想要找出是否具有巖基的清潔劑分子，不具有腐蝕性又不像3-巖基丙酸是屬於危險之化學物質，但卻同樣能包覆金離子，目前找到的是無毒、具氧化力也是有長鏈狀之十二烷硫酸鈉來做為研究的對象。



圖 4-1-2 肥皂分子的結構

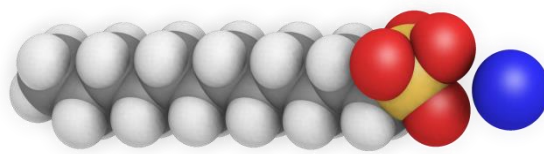


圖 4-1-3 十二烷硫酸鈉的結構

(二)電解電鍍原理

在前面的理論探討中，尚須想辦法先使金原子成為金離子才行。因為我們聯想到「去汙原理」中除了要有肥皂分子的親油端努力拔出油汙之外，還需要用力搓揉以降低油汙和纖維的附著力。因此我們大膽提出利用電化學的方法來解決這個問題的構想，希望透過正極電壓來提供金原子所需的氧化電位，然後順利被溶液中具親金端的粒子拔出，進而產生金離子。

已知的電化學基本觀念是：「電解時兩極的反應與電解質種類及電極材料有關」。「通常電解時使用具提供電子能力的銅棒做為正極，同時溶液中有銅離子移致負極進行還原反應，則正極的銅就會同步氧化(提供電子)後變成銅離子來維持溶液的平衡，也就是所謂的「電鍍現象」。至於鉑與黃金這類氧化電位過低的金屬，則會因其不易出現氧化反應，故電極本身只負責傳遞電子。所以一般均不會想到用電解法來剝除這類的貴重金屬。

用惰性電極或石墨棒以氫氧化鈉進行電解水的實驗做基本原理說明，導線電荷流動及水中帶電離子移動情形如圖 4-1-4 所示；相關元素的半反應氧化還原電位則如表 4-1。

表 4-1

半反應		電位(伏特)
氧化態	還原態	
$Mn^{2+}(aq)$	$+2e^- \rightarrow Mn(s)$	$E^\circ = -1.03$
$Zn^{2+}(aq)$	$+2e^- \rightarrow Zn(s)$	$E^\circ = -0.76$
$Fe^{2+}(aq)$	$+2e^- \rightarrow Fe(s)$	$E^\circ = -0.44$
$Ni^{2+}(aq)$	$+2e^- \rightarrow Ni(s)$	$E^\circ = -0.23$
$2H^+(aq)$	$+2e^- \rightarrow H_2(s)$	$E^\circ = -0.00$
$Cu^{2+}(aq)$	$+2e^- \rightarrow Cu(s)$	$E^\circ = +0.34$
$Ag^+(aq)$	$+e^- \rightarrow Ag(s)$	$E^\circ = +0.80$
$Cl_2(g)$	$+2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	$E^\circ = +1.36$
$Au^{3+}(aq)$	$+3e^- \rightarrow Au(s)$	$E^\circ = +1.52$
$Au^+(aq)$	$+e^- \rightarrow Au(s)$	$E^\circ = +1.83$

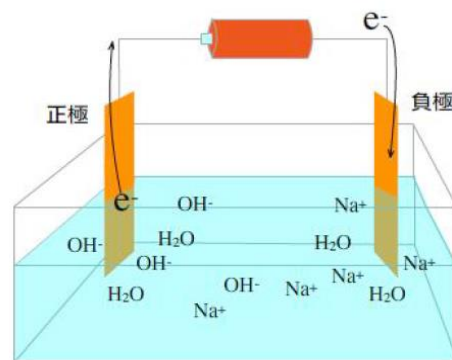


圖 4-1-4 電解示意圖

(三) 硫代尿素提金技術

透過網際網路查詢有關硫的化合物時，偶然間有看到關於硫代尿素可以提金的說法，做進一步的搜尋，發現的確有人用此方法提煉黃金。

參考網頁指出：「鍍金廢料與一般含金固體廢料的最大差別是金一般處於鍍金廢料（廢鍍件）的表面，許多鍍金廢件在回收完表面金屬後，其基底材料可以重複使用。因此從這類固體廢料回收金的工藝與合金合金等一般含金固體廢料的回收工藝有較大的差異。常用方法有：利用熔融鉛溶解貴金屬的鉛溶退金法、利用鍍層金屬與基底材料受熱膨脹係數不同的熱膨脹退鍍法、利用試劑溶解的化學退鍍法和電解退鍍法等。」；「其中的電解退鍍法乃是採用硫代尿素和亞硫酸鈉作電解液，石墨作負極，鍍金廢料作正極進行電解退金。通過電解，鍍層上的金被正極氧化成為 Au^+ ， Au^+ 隨即和吸附於金表面的硫代尿素形成配位陽離子 $Au[SC(NH_2)_2]_2^+$ 進入溶液。進入溶液的 Au^+ 即被溶液中的亞硫酸鈉還原為金，沉澱於槽底，含金沉澱物經分離提純就可得到純金。」。

我們想要了解上述的作法是否真實可行？並且想確認金在正極被氧化時是否真的成為 Au^+ 而已？根據查到的電位表也有可能變成 Au^{3+} 啊！又經過查詢，硫代尿素在國內屬水毒類的四級管制品，經電解後之廢液是否仍會有汙染環境之虞？是否能處理後排放？在後續電解質的選擇上，我們決定也將硫代尿素和亞硫酸鈉加入成為研究的對象。

二、發展研究架構

根據文獻探討，從觀察、連結、發想到大膽假設，將想法形成研究架構如圖 4-2-1：

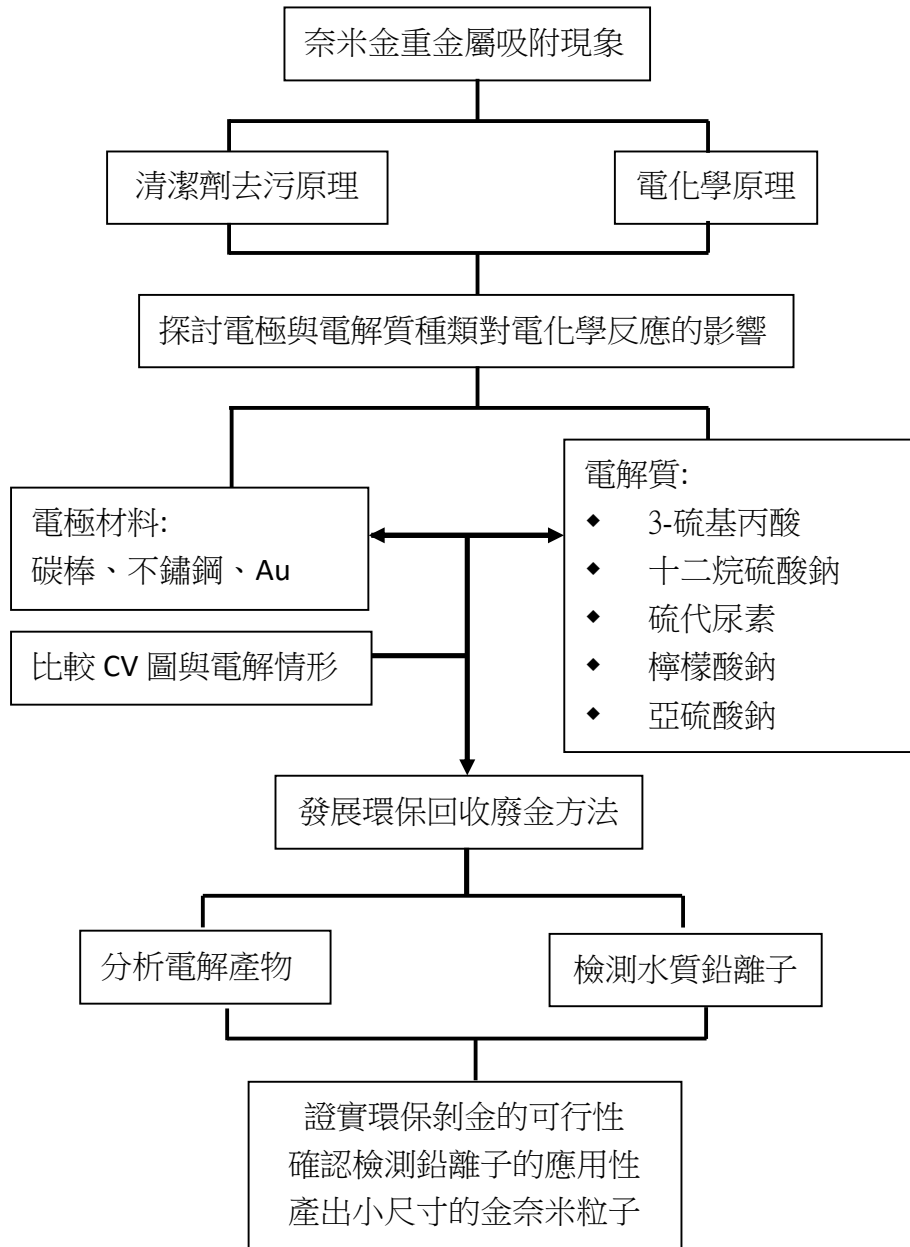


圖 4-2-1 研究架構圖

三、研究步驟

根據研究目的與文獻探討，選擇合適的電解質與電極材料，規劃研究步驟如下：

(一)探討不同種類的電解質溶液的導電度及酸鹼值變化。

1. 選取 3-巰基丙酸、十二烷硫酸鈉、硫代尿素配置成不同濃度的溶液。
2. 分別測量其導電度及 pH 值。

(二)不同種類的電解質溶液與電極材料的電解結果。

1. 以 Pt 棒為電極，測量三個電解質的循環伏安圖並觀察兩極反應。
2. 探討電極材料改為 Au 與不鏽鋼片(304 型)對不同電解質溶液的電解現象。
3. 探討電極材料仍為 Au 與不鏽鋼片(304 型)時兩種助導電劑的的電解現象。
4. 固定硫代尿素和其他三種電解質的比例，測量實際剝金的導電情形。
5. 以硫代尿素為基底，調整十二烷硫酸鈉的比例，測量實際剝金的導電情形。
6. 探討以硫代尿素為基底，混合其他兩種電解質的導電情形。
7. 長時間剝除純金項鍊的結果。

(三)探討回收之含金奈米粒子檢測水質鉛離子的可行性。

1. 以電解法製成含金奈米粒子電解液。
2. 以含金奈米粒子電解液檢測溶液鉛離子。

(四)實際回收廢金與電解產物的改質及分析。

1. 實際剝除電子垃圾鍍金屬
2. 電解產物的改質及分析

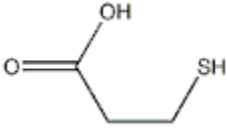
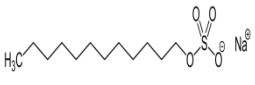
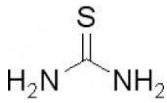
伍、研究結果與討論

一、探討不同種類的電解質溶液的導電度及酸鹼值變化。

(一)選取 3-巰基丙酸、十二烷基硫酸鈉、硫代尿素，配置不同濃度溶液。

1. 經文獻探討與網路搜尋，整理 3-巰基丙酸、十二烷基硫酸鈉及硫代尿素的化學式、構造式整理如下表：

表 5-1-1

名稱	3-巰基丙酸 (簡稱 MPA)	十二烷基硫酸鈉 (簡稱 SDS)	硫代尿素 (簡稱 Thiourea 俗稱「硫脲」)
化學式	分子式 $C_3H_6O_2S$	分子式 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$	示性式 $SC(NH_2)_2$
構造式			

2. 分別配置 0.01、0.05、0.1、0.5 及 1(M)的溶液測量 pH 值如圖 5-1-1。
3. 分別取 50.00 g 的 3-巰基丙酸、十二烷基硫酸鈉、硫代尿素溶解於適量的蒸餾水中，再將溶液緩緩加入蒸餾水至 200.00 克，配置成三杯 25%的溶液。
4. 取步驟 1 配置的 25%溶液 125ml、25ml、12.5ml、2.5ml 加入蒸餾水稀釋至 250ml，分別配置 5%、10%、15%、20%溶液。測量導電度如圖 5-1-2。

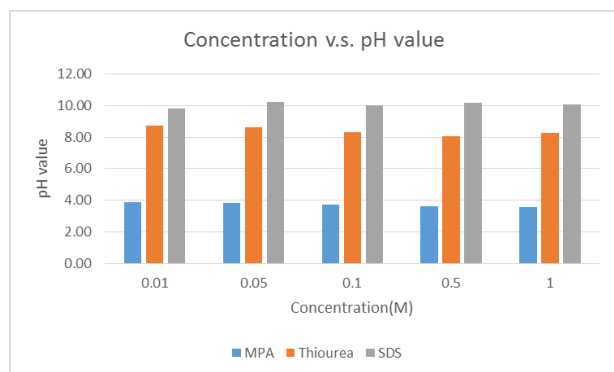


圖 5-1-1 三種溶液不同濃度(M)時的 pH 值

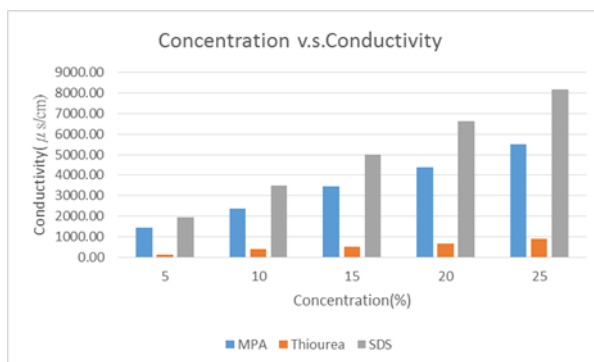


圖 5-1-2 三種溶液不同濃度(%)與導電度

發現除了 MPA 溶液為酸性反應外，其餘兩者皆為鹼性溶液；pH 值並未因濃度增加而明顯增加。因為 SDS 的溶解度較小，配置高濃度溶液時必需先加熱才能使其完全溶解。但是一般若想在常溫下便能進行實驗，濃度便不需太高，因此後面的研究擬以重量百分率濃度為單位，檢測三種電解質溶液在 5~25% 之間的導電度發現，硫代尿素的導電度非常低，電解時需要使用提高電壓或是增大濃度，所以純粹只使用硫代尿素進行電解退鍍的剝金方法，剝金效率應該非常低，殘留廢液仍有汙染環境問題。

5. 前期試探地觀察各濃度之溶液以碳棒做電極提供 1.5~4.5 伏特的電壓進行電解反應，並且觀察兩極產物及溶液變化，發現 Thiourea 溶液會出現白濁現象，有明顯電解反應，但因電流太低不易測量；其他兩者於電壓大時兩極有氣體產生，應該只是電解水反應。
6. 為了解使用不同電極對三種溶液在 +5V 到 -5V 的電解情形，經指導老師建議，將配置好的藥品借用電化學分析儀測量並記錄更精確的循環電壓電流關係圖(簡稱 CV 圖)，做為未來進一步討論的依據。

二、探討不同種類的電解質溶液與電極材料的電解結果。

(一)以 Pt 棒為電極，測量三個電解質的循環伏安圖並觀察兩極反應。

1. 取 10.00 克 3-巰基丙酸、十二烷硫酸鈉、硫代尿素加入蒸餾水至 200.00 克，分別配置 5% 的溶液。
2. 以 Pt 棒為電極，測量三個電解質溶液的循環伏安圖，如圖 5-2-1 至圖 5-2-3 所示。

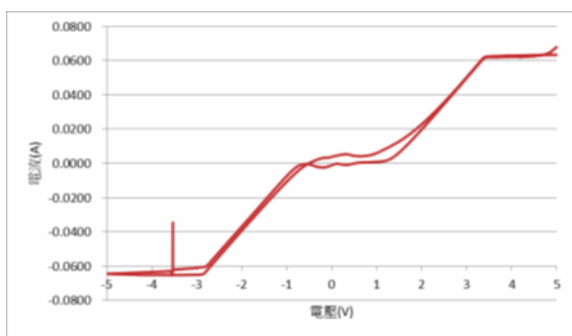


圖 5-2-1 5% 3-巰基丙酸循環伏安圖

【討論】

3-巰基丙酸於正向提供電壓時只有電解水的反應，反向時於-0.8V 至+2V 時出現不是電解水的反應，但產物無法用肉眼辨識，只確定此過程有電流但兩極並無氣泡產生。

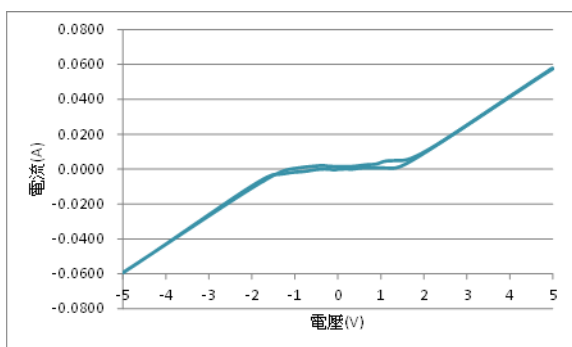


圖 5-2-2 5% 十二烷基硫酸鈉循環伏安圖

【討論】

十二烷基硫酸鈉以 Pt 棒為電極提供一定的電壓時，只會出現一般的電解水現象，反向提供電壓時大約是在 1~1.5V 左右有出現微弱的電解訊號，其實中間的電位窗顯示此電解質在 Pt 為惰性電極的狀態下並不會有明顯的氧化還原反應發生。

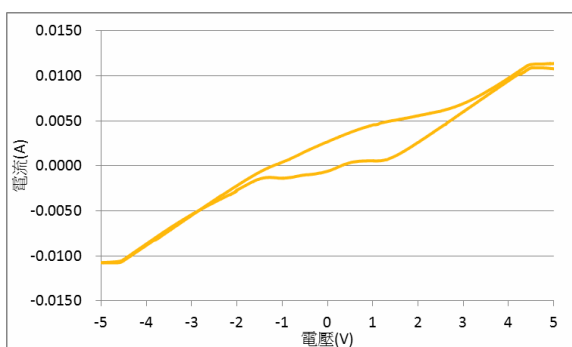


圖 5-2-3 5% 硫代尿素循環伏安圖

【討論】

1. 發現硫代尿素明顯地在+4V 到-3V 之間出現有別於電解水的反應。溶液出現白濁狀，推測應該是有硫或硫化物產生。詳細的電解產物有待進一步查詢相關資料才能證實
2. 發現此段範圍的通電電流非常微弱，若要作為剝金電解劑，恐需加入助導電劑才能放大電流訊號。

(二)探討電極材料改為純金 Au 與不鏽鋼片(304 型)時對不同電解質溶液的電解現象。

(1)取 10.00 克 3-巰基丙酸、十二烷基硫酸鈉、硫代尿素加入蒸餾水至 200.00 克，分別配置 5% 的溶液

(2)以純金 Au 與不鏽鋼片(304 型)為電極，測量三個電解質的循環伏安圖，如圖 5-2-4 至圖 5-2-6 所示。

(3)掃描順序為 Au(負極：-5V)與不鏽鋼片(304 型)(正極：+5V)→Au(正極：+5V)與 304 不鏽鋼片(負極：-5V))

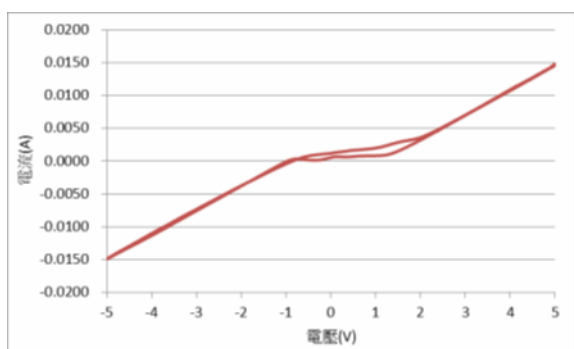


圖 5-2-4 3-巰基丙酸循環伏安圖 (Au)

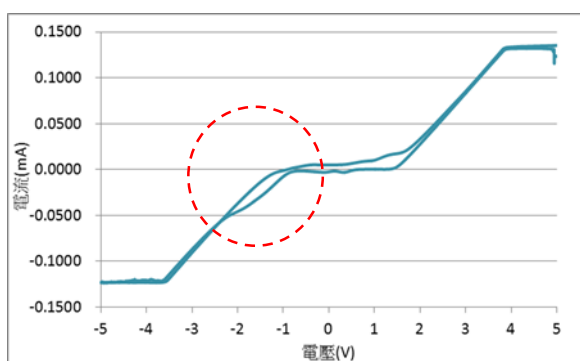


圖 5-2-5 十二烷硫酸鈉循環伏安圖(Au)

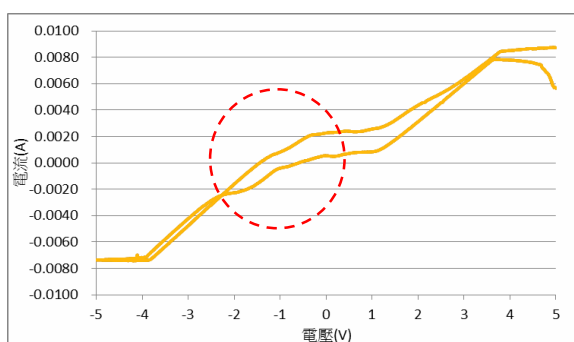


圖 5-2-6 硫代尿素循環伏安圖(Au)

【討論】

1. 和圖 5-2-1 比較，發現不管 Au 當正極還是負極，在一般電位窗內的反應都差不多，並沒有如預期地出現 3-巰基丙酸的巰基端螯合出金離子的現象。
2. 經討論發現，用 3-巰基丙酸配置奈米金需先讓金原子溶成金離子，才會有螯合作用，但這裡的巰基卻無法幫助正極的金失去電子(不具備氧化力)。

【討論】

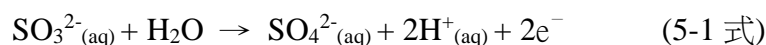
1. 和圖 5-2-2 比較，明顯地發現當金在反向做為正極的時候，到了不會電解水的電位窗內，仍有電流訊號，表示此時正極的金並非惰性電極。這個現象讓我們感到分常興奮。
2. 十二烷硫酸鈉讓正極的金進行氧化的電流訊號明顯可見，此與先前的導電度實驗亦相符合。

【討論】

1. 和圖 5-2-3 比較，當正極為金的時候，硫代尿素+3~-+2V 之間開始有明顯「非電解水」的現象，重點是正極的金鍊用肉眼便可清楚看見蝕刻的痕跡，但電流訊號和十二烷硫酸鈉比起來仍然較為微弱。
2. 推測硫代尿素除了與金形成錯離子化合物之外，應該同時也有產出一些硫和硫化物。

(三) 探討電極材料仍為純金 Au 與不鏽鋼片 (304 型) 時對兩種助導電劑的電解現象

由於前面的文獻探討中，利用「電解退鍍法」剝金，乃是採用硫代尿素和亞硫酸鈉作電解液，其中亞硫酸鈉可做還原劑。亞硫酸鹽溶液中的亞硫酸根，自己被氧化成穩定的硫酸根離子，反應式如下：



5-1 式中產生的 H^+ 恰好提供了 5-2 式中硫代尿素剝金時所需的條件，硫代尿素會和正極的金形成金(I)離子硫代尿素錯合物，如圖 5-3-1 所示。

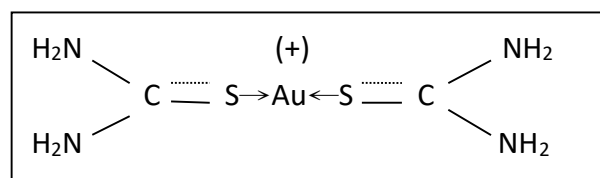


圖 5-3-1 金(I)離子硫代尿素錯合物

檸檬酸鈉 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 分子構造式如圖 5-3-2，溶於水後會形成檸檬酸根離子與鈉離子幫助導電，羧基部分可用於結合鉛離子，因為已確認 3-硫基丙酸不適合用於電解剝金，後續的研究擬加入檸檬酸鈉。經查詢文獻，檸檬酸鈉還有另外一個功能，就是在有檸檬酸根的環境中，金奈米粒子外圍會更容易被帶有負電荷的粒子包覆而形成一層負電荷層，使得金奈米粒子間更容易發生排斥而不易相互吸引，藉此可形成粒徑較小的金奈米粒子。

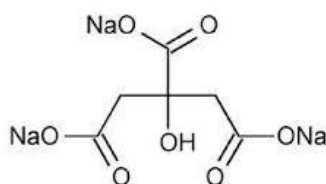


圖 5-3-2 檸檬酸鈉構造式

由於此兩種鹽類均有助導電功能，因此順便了解一下電極材料仍為純金 Au 與不鏽鋼片 (304 型) 時，單獨使用此兩種做為電解質的導電情形，結果如下：

(1)取 10.00 克亞硫酸鈉(Na_2SO_3)及檸檬酸鈉($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)，加入蒸餾水至 200.00 克，分別配置 5%的溶液

(2)以純金 Au 與不鏽鋼片(304 型)為電極，測量兩種助導電劑的循環伏安圖，如圖 5-2-7 至圖 5-2-8 所示。

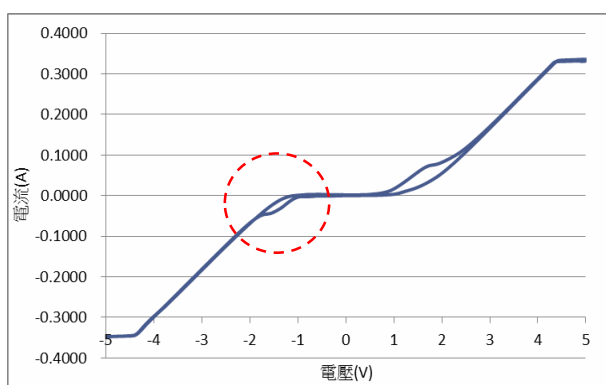


圖 5-2-7 亞硫酸鈉循環伏安圖

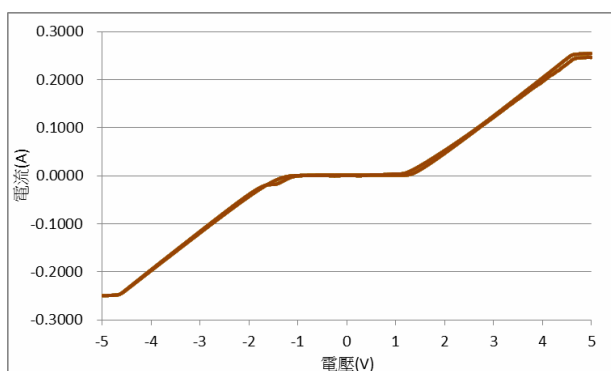


圖 5-2-8 檸檬酸鈉循環伏安圖

由上述三步驟的結果確認十二烷基硫酸鈉和硫代尿素均可使正極的黃金變成為「非惰性電極」，可以當作主要的剝金劑。十二烷基硫酸鈉因濃度愈高導電度愈好，可提高濃度，但卻有溶解度的限制；硫代尿素雖在非電解水的電位窗內幫助金氧化的能力很強，但導電度不高，且本身有環境污染之餘，因此濃度不宜太高。

經詢問得知濃度低於 5%硫代尿素溶液是尚可採購的配製藥品，因此決定接下來以 5%硫代尿素為基底，逐步加入十二烷基硫酸鈉、檸檬酸鈉及亞硫酸鈉等鹽類，比較混合溶液剝金時的電解情形，希望能找出暨有效率又環保的配方。

【討論】

1. 根據文獻探討所提之電解退鍍法：「用硫代尿素和亞硫酸鈉作電解液…進入溶液的 Au^{+1} 即被溶液中的亞硫酸鈉還原為金…」可知，亞硫酸鈉應具有還原力，所以列入助導電劑的選項。
2. 金在反向做為正極的時候，1~2V 左右出現電流訊號，然後金恢復正極時電流訊號明顯放大，且金環上有黑色物質附著。

【討論】

1. 經進一步的網路搜尋，發現我國亦有人提出類似之剝金技術專利，其中有提到加入檸檬酸鈉等物質，因此了解檸檬酸鈉助導電的情形。
2. 發現使用此電解質時，金仍惰性電極，雖無明顯剝金功能，但導電時電流訊號較大，可選做助導電劑。

(四)固定硫代尿素和其他三種電解質的比例，測量實際剝金的導電情形。

1.取 4 份 10.00 克的硫代尿素，其中 3 份分別加入 10.00 克的十二烷硫酸鈉、檸檬酸鈉及亞硫酸鈉，並加水至 200.00 克，配製成混和溶液。

2.以純金 Au 為正極，不鏽鋼片(304 型)為負極，分別通入 1V、1.5V、2V、2.5V、3V 電壓。

3.紀錄硫代尿素的三種混合液在不同電壓下的電流及電解現象，結果如圖 5-2-9 至圖 5-2-12 所示。

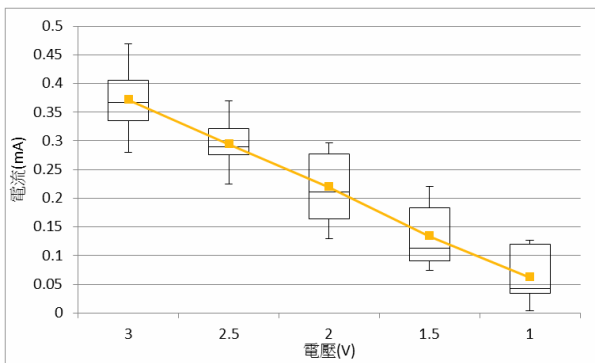


圖 5-2-9 5%硫代尿素的電解結果

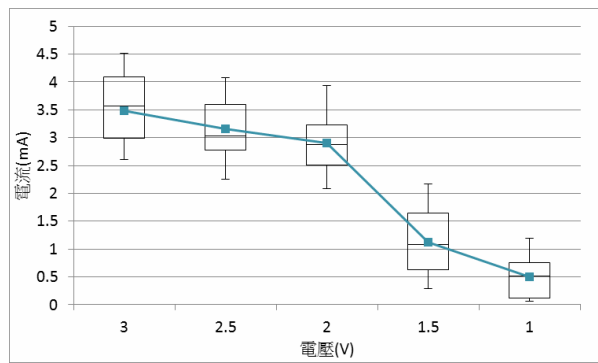


圖 5-2-10 5%硫代尿素+5%十二烷硫酸鈉的電解結果

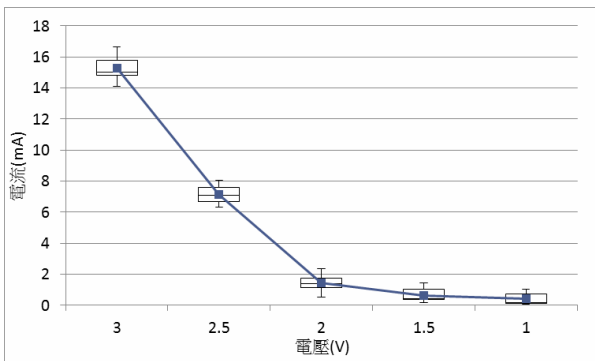


圖 5-2-11 5%硫代尿素+5%亞硫酸鈉的電解結果

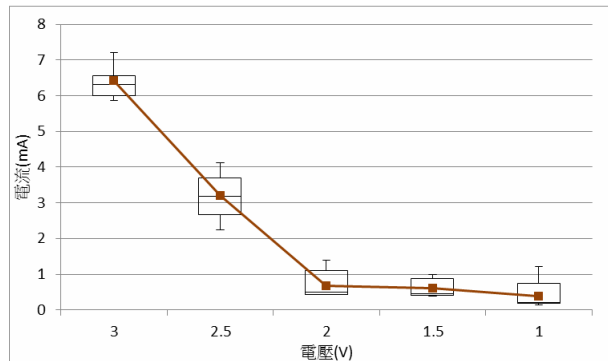


圖 5-2-12 5%硫代尿素+5%檸檬酸鈉的電解結果

圖 5-2-9 至 5-2-12 顯示，四種溶液於電壓愈大時，電流訊號明顯增加；加入十二烷硫酸鈉的剝金電流又比只有硫代尿素時放大了 10 倍左右；以此規格的水槽(長 5cm、截面積 100cm²)進行電解時，電壓應調製 2V 以上為佳，但是電壓過大則容易變成電解水反應，電壓可視水槽容量的增大適度地調高至 3V 左右，但不建議增大到 4V 以上。

(五) 以硫代尿素為基底，調整十二烷硫酸鈉的比例，測量實際剝金的導電情形。

1. 以 Au 為正極，不鏽鋼片(304 型)為負極，通入 1V、1.5V、2V、2.5V、3V 電壓。
2. 紀錄硫代尿素的三種混合液在不同電壓下的電流及電解現象，結果如圖 5-2-13 至圖 5-2-16 所示。
3. 取 4 份 10 克的硫代尿素，其中 3 份分別加入 10.00 克、20.00 克、30.00 克的十二烷硫酸鈉，並加水至 200.00 克，配置混和溶液。

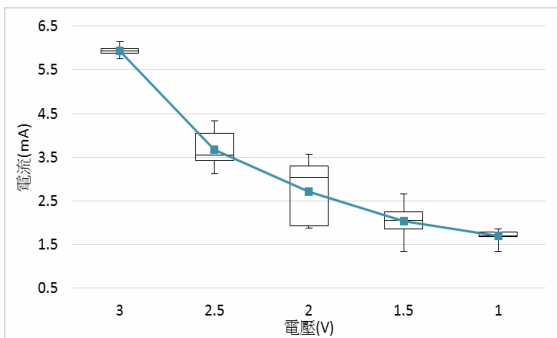


圖 5-2-13 硫代尿素:十二烷硫酸鈉=1:1 的電解結果

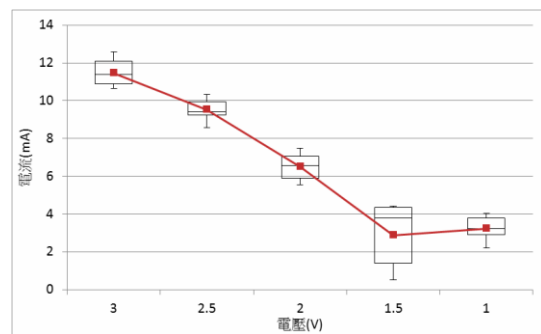


圖 5-2-14 硫代尿素:十二烷硫酸鈉=1:2 的電解結果

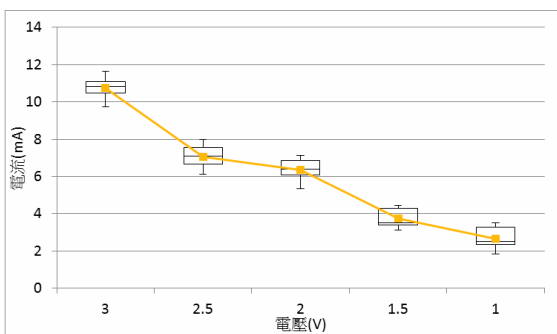


圖 5-2-15 硫代尿素:十二烷硫酸鈉=1:3 的電解結果

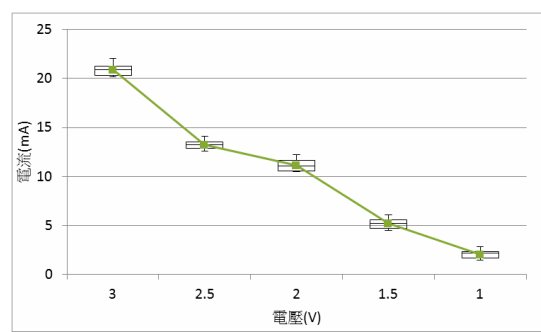


圖 5-2-16 硫代尿素:十二烷硫酸鈉=1:4 的電解結果

將水槽改為長 5cm、截面積 300cm² 的尺寸，負極的不銹鋼片改為不鏽鋼板，比較 圖 5-2-9 和圖 5-2-13，發現為因為負極面積的增加，在供應電壓為 3V 時的剝金電流放大近兩倍；由圖 5-2-16 可以看出十二烷硫酸鈉的比例增大到 4 倍時，可將電流訊號放大到 20mA 以上，但是因為十二烷硫酸鈉在常溫時有溶解度的限制，不適合進一步提高其比例。

因為添加亞硫酸鈉(兼具還原力)有明顯助導電效果，擬分別固定硫代尿素及亞硫酸鈉的比例，再逐步增加另外兩個添加物的濃度，探討多重混合的效果。

(六) 探討以硫代尿素為基底，混合其他兩種電解質的導電情形。

1. 固定硫代尿素及十二烷硫酸鈉比例，調整亞硫酸鈉的濃度

- (1) 取五份 0.4 克硫代尿素，加入 1.6 克十二烷硫酸鈉，依次加入 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 克亞硫酸鈉，並加水至 100 克，配置混和溶液。
- (2) 以 Au 為正極，不鏽鋼片為負極，通入 0.5V、1V、1.5V、2V、2.5V、3V 電壓。
- (3) 紀錄改變亞硫酸鈉的濃度時在不同電壓下的電流及電解現象如圖 5-2-17 所示。

2. 固定硫代尿素及十二烷硫酸鈉比例，調整檸檬酸鈉的濃度

- (1) 取五份 0.4 克硫代尿素，加入 1.6 克十二烷硫酸鈉，依次加入 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 克檸檬酸鈉，並加水至 100 克，配置混和溶液。
- (2) 以 Au 為正極，不鏽鋼片為負極，通入 0.5V、1V、1.5V、2V、2.5V、3V 電壓。
- (3) 紀錄硫代尿素及十二烷硫酸鈉的檸檬酸鈉混合液在不同電壓下的電流及電解現象如圖 5-2-18 所示。

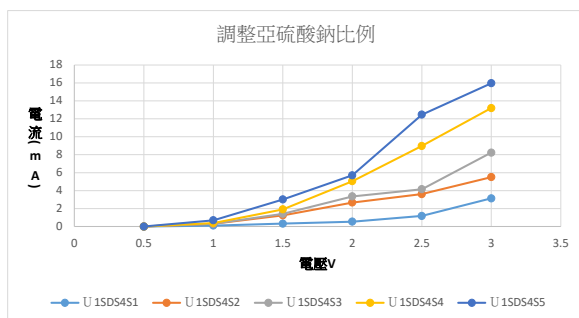


圖 5-2-17

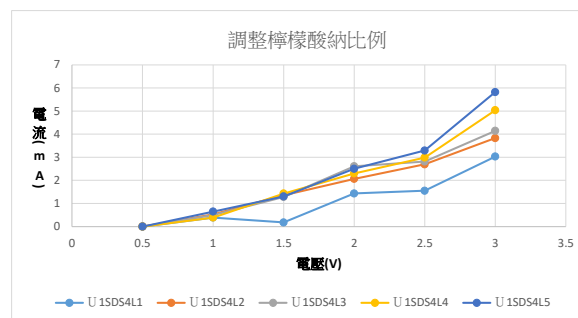


圖 5-2-18

【註】因為電流訊號變動量不大，只取測量五次的平均值觀察趨勢。

發現先固定硫代尿素及十二烷硫酸鈉比例，逐步提高亞硫酸鈉及檸檬酸鈉的濃度均可以增加導電度，亞硫酸鈉的助導電性比檸檬酸鈉明顯。

3. 固定硫代尿素及亞硫酸鈉比例，調整十二烷硫酸鈉的濃度

- (1) 取五份 0.4 克硫代尿素，加入 1.6 克亞硫酸鈉，依次加入 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 克十二烷硫酸鈉，並加水至 100 克，配置混和溶液。
- (2) 以 Au 為正極，不鏽鋼片為負極，通入 0.5V、1V、1.5V、2V、2.5V、3V 電壓。
- (3) 紀錄改變十二烷硫酸鈉的濃度時在不同電壓下的電流及電解現象如圖 5-2-19 所示。

4. 固定硫代尿素及亞硫酸鈉比例，調整檸檬酸鈉的濃度

- (1) 取五份 0.4 克硫代尿素，加入 1.6 克亞硫酸鈉，依次加入 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 克檸檬酸鈉，並加水至 100 克，配置混和溶液。
- (2) 以 Au 為正極，不鏽鋼片為負極，通入 0.5V、1V、1.5V、2V、2.5V、3V 電壓。
- (3) 紀錄硫代尿素及十二烷硫酸鈉的檸檬酸鈉混合液在不同電壓下的電流及電解現象如圖 5-2-20 所示。

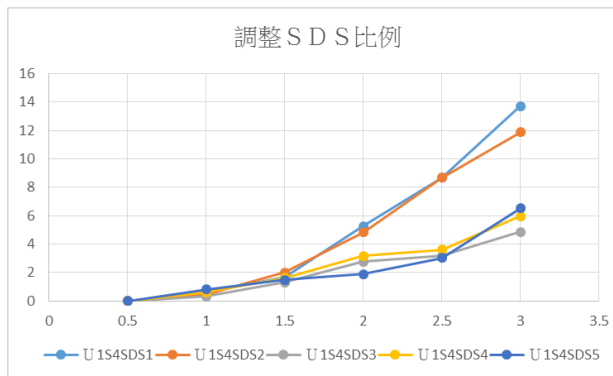


圖 5-2-19

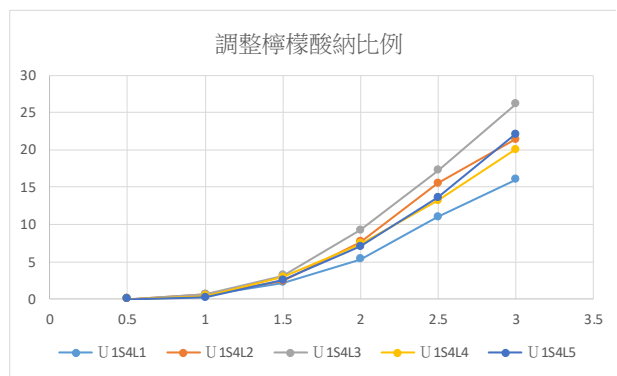


圖 5-2-20

若是改以固定硫代尿素及亞硫酸鈉的比例，逐步提高 12 烷硫酸鈉及檸檬酸鈉的濃度並未能同步增加導電度；發現硫代尿素、亞硫酸鈉及及檸檬酸鈉的比例為 1：4：3 時的導電度最佳。接下來擬將 4 克的硫代尿素、16 克的十二烷硫酸鈉、16 克的亞硫酸鈉以及 12 克的檸檬酸鈉加水至 1000 克配製成剝金劑溶液來進行長時間剝除純金的實驗。

(七) 長時間剝除純金項鍊的結果

1.以距離固定 5cm，30×10cm² 為截面，正極為純金項鍊，負極為不鏽鋼板(304 型)，固定 3V 的電壓進行長時間剝金，初始電流為 0.08A 左右，隨著時間拉長電流會漸漸降低，後來維持在 0.04A 附近，經過約 6 小時剝金過程，電流隨時間變化如圖 5-2-24 所示。

2.紀錄純金項鍊剝除前後的重量變化如表 5-1。

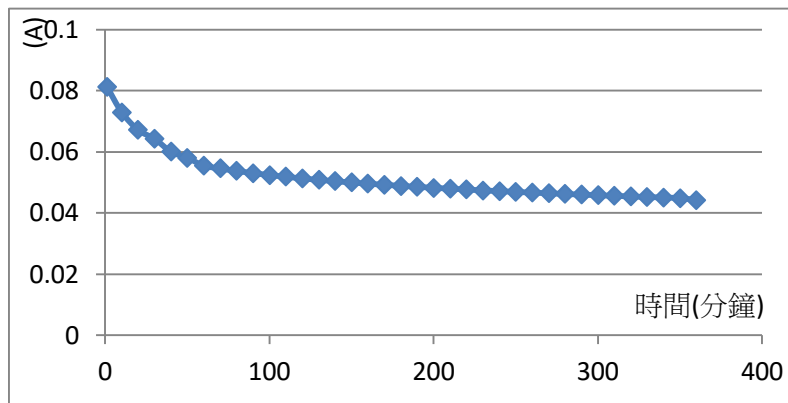


圖 5-2-24 長時間剝金電流隨時間變化關係圖

表 5-1

正極純金	質量(公克)	用電解當量計算理論得失電量
反應前	2.215000	1.形成 Au (I)離子：
反應後	1.896875	$\therefore \text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + 1\text{e}^-$
被剝除	0.318125	$\therefore Q = 0.00161485 \times 1 \times 96500$
被剝除金莫耳數：		$\doteq 155.83(\text{庫倫})$
$0.318125 \div 197$		2. 形成 Au (III) 離子：
$\doteq 0.00161485$ 莫耳		$\therefore \text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$
		$\therefore Q = 0.00161485 \times 3 \times 96500$
		$\doteq 467.50(\text{庫倫})$

由圖 5-2-24 的電流與時間關係計算此段時間通過之電量約為 1147.65 庫倫，對照表 5-1 的計算，發現正極不是只有金在失去電子，應該還有其他反應發生(例如電解水及電解硫代尿素等反應)。

三、探討回收之含金奈米粒子檢測水質鉛離子的可行性。

步驟二的結果發現，增加十二烷硫酸鈉濃度並降低硫代尿素的濃度不僅可以幫助撥金的電解效率，同時也提升了回收黃金的環保性；考量十二烷硫酸鈉的溶解度限制與亞硫酸鈉及檸檬酸鈉助導電時的較佳比例，選擇以硫代尿素、亞硫酸鈉及檸檬酸鈉重量比為 1：4：3 的方式配置基底溶液，逐步增加十二烷硫酸鈉的比例，探討改變十二烷硫酸鈉濃度的剝金混合液於剝金後形成含金奈米粒子後，進行鉛離子濃度檢測的效果。

(一) 以電解法製備含金奈米粒子電解液

1. 取五份 0.4 克硫代尿素、1.6 克亞硫酸鈉、1.2 克檸檬酸鈉，分別加入 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 克十二烷硫酸鈉，並加水至 100 克，配置成各比例之混和溶液。
2. 以 Au 為正極，不鏽鋼片(304 型)為負極，通入 3V 電壓，各電解一小時。
3. 完成電解法製備產出之含金奈米粒子電解液。

(二) 以含金奈米粒子電解液檢測溶液鉛離子

1. 選取(一)中硫代尿素、亞硫酸鈉、檸檬酸鈉及十二烷硫酸鈉比例為 1：4：3：4 的剝金後電解液 4ml 加入 1000ppm 的硝酸鉛溶液；以分光光度計以全光譜圖從 1100nm 掃描至 300nm，取上步驟 1 之吸光值 0~2 之數據如圖 5-3-1 所示。
2. 重覆步驟 1，剝金後電解液分別加入 500、250、100、50、25、10、1ppm 的硝酸鉛溶液，同樣取吸光值 0~2 之數據後，如圖 5-3-2 分析各波長的吸光值，整理如表 5-2。
3. 繪製 700~1000nm 等四種波長之吸光值檢量線如圖 5-3-3 所示。

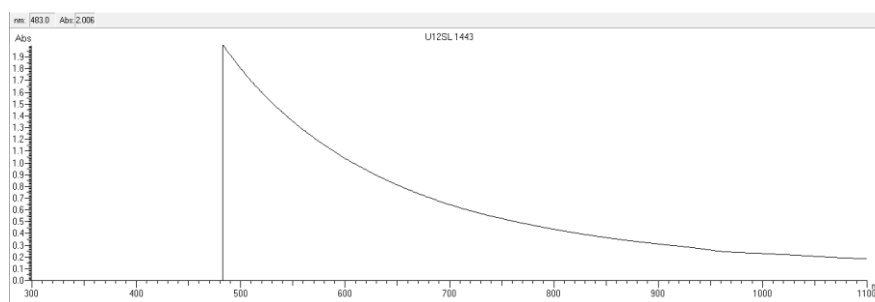


圖 5-3-1 鉛離子濃度為 1000ppm 的吸光光譜

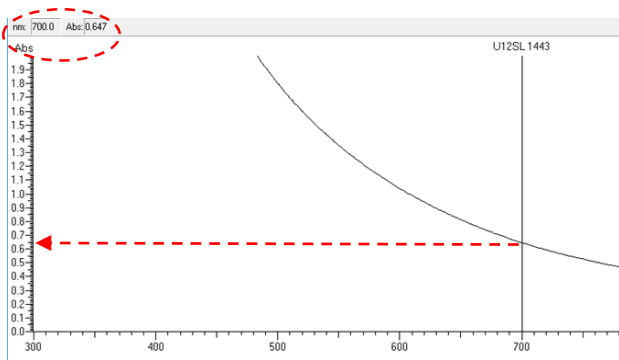


圖 5-3-2 1000ppm 鉛離子於 700nm 的吸光值大小

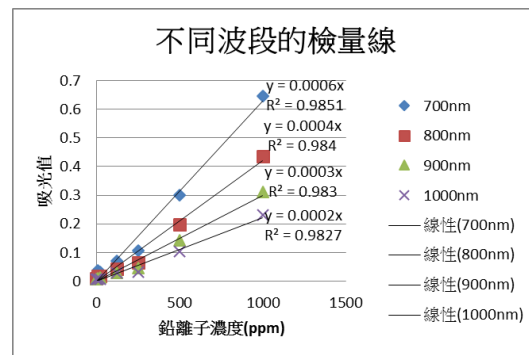


圖 5-3-3 700~1000nm 等四種波長之檢量線

表 5-2

波長 (nm)	1000ppm	500ppm	250ppm	125ppm	25ppm	10ppm	1ppm
500	1.805	0.926	0.404	0.305	0.254	0.220	0.037
600	1.036	0.514	0.214	0.155	0.112	0.107	0.020
700	0.647	0.299	0.106	0.070	0.031	0.038	0.016
800	0.437	0.198	0.066	0.042	0.017	0.018	0.009
900	0.312	0.142	0.045	0.029	0.012	0.011	0.006
1000	0.230	0.105	0.032	0.029	0.007	0.007	0.006

研究結果發現，不管掃描波長為何，鉛離子濃度愈大，本方法所得之吸光值愈大；就上面八種濃度的全光譜掃描結果，若以每 100nm 為一個區間，得到分別用 500nm 至 1000nm 各頻段掃描的吸光值特性曲線，利用圖 5-3-3 可對應出未知溶液的 1~1000ppm 的鉛離子濃度。

利用長波段如 900~1000nm 掃描，吸光值小於 0.006 時即可推測該溶液的鉛離子濃度小於 1ppm。

使用 100ppm 鉛離子標準液加入電解剝金達 18 小時的含金奈米粒子剝金液中，與無加鉛離子的溶液比對結果如圖 5-3-4 所示，可由肉眼明顯地看出水質有無鉛離子之差異。

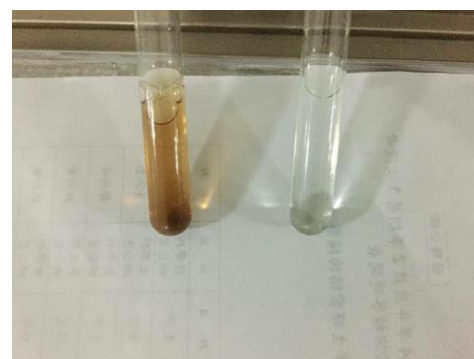


圖 5-3-4 有無含鉛之剝金液比對檢測結果

四、實際回收廢金與電解產物改質及分析。

進行實際剝除電路板鍍金屬的動作前，除了依前面步驟發現之四種電解質最佳混合比例，為解決 SDS 容易產生泡沫的問題，經討論後我們決定再加入酌量的鈉鹽或鉀鹽當消泡劑。另外，根據 5-1 式，推測大量剝金時，溶液 pH 值會下降，為防止酸鹼度對反應的影響，決定加入適量的磷酸鹽做緩衝試劑及助導電劑。根據文獻，加入的氯化鈉等鹽類可破壞檸檬酸鈉形成的負電膜，促進含金奈米粒子的聚集，方便形成陽極沉澱以利沉澱過濾後進行改質與分析。

(一)實際剝除電子垃圾鍍金層。

- 1.配置混合電解質約 600 克，用溫水完全溶解後再加水調製成約十公升的剝金劑溶液。
- 2.訂做可放入各種尺寸電路板的電解槽(容量為十公升)，準備不鏽鋼槽及不鏽鋼網當正極導電容器，負極則沿用前述步驟之不銹鋼板，先用不銹鋼夾夾住 SIM 卡的鍍金層，浸泡剝金劑溶液中，提供 3V 電壓，確認接到正極的 SIM 卡鍍金層於 2~3 分鐘以後出現明顯的剝金效果(如圖 5-4-1)。
- 3.利用課餘時間進行各類型手機基板的剝金處理，剝金後的手機基板如圖 5-4-2 所示。因各類手機的鍍金範圍與厚度均不相同，剝金時並無固定電流大小。
- 4.有些電路板於鍍金層剝除後出現反黑現象，我們認為是底層的銅箔或其他金屬被氧化所致，用力刮除後的確出現紅色的銅箔基板(如圖 5-4-3)。



圖 5-4-1 剝金前後的 SIM 卡



圖 5-4-2 剝金後的手機基板



圖 5-4-3 刮除黑垢看見銅箔基板

5.除負極鋼板一樣出現黑色附著物之外，水槽出現雜夾黑點的底泥，水質顏色愈來愈黃。剝了約 30 隻以上的廢手機基板之後，用波美計和 pH 計測量水溶液的比重，並與反應前做比較，如表 5-3。

表 5-3

剝金劑	比重 (g/cm ³)	pH 值
剝金前	1.52	7.4
剝金後	1.46	5.8

(二) 電解產物的改質及分析

依不同的合金正極進行電解後，收集負極不鏽鋼板上產物及陽極底泥，經雙氧水改質、硝酸酸洗及氫氧化鈉中和或過鹼處理，部分產物進行燒結，部分進行 XRD 分析。

1.改質處理流程如圖 5-4-4 所示。

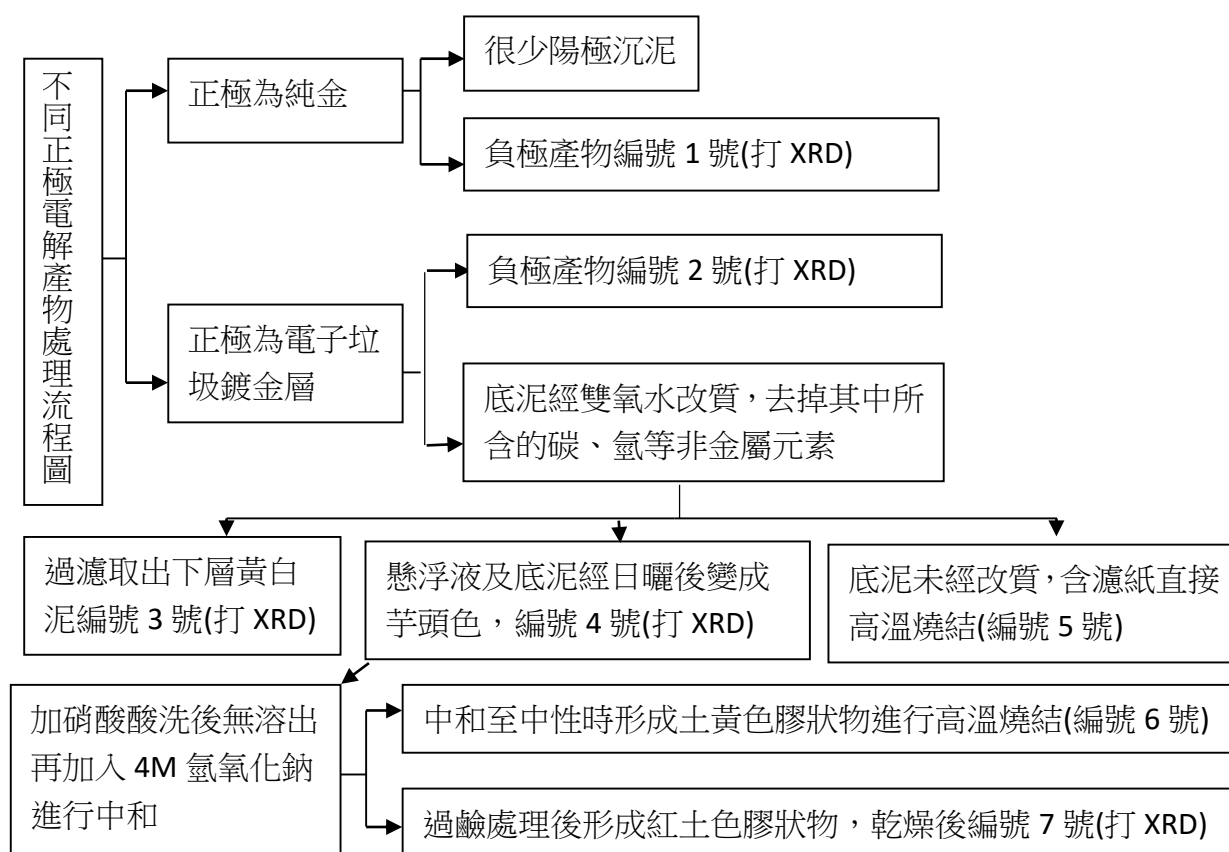


圖 5-4-4 電解產物改質及分析流程

2. 蒐集 1、2、3、4、7 號粉末如圖 5-4-5 所示，直接燒結的 5、6 號粉末如圖 5-4-6 於顯微鏡下可以清楚看到純金粒子。



圖 5-4-5 各種改質過程的產物

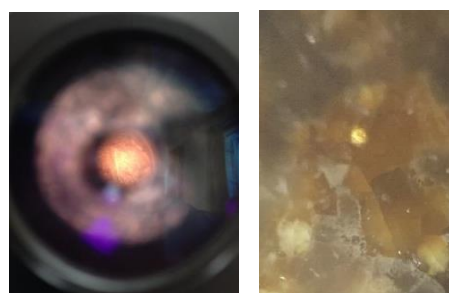


圖 5-4-6 5、6 號粉末燒結結果

3. XRD 分析結果如圖 5-4-5 所示，比對文獻中純金的 XRD 圖譜，發現 1、7 號有明顯相同的波峰，確認有純金還原出來；1、4、7 號於 12 度、23 度等處有另一相同的晶格光譜。最特別的是 7 號於 29~30 度、35~36 度、42.5 度及 47.5 度等處有強烈的訊號，值得進一步深入分析探討，我們決定將 1、2、3、4、7 號粉末委請學術機構代工拍攝 TEM 照片及 EDS 成分分析。

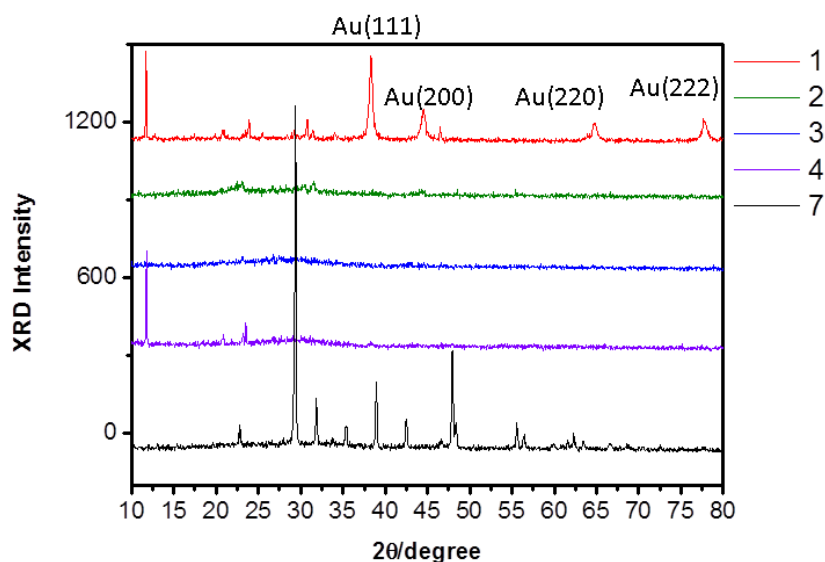


圖 5-4-5 XRD 分析結果

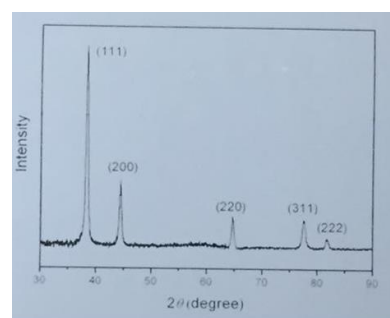


圖 5-4-6 純金的 XRD 文獻圖譜

4. 從 TEM 拍攝結果及 EDS 成分分析如圖 5-4-7~10 所示，發現 1 及 2 號的負極電鍍產物除有微量純金還原之外，黑色還原產物應為硫化金，在 spectrum2 找到的含金奈米粒子尺寸約 50~100nm，spectrum1 中則無出現金的電子躍遷能階訊號；C 及 Cu 的強烈訊號主要是來自於拍攝 TEM 時使用之鍍碳銅網底材。

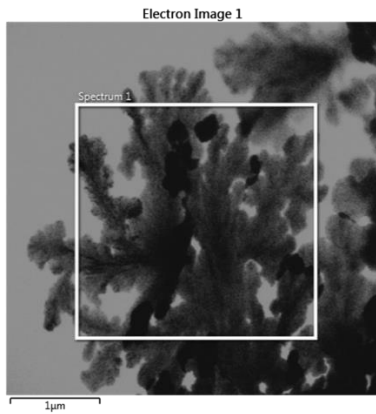


圖 5-4-7

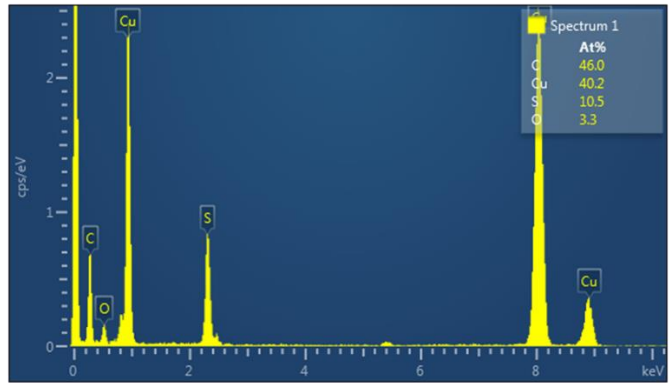


圖 5-4-8

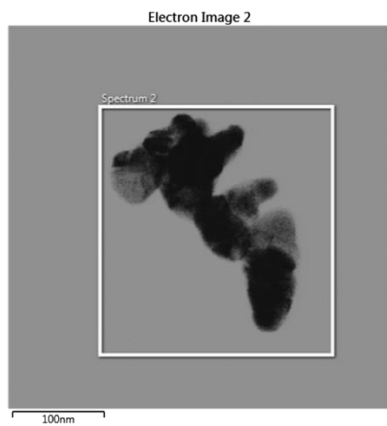


圖 5-4-9

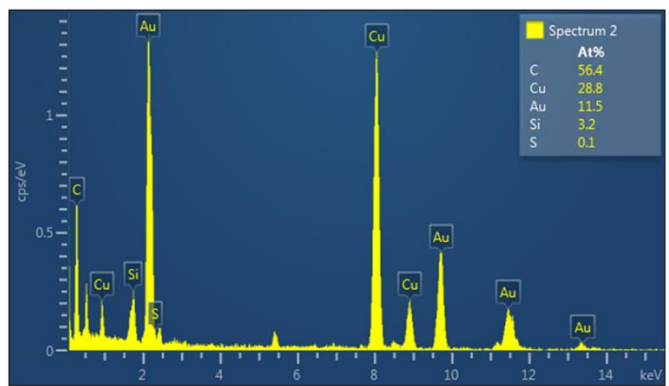


圖 5-4-10

5. 3號黃白底泥經 TEM 觀察及 EDS 成分分析後，取樣部位尚未發現有含金成分，與 XRD 檢測結果相同。發現有一明顯的鈦核粒子，應為銅箔基板鍍金前的配位底材；取樣部位所含之成分元素可由比對照片看出分佈情形，如圖 5-4-11~16 所示。

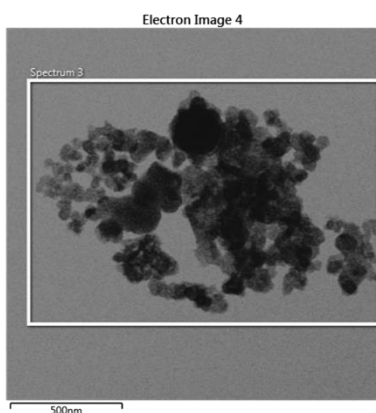


圖 5-4-11

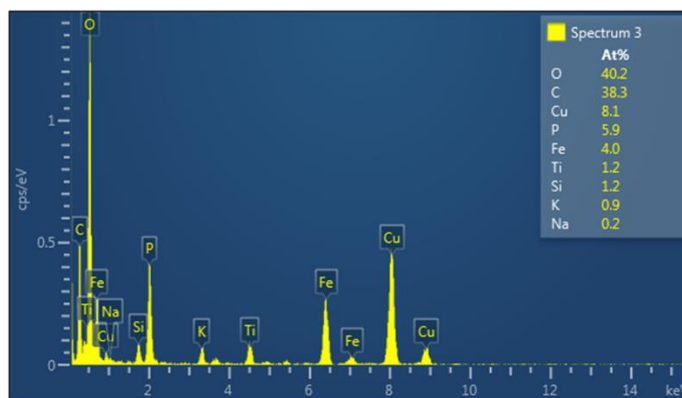


圖 5-4-12

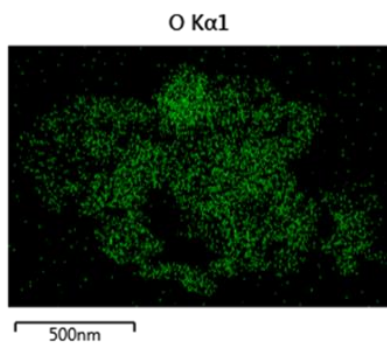


圖 5-4-13

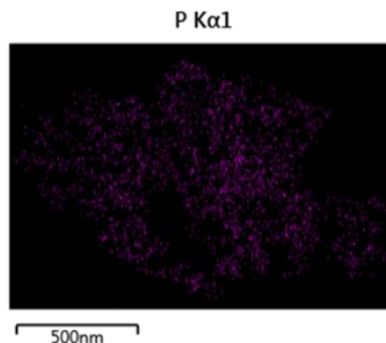


圖 5-4-14

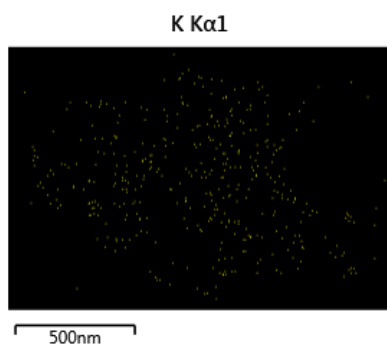


圖 5-4-15

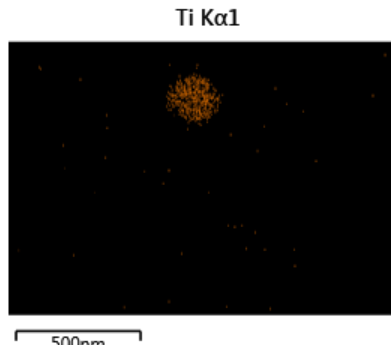


圖 5-4-16

6.4 號芋色泥經 TEM 觀察及 EDS 成分分析後，與 XRD 檢測結果相同，確認有含金奈米粒子，尺寸約 50nm 左右；含金奈米粒子應該是於雙氧水進行改質反應時，懸浮在溶液中。氮元素確認被氧化變成氣體溢散掉了，鐵和鉻的出現應為電極接頭(鱷魚夾)有接觸電解液或正極不銹鋼網溶出所致，擬用酸洗方式去除。主要成分元素可由比對照片看出其分佈情形，如圖 5-4-17~22 所示。

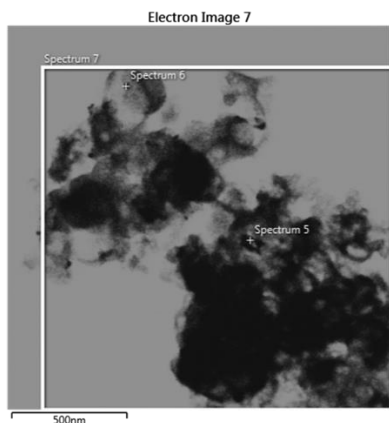


圖 5-4-17

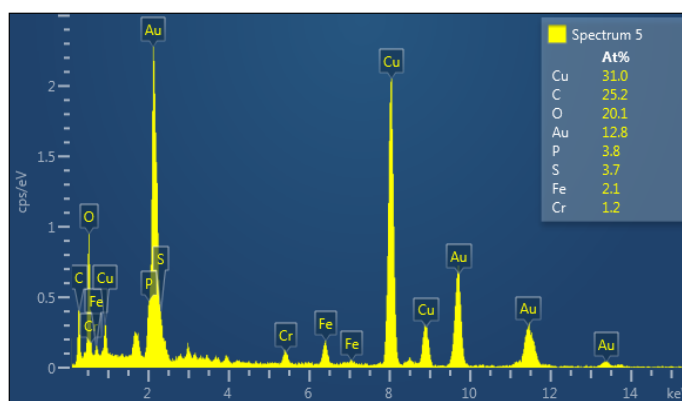


圖 5-4-18

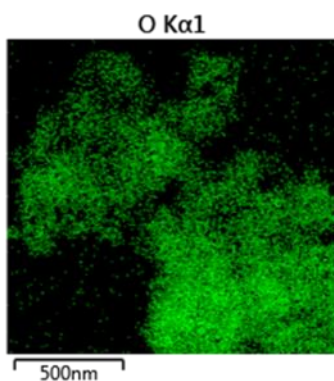


圖 5-4-19

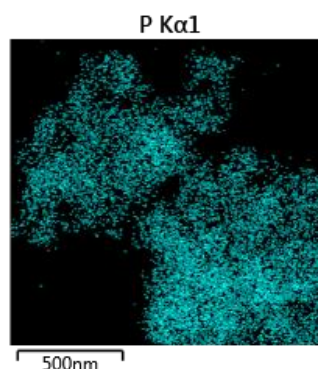


圖 5-4-20

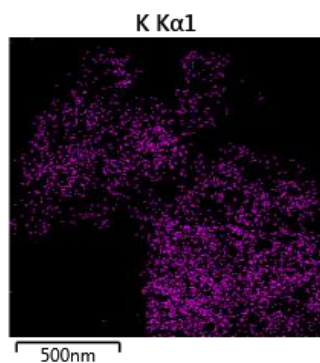


圖 5-4-21

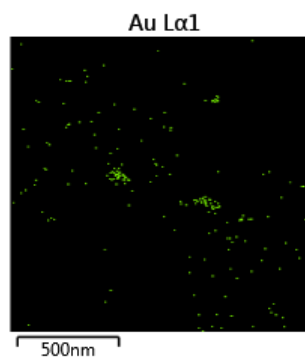


圖 5-4-22

7.7 號酸洗及過鹼處理之棕紅色粉末經 TEM 觀察及 EDS 成分分析後，發現含金奈米粒子尺寸可小至 6.8nm，為本研究之重大發現；含鐵訊號應為未完全酸洗乾淨的結果，鈣的部分則可能是配製氫氧化鈉溶液時，水質被硬水污染所致，如圖 5-4-23~25 所示。

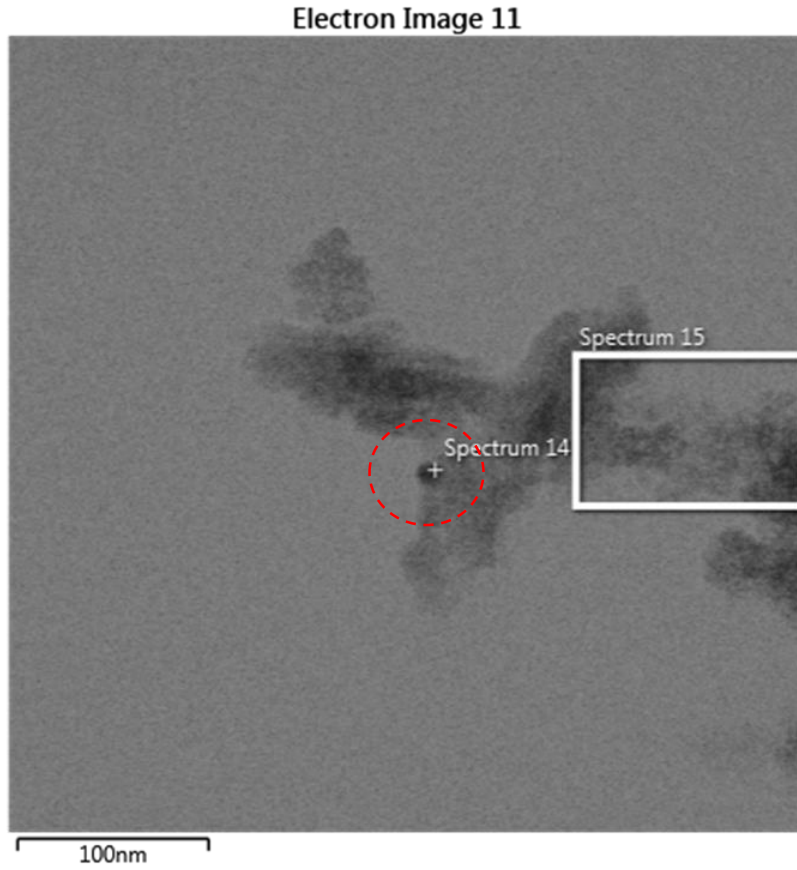


圖 5-4-23

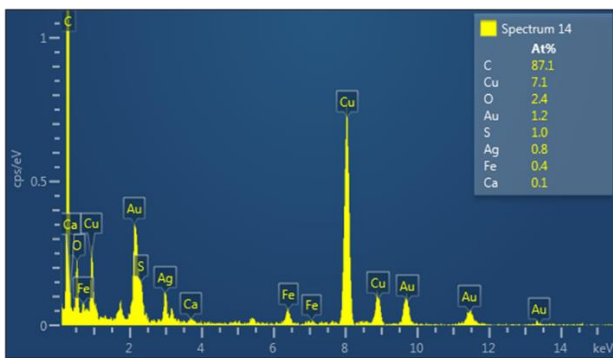


圖 5-4-24

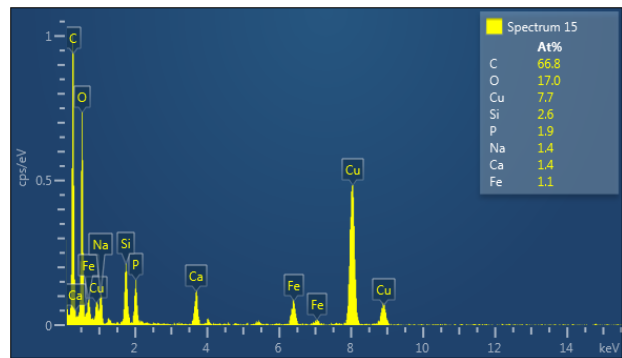


圖 5-4-25

陸、結論

- 一、確定在電解質溶液為硫代尿素、十二烷基硫酸鈉及亞硫酸鈉等混合溶液時，正極的 Au 不在是惰性電極，在適當電壓下亦會失去電子形成金離子錯合物溶入溶液中。
- 二、配製剝金劑時硫代尿素濃度不宜太高，以免廢液汙染環境。添加十二烷基硫酸鈉及亞硫酸鈉、檸檬酸鈉會有助導電效果，外加電壓建議 2~3V 較佳。
- 三、本研究之方法可將正極剝除的金離子於負極還原成金或硫化金，陽極沉泥經雙氧水氧化、硝酸酸洗及氫氧化鈉過鹼處理，可以得到各種含金奈米粒子的產物。
- 四、本研究證實「電硫剝金」可以替代使用王水或氰化物溶金之傳統處理方式，有效解決任意傾倒高腐蝕且劇毒廢液所造成的環境汙染問題。
- 五、電解剝金過程產生的含金奈米粒子電解液可以在適當的吸光值波段進行微量鉛離子濃度的檢測，既環保又可降低配置含金奈米粒子的成本，未來可以發展成為一種創新的重金屬離子的檢測技術。
- 六、使用本方法進行鉛離子檢測時，利用長波段如 900~1000nm 掃描，吸光值小於 0.006 時，該溶液的鉛離子濃度小於 1ppm。
- 七、雖然處理實際電子垃圾的鍍金層時會有很多雜項成分出現，但是從本研究之改質處理流程，可以製造尺寸 10nm 級的含金奈米粒子，能夠以穩定的粉末狀態加以長期保存，為最特別之研究成果。

柒、未來展望

本研究未來可朝「小尺寸含金奈米粒子之純化」、「高含硫量電解廢液之微生物處理機制」及「開發可快速檢測鉛離子之簡易設備」等方向繼續深入探討，希望對環境保護、微奈米製程及生醫檢測等領域的科技發展提供具體的貢獻。

捌、參考資料

【中文部份】

- 一、黃正渝;賴以珊;陳詠炫(2014)。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。全國中小學第 54 屆科展作品。取自
<http://science.ntsec.edu.tw/Science-Content.aspx?cat=65&a=6821&fld=&key=&isd=1&icop=10&p=4&sid=12052>
- 二、劉鎮宇等(2009)。鉛離子之金奈米粒子感測器。科學教育月刊第 323 期中華民國九十八年十月。取自 <http://www.sec.ntnu.edu.tw/Monthly/>
- 三、山東淄博電子垃圾提金技術中心。鍍金廢料中金的回收。民國104年2月10日取自
http://15605338686.8.sunbo7.net/show_hdr.php?xname=32G7751&dname=S850J51&xpos=8
- 四、百度文庫。硫脈在提取貴金屬中的應用研究。民國 104 年 2 月 20 日取自
<http://wenku.baidu.com/view/ed4a8b00eff9aef8941e0686.html>
- 五、國立臺灣大學科學教育發展中心。電化學。民國 104 年 3 月 2 日取自
http://case.ntu.edu.tw/CASTUDIO/Files/speech/Ref/CS0099S1B02_11.pdf
- 六、Shawn910018 的部落格。微量金奈米粒子的合成與鑑定。民國 104 年 3 月 25 日取自
<http://shawn910018.pixnet.net/blog/post/>
- 七、中華民國專利資訊檢索系統。剝金組成物及其使用方法。民國 104 年 3 月 25 日取自
<http://twpat-simple.tipo.gov.tw/tipotwoc/tipotwkm?@@2073163890>

【英文部分】

1. Quan F. Zhou, Jian C. Bao and Zheng Xu .(2002).**Shape-controlled synthesis of nanostructured gold by a protection–reduction technique**. *J. Mater. Chem.*, 12, 384-387
2016/3/4,from<http://pubs.rsc.org/en/results?searchtext=Author%3AQuan%20F.%20Zhou>
2. F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, and P. Yang.(2004).**Platonic Gold Nanocrystals**.*Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 3673 –3677,
2016/3/4,from<http://nanowires.berkeley.edu/wp-content/uploads/2013/01/086.pdf>
3. Wikipedia。Standard electrode potential (data page),2015/4/4,from
[http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page))

【評語】 050213

本研究利用電解方法在有硫化物的電解液中可將電路板上的金剝除，利用 EDS 元素分析發現含有金的成分，但所剝離的粒子中還是有許多其它不同的金屬存在，因此無法真的拿這些金粒子作鉛離子的檢測，作者拿純金的棒子作鉛離子檢測，此團隊的工作有好的創意。