

臺灣二〇〇三年國際科學展覽會

科 別：化學

作品名稱：魂「銀」夢「鉛」—談重金屬污染

學 校：臺中市忠明高級中學

作 者：于倩懿、成寧

作者簡介



一九八五年的某天，全宇宙最優秀的精子先生和歷史上最完美卵子小姐相遇了，經過一連串天雷勾動地火的基因重組，我—于倩懿在二百八十多天吸收日月精華後，誕生在這個奇妙的地球上。

小牛頓帶我進入了科學這浩瀚的殿堂中。我熱愛化學，因為它可以從各種的實驗中，解決我對食衣住行的所有疑惑。這次鉛的研究更讓我看到化學的神奇，從一片銀電極中加上幾個簡單步驟就能探鉛的含量。

「人因有夢想而偉大」未來我希望能有更多機會在科學的國度裡探索這無窮的寶藏。

作者簡介



嗨！我是成寧，很稀少的姓氏吧！加上個性隨和，人緣極佳，所以我的朋友都對我印象深刻。目前就讀台中市立忠明高中，老爸在屏東基督教醫院工作，救人工作神聖，是我的偶像。老媽是台中西屯國小的英文老師，作育英才，良師益母。還有一個讀大學的哥哥在台北。在學校我是一個活潑好動、熱心公益的人，像糾察隊、田徑隊、社團和許多的競賽都能看到我的身影。在高二我最有興趣的學科是化學，尤其是化學實驗，他讓書本上的純知識變成實際可能，就像電視影集馬蓋仙的神奇一樣。希望在未來可以更深入的學習這方面的知識，發明一些可以貢獻社會的東西。

壹、摘要

一、中文摘要

近年來重金屬污染問題日益嚴重，因此檢測地下水、工業廢水中的重金屬含量為一重要課題。本實驗即是利用錄音機中的零件－石英振盪器作為電化學分析偵測的工作電極，在 0.1 M KNO_3 (pH = 3) 溶液中利用循環伏安法以 50 mV/s 的掃描速度從 -100 到 -700 mV 持續掃描 10 圈，來穩定電極表面。

以方波陽極剝除伏安法 (SWASV) 模式設定預濃縮電位 -700 mV、預濃縮時間 60 秒偵測重金屬的鉛離子。掃描電位範圍由 -700 到 -100 mV vs. Ag/AgCl 往氧化方向掃描。偵測鉛離子濃度範圍為 200–600 ppb，之後可針對各種條件作最佳化的條件探討可降低偵測濃度及實際運用於地下水及工業廢水的檢測。

二、英文摘要

Abstract

Heavy metal pollution becomes very serious. Lead (Pb) determination is a continuous research interest in clinical, environmental, and industrial application. The main causes for living biological media are mutagenic, carcinogenic, and teratogenic activity. The determination of trace metal in the ground and industrial waste water will be a important project. Here, we report a simple system which using quartz crystal microbalance (QCM) (use in radio machine) for working electrode. The QCM was first equilibrated in 0.1 M KNO_3 (pH = 3) base electrolyte for about 1 min before electrochemical experiments. It was then pretreated by continuous scans in the window from -100 to -700 mV at a scan rate of 50 mV/s until a stable background current obtained.

The amount of Pb^{2+} was detected quantitatively using square-wave anodic stripping voltammetry (SWASV). The potential range was set from -100 to -700 mV in the cathodic direction for most cases. The standard addition method concentration range is from 200 to 600 ppb. Analytical conditions were systematically optimized and extended to practical applications aslo.

貳、內文

一、前言（含研究動機、目的）：

近年來在經濟的成長、科技的發達下，環境被日益破壞，尤其工業發達導致鎘、鉛、鋅等揮發性重金屬被高熱揮發，從煙囪排出、有的直接墜落地面、有的經由河川流入水田，直接或間接危害農作物，且又轉而危害以此為生的動物。一般而言，密度大於 5 g/cm^3 的金屬元素可稱為重金屬。事實上，許多金屬是生物生長所必要；但如攝入金屬劑量太高，可能會造成毒性作用，影響生物正常生長，甚至引起疾病及死亡。因此偵測重金屬中的鉛離子可以讓我們檢測是否有重金屬污染，也可利用在檢測地下水、工業廢水的重金屬污染方面。本實驗即利用便宜的石英振盪器作為偵測的電極。

二、研究方式或過程：

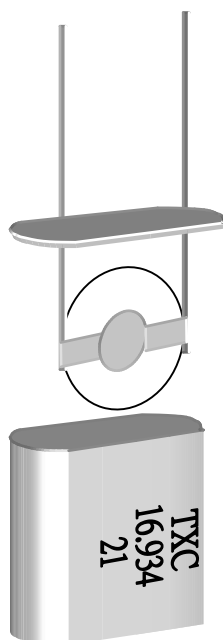
1. 儀器設備：

- (1) 電化學分析儀：BAS CV-50W (West Lafayette, IN, USA)
- (2) 工作電極：石英振盪器
- (3) 參考電極：Ag/AgCl (3 M KCl)
- (4) 輔助電極：白金絲 (Pt wire)

2. 電極製備：

在電子街購買一片十元的錄音機零件—石英振盪器，將外殼鋸開，內部為純銀的晶片，如圖 1 所示，工作電極面積僅為中央圓形部分，其餘部分塗絕緣膠後再放入 85°C 烘箱烘乾，電極便製備完成。每次電極製備完成後必須馬上進行實驗，否則久置會產生氧化銀。

圖 1 石英振盪器簡圖



3. 電化學方法簡介：

(1) 循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)

對於不同之分析物，其分子軌域與能階變化均不太相同。伏安法主要是藉由我們對分析物施加一電位後，觀察其電流之變化，再藉由電位與電流的關係圖，可以得到電化學相關的資訊。電流的產生，主要是由於電子轉移所造成的，因此對於不同的分析物而言，由於其分子軌域能階的不同，發生反應的電位也有所不同。而循環伏安法之原理，則是藉由工作電極提供一三角波形式的電位掃描（如圖 2 所示），當電位掃描到一特定的地方時，溶液中之分析物種便開始發生氧化或還原反應的現象（如圖 3 所示）。因而我們可藉由發生的電位來作為分析物的定性分析，以及電流的大小來作為分析物的定量分析。

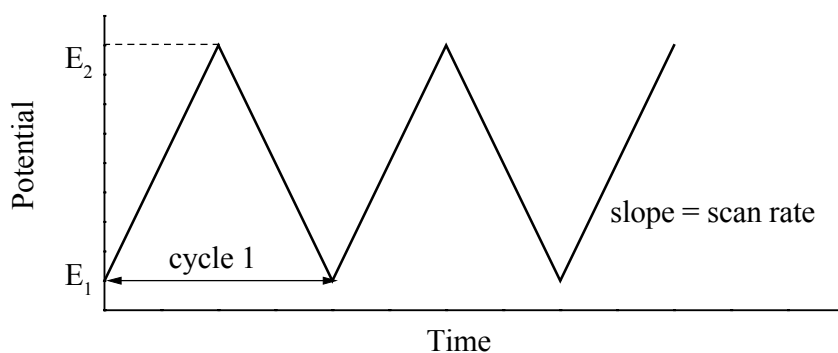


圖 2 循環伏安法之波形圖

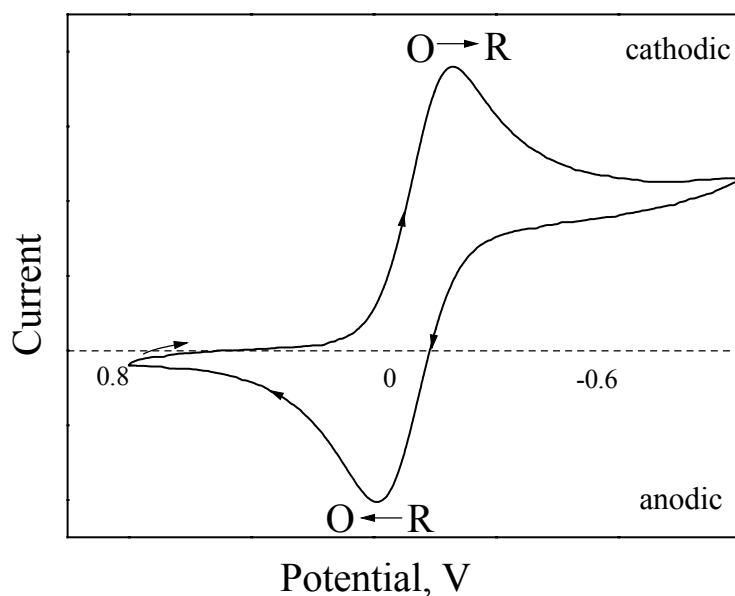


圖 3 循環伏安法之電流圖

(2) 方波伏安法(Square-Wave Voltammetry, SWV)

方波伏安法之電位波形是在一隨時間改變的階梯電位 (E_s) 上，加上週期性且固定振幅 (E_p) 的方形波，由於電流的量取為正向波和逆向波即將結束之際，此時非法拉第電流已經衰退至可忽視的程度 (如圖 4 所示)，因此利用此電流的取樣技術，可將大部分由於施予電位之極性改變所引起的瞬間充電電流 (charging current)，衰減至可忽略的程度；且由於電流為正逆向電流相減後得到 (如圖 5 所示)，因此不但背景電流的干擾可獲大幅改善，電流大小也有加成的效果，尤其對於可逆系統的分析物偵測較微分脈衝伏安法 (Differential-Pulse Voltammetry, DPV) 更為靈敏，加上其掃描速度比微分脈衝伏安法快速，因此已成為近年來主流的電化學方法之一。如再配合預濃縮步驟，即可成為更靈敏之方波剝除法。

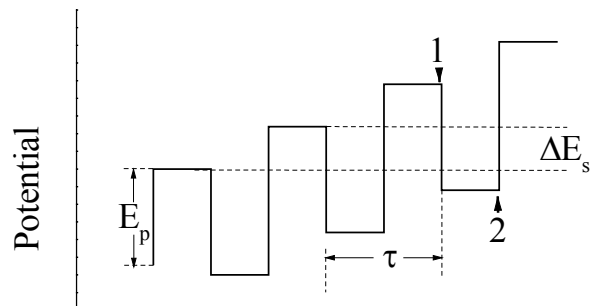


圖 4 方波伏安法之波形圖

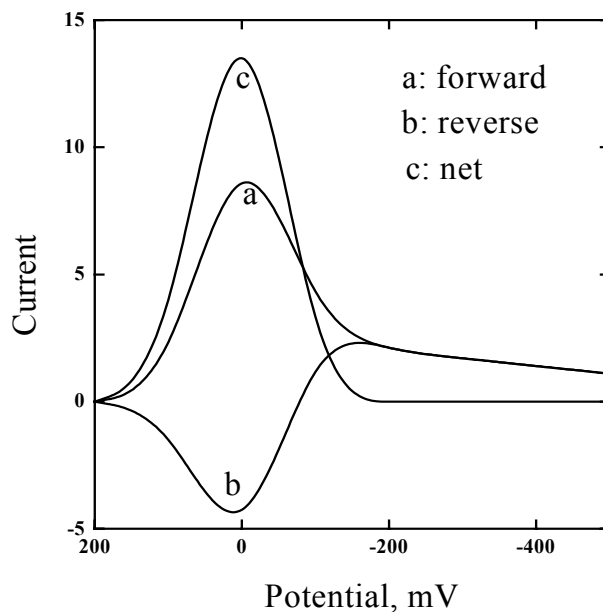


圖 5 方波伏安法之電流圖

4. 實驗步驟：

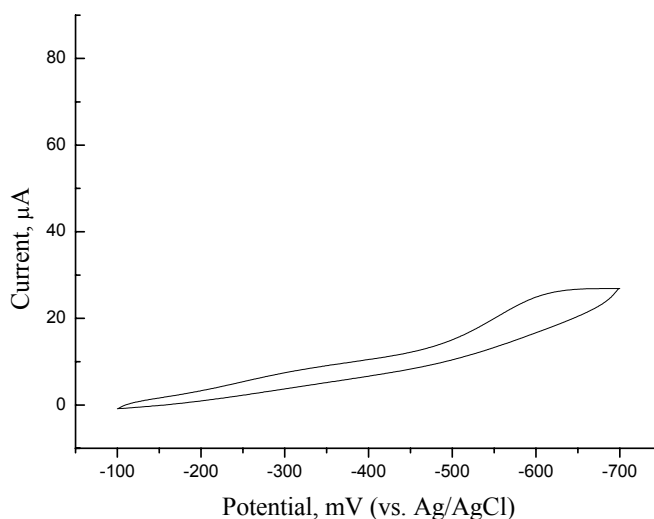
將石英振盪器銀電極，置於 0.1 M KNO_3 (pH = 3) 溶液中，利用循環伏安法，以 50 mV/s 的掃描速度從 -100 mV 到 -700 mV 持續掃描 10 圈，來穩定電極表面。

將電極置於含有鉛的分析溶液的容槽中，設定好預濃縮電位及所需預濃縮時間，以方波陽極剝除伏安法 (SWASV) 模式下作定量偵測。掃描電位範圍由 -700 mV 到 -100 mV vs. Ag/AgCl 往氧化方向掃描。

由於偵測鉛的過程中，會有少許的鉛殘留於電極表面，所以電極再生需要先在超純水中浸泡 10 秒後，再放進 0.1 M KNO_3 (pH = 3) 溶液中重複掃描以確定沒有鉛的訊號後即完成電極的再生，可進行下一次偵測。完整的實驗偵測條件，將在之後一一探討。

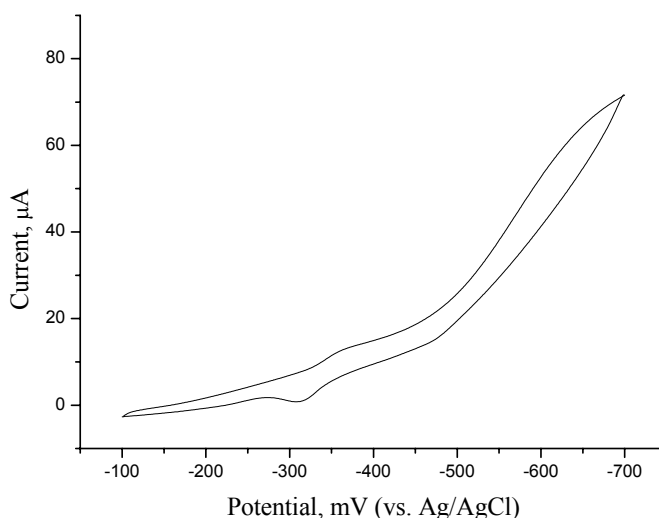
三、研究結果與討論：

1. 石英振盪器銀電極背景伏安圖



實驗條件：0.1 M KNO_3 (pH = 3) 溶液中，利用循環伏安法以 50 mV/s 的掃描速度掃描十圈。

2. 石英振盪器銀電極添加 20 ppm Pb^{2+} 伏安圖

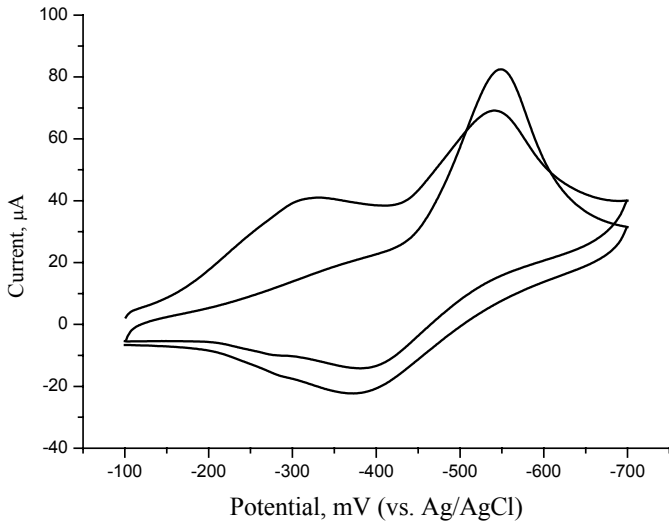


實驗條件：0.1 M KNO_3 (pH = 3) 溶液中添加 20 ppm Pb^{2+} ，利用循環伏安法以 50 mV/s 的掃描速度掃描十圈。

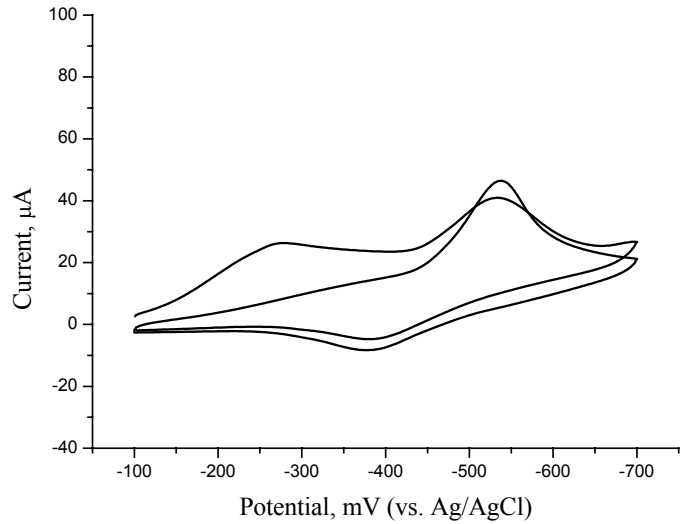
3. 不同掃描速度之伏安圖

實驗條件：20 ppm Pb^{2+} , 0.1 M KNO_3 (pH = 3), 掃描速度分別為 10、100、300 mV/s。

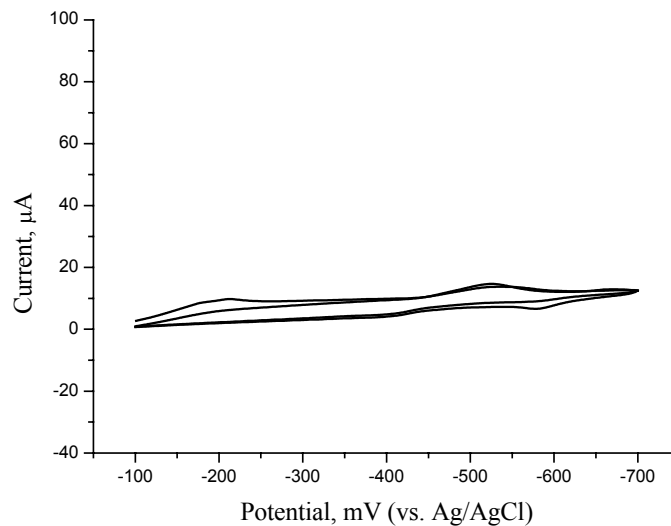
300



100

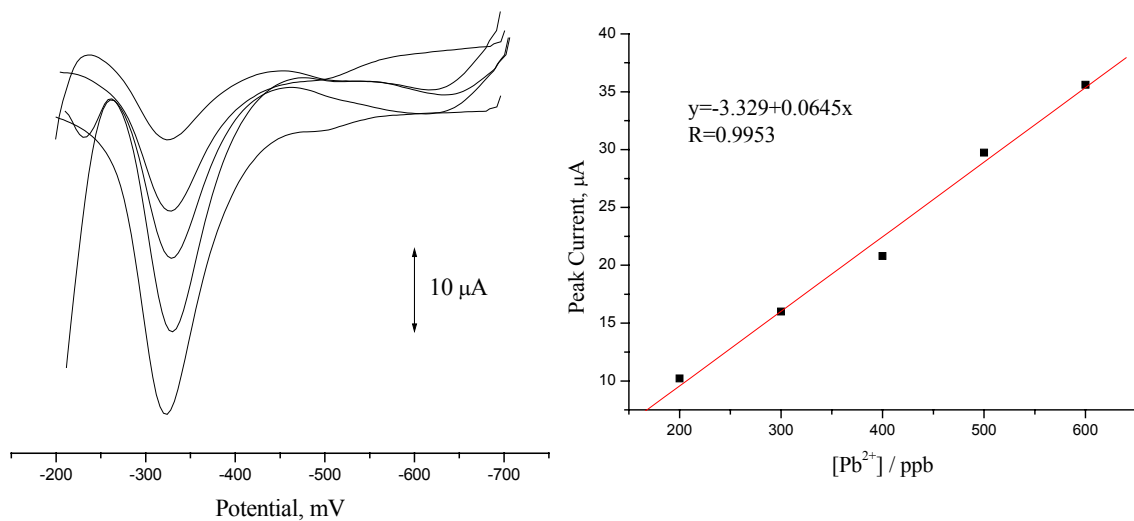


10



由上三圖比較可得知：在掃描速度愈快時位於-300 mV 到 -400 mV 之間的鉛訊號有增大的趨勢。

4. 添加不同濃度的標準鉛溶液之方波伏安圖，由 200 ppb 開始每次添加 100 ppb 至 600 ppb。



實驗條件：預濃縮電位-700 mV、預濃縮時間 60 秒。掃描電位範圍由 -700 到 -100 mV vs. Ag/AgCl 往氧化方向掃描。偵測鉛離子濃度範圍為 200—600 ppb。

四、結論與應用：

1. 本實驗利用錄音機的零件—石英振盪器作為銀電極來偵測鉛離子，在預濃縮電位-700 mV、預濃縮時間 60 秒條件下，以方波陽極剝除法偵測鉛離子濃度範圍為 200—600 ppb。
2. 探討條件的最佳化後，可用在檢測地下水、工業廢水等真實樣品中的鉛含量，判定是否有重金屬污染問題。
3. 由文獻報導可知銀電極對於鹵素有很好的靈敏度，未來可將石英振盪器銀電極應用在偵測游泳池中氯離子的含量，可偵測游泳池中消毒水是否過量的問題。

五、參考文獻：

1. 編著者：Vesilind Peirce Weiner；編譯者：劉東山，黃政賢；書名：環境工程學；發行人：黃旭政；出版日期：1990年10月初版第一刷。
2. 編著者：盧昭彰；發行人：黃旭政；書名：環境化學概論；出版社：曉園出版社有限公司；出版日期：1995年7月初版第一刷。
3. 行政院環保署水污染防治法第七條第二項。
4. 環保署安全飲用水手冊（第二版）。
5. Zen, J.-M.; Yang, C.-C. 2002. Voltammetric behavior and trace determination of Pb^{2+} at a mercury-free screen-printed silver electrode. *Analytica Chimica Acta*. 464. 229-235
6. W. Zhang, H. Zha, B. Yao, C. Zhang, X. Zhou, S. Zhong. 1998. Electrochemical quartz crystal microbalance characterization of I^- and its amperometric detection by microelectrode. *Talanta*. 46. 711-716.

Study of Highly Water - Absorbing Polymers from Natural Starch for Agricultural Use

S. Silpworasart¹, L.Wiwatsripaibon¹, N.Khuaenkeao¹, N.Phonphok² and W. Punyodom³

1 Wattanothai Payap School , Chiangmai, Thailand

2. Srinakharinwirot University , Bangkok, Thailand

3. Chiangmai Univeristy , Chiangmai , Thailand

Abstract

The highly water-absorbing polymers were prepared by the reaction of acrylic acid as a graft monomer and natural starch (eg. rice starch, sticky rice starch or corn starch) as the backbone using water hydrogen peroxide and vitamin C as solvent, initiator and catalyst, respectively. The reaction was carried out by mixing of starch in distilling water and stirring at 60-70 °C for 3 hours and then cooled to 30 °C. Acrylic acid was added and the pH was adjusted to 6-9 by the addition of limestone powder. To the stirred mixture were then added hydrogen peroxide (30% v/v) and vitamin C and continued stirring for 3 hours until the solution became viscous. The viscous solution was neutralized with potassium hydroxide (30%v/v) to give the pH for 6.5-7 and allowed to cool to room temperature overnight. The resulting solution was spread on winnowing baskets and allowed to dry under the sun to yield a continuous absorbent polymer film. The absorbent polymer film was ground and yield of white powder. The above procedure was repeated by using another types of starch. The ability of starch slurry to swell on heating, by absorption of water, is it's most important practical property. Rice starch has very low swelling capacity in aqueous media compare with sticky rice starch and corn starch. The capacities of water-absorbing polymer were tested by placing polymer powder in the beaker and adding of water until it swell and cannot absorb more water. The polymers were found to be an excellent water absorbent, which absorbed water about 248, 245 and 167 times in weight of polymer for corn starch, sticky rice starch and rice starch, respectively. The water retention was calculated by measuring the amount of water releasing after every week for 10 weeks. They have also good water retention capacity. The swollen polymers were mixed with soil in ratio 1:3 and the increasing water holding capacity of soils which promotes more efficient plant growth in pot were test. It was found that the soil could be absorbed water for 10 weeks. It is possible to use highly water-absorbing polymers from natural starch in agriculture because they are low in cost and the polysaccharide main portion of the product is biodegradable