

臺灣二〇〇六年國際科學展覽會

科 別：環境科學

作 品 名 稱：探討以最經濟的方式偵測低濃度溶液之金屬離子

得 獎 獎 項：第一名
香港正選代表:香港第 39 屆聯校科學展覽會

學校 / 作者：國立大里高級中學 游鈞雅
國立大里高級中學 蔡宛錚

探討以最經濟的方式偵測低濃度溶液之金屬離子

A novel cheap method for trace metal ion detection

Abstract

A novel technology for detection of trace concentration of ions at ppb level was developed. The detection limit of this method can be reached to 1ppb. The Wheatstone bridge usually be used for determination the concentration of metal ion, the major disadvantage of this technique is the precision too low. Atom absorption spectroscopy is better for monitoring trace metal ion, but the cost of instrument is too expensive. In this study, the oscilloscope was used to modify the Wheatstone bridge Circuit. The difference between the voltages of two connection points of Wheatstone bridge was used to estimate the concentration of ions. The amplification system was used in this method to improve the limit to detect ion from 10 ppm to 10ppb. The parameters of measurement including types of probe, match of Wheatstone bridge resistances, parameters of input signal and electrolysis in solution were also being studied.

摘要

本研究主要是發展一個富有創新且經濟的ppb (parts per billion ; 10^{-9})級，微濃度金屬離子量策技術，目前本實驗設計已可以達到 ppb的偵測極限，尤其本方法不僅能夠應用於定量，尚可做定性偵測。簡易的溶液濃度技術常使用惠司通電橋的方法，但這個方法的缺點在於精確度較低，而另外常用的儀器是原子吸收光譜儀，卻價格高昂。因此，我們回頭對惠司通電橋的技術作改良和創新技術。首先，最重要的新技術是對示波器的改良。示波器被用來量測惠司通電橋的電位，我們比較電橋上兩特定點的電位來判斷濃度，當兩個點的電位相同時代表溶液電阻和控制電阻相同。但當輸入信號的電壓太強時，示波器上並無法判別細微的電位變化，因此造成量測的精度不高。本組設計新的電路用以放大在高強度訊號的波形細微變化，成功將測量極限由 10 ppm推進到 ppb。另外關於此設計中的各種參數，包括探針類型、惠司通電路的電阻匹配、輸入訊號之強度頻率、電極間電容效應及溶液中可能發生的電解效應等，都有精確的探討。最後的設計結果將是創新且有別於以往的設計概念。

一、前言

(一)、研究動機

每逢中秋佳節，烤肉之樂一直是大人小孩的最愛，但一不小心燒焦的食物隱藏致癌的危機。聰明的人們乃使用鋁箔來包裹食物，既不燒焦又清理方便。但某一次烤肉時，發現貼附食物的鋁箔在燒烤之後卻失去原本的金屬光澤，我們擔心是否有過量的鋁離子滲入食物而影響健康。根據文獻，過量的鋁會引起情緒低落、疲倦，甚至損害神經細胞，引發老人痴呆症。因此引發了我們想測量微

量鋁離子溶液的興趣。目前原子吸收光譜儀Atomic-Absorption Spectroscopy (AA)可以測量到ppb (10^{-9}) 的微小濃度，但要價百萬，非高級中學所能負擔。而簡易的惠司通電橋 (Wheatstone bridge) 測量法是利用測量電位的方式，決定溶液阻抗，但只能到 10 ppm (10^{-5}) 的偵測極限，尚不足以測量更微量的濃度。因此，我們想利用高中所學知識，創造一個經濟、簡易，而且能夠降低偵測極限值的測量方法，用以定量各種低濃度金屬離子溶液。

(二)、研究目的

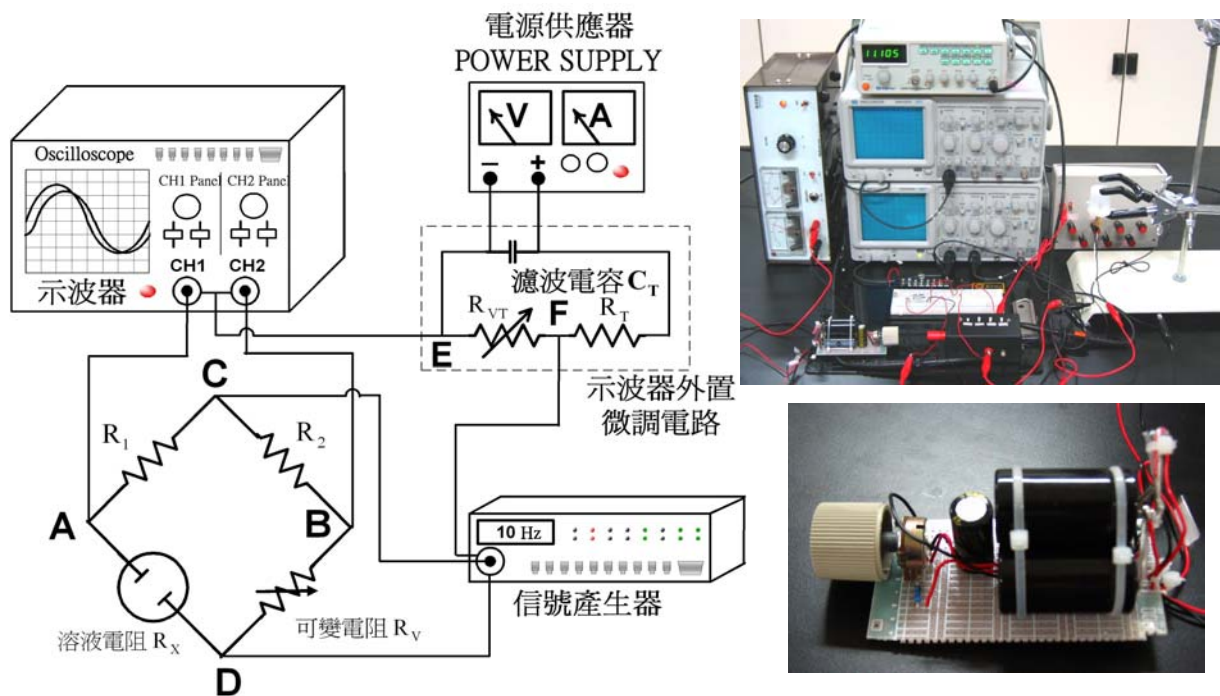
- 1、設計示波器之外置電路創新技術，以降低示波器上零電位線，藉此放大訊號之波峰精確量測電位變化，探討對溶液電阻測量精確度的程度。
- 2、探討不同探針型式對濃度測量精度的影響，並對探針的設計參數作出歸納。
- 3、探討惠司通電橋中電阻的匹配方式對濃度測量精度的影響，並推導出理論支持。
- 4、探討惠司通電橋中採用之交流電頻率對測量準確度之影響。
- 5、探討惠司通電橋中採用之交流電電壓對測量準確度之影響。
- 6、證明相同溶液濃度的不同溶液，所對應的電阻值具時間穩定性。
- 7、測量 $Al_2(SO_4)_3$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 的濃度-電阻曲線，並對結果提出動力學上的解釋。
- 8、探討帶不同電荷質量相近(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+})及質量不同但電荷相同(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+})的各種金屬離子溶液的濃度-電阻曲線，以驗證本實驗方法用於金屬離子之定量及定性的適用性。

二、研究過程

實驗一：設計示波器之外置電路創新技術

(一)實驗器材：電木板、精密電阻、可變電阻、大容量電容、電烙鐵、三用電錶、束帶。

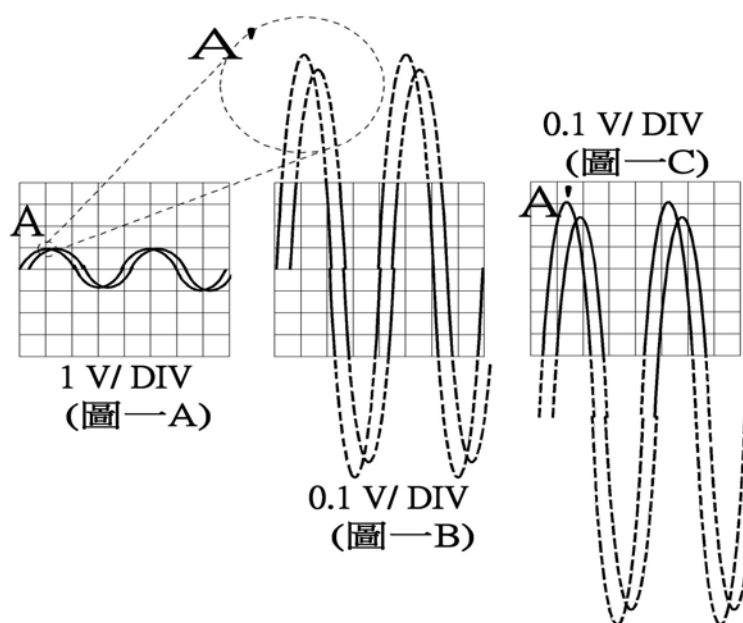
(二)實驗裝置如圖一



圖一

(三)實驗原理：

- 1、示波器之 Channel 1 和 Channel 2 端分別測量惠司通電橋之 A 點和 B 點電位。
若示波器上顯示 A、B 兩點振幅相等，則表示 A、B 兩點等電位。
若設定 $R_1 = R_2$ ，則得到 溶液電阻 $R_x =$ 可變電阻 R_v 。
- 2、圖一 A、B、C 中顯示示波器外置零電位微調電路，可以幫助觀察細微的訊號變化，而電壓的判別越細微，對溶液電阻的測定越準確。
- 3、圖一 A 中顯示兩個振幅約為 1V 的訊號，故可觀察之最小電位變化是 0.2V。圖一 A 顯示兩訊號波峰的差距並不明顯。
- 4、圖一 B 顯示改為 0.1V/DIV 的條件下，所能觀察最小的電壓變化為 0.02V。即波峰被放大了 10 倍，但因為波峰已經超過示波器所能顯示的範圍，故仍不能觀察到兩個訊號波峰的電位差別。
- 5、外置零電位微調電路可以將示波器之接地電位降得比訊號產生器所產生的接地電位來得低。故在示波器上可以觀察到波形往示波器螢幕下方移動，因此圖一 B 中 A' 處被放大的波峰就可以往下移到螢幕可顯示範圍，達到觀察到兩個訊號間的微小電壓被放大的效果。



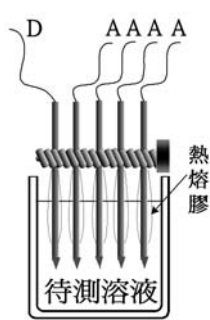
(四)實驗步驟：

配製 10ppm 之 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液，調整微調電路之可變電阻，紀錄隨示波器零電位線往下移動時所能判別波峰位變化的精確度。

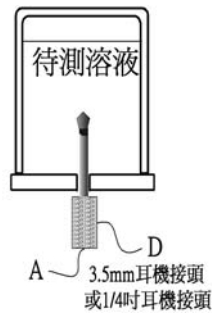
實驗二：採用不同型式的探針測量溶液電阻，以比較探針型式對濃度測量準確度的影響。

(一)實驗器材：縫衣針、3.5mm 耳機接頭、1/4 吋大耳機接頭、17mm×17mm 平行鋁板、7.5mm 同軸電纜接頭、10ppm 之 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液、小塑膠瓶、

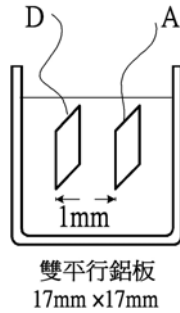
(二)實驗裝置如圖二



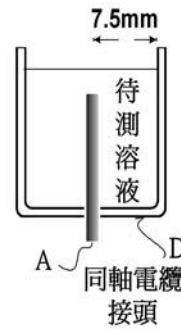
圖二 A



圖二 B



圖二 C



圖二 D



(三) 實驗步驟：

配製 10ppm 和 50ppm 之 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液，再利用上列五種探針分別偵測溶液電阻，並計算比較不同探針的濃度測量解析度。

實驗三：探討惠司通電橋使用不同電阻(1MΩ、100KΩ、10KΩ、1KΩ、100Ω)對濃度測量準確度的影響。

(一) 實驗裝置如圖一

(二) 實驗原理：

原理一：惠司通電橋電阻選擇對測量溶液電阻精確度定性分析

惠司通電橋理論 假設： $R_1 = n R_2$ 則 $R_x = n R_v$

若 $n > 1 \Rightarrow R_v$ 之誤差被放大

若 $n = 1 \Rightarrow R_v$ 之誤差不會被放大

若 $n < 1 \Rightarrow R_v$ 之誤差將被縮小

但 R_v 太大不易購得

結論：本實驗使用 $R_1 = R_2$ ，或 $R_1 < R_2$ 的電阻組合。

原理二：依惠司通電橋電阻選擇對測量溶液電阻精確度理論分析

假設惠司通電橋 A、B 端點的電壓分別為 V_A 和 V_B ， V_{in} 為惠司通電橋輸入電壓。

則：

$$V_A = \frac{R_x}{R_1 + R_x} V_{in} ; V_B = \frac{R_v}{R_2 + R_v} V_{in}$$

$$V_A - V_B = \Delta V = \frac{R_2 R_x - R_1 R_v}{(R_1 + R_x) \cdot (R_2 + R_v)} \cdot V_{in}$$

$$\text{若 } R_1 = R_2, \text{ 則 } \Delta V = \frac{R_1 (R_x - R_v)}{(R_1 + R_x) \cdot (R_2 + R_v)} \cdot V_{in}$$

$$\text{若 } R_x - R_v = \Delta R, \text{ 則 } \Delta V = \frac{R_1 \cdot \Delta R}{(R_1 + R_x) \cdot (R_2 + R_v)} \cdot V_{in} \dots \dots (6)$$

狀況一：若 $R_1、R_2 \ll R_x、R_v$ ，則：

$$(6) \Rightarrow \Delta V = \frac{R_1 \cdot \Delta R}{(R_1 + R_x) \cdot (R_2 + R_v)} \cdot V_{in} \cong \frac{R_1 \cdot \Delta R}{R_x \cdot R_v} \cdot V_{in}$$

$$\cong \frac{1 \cdot \Delta R}{10 \cdot 10} \cdot V_{in} \cong \frac{\Delta R}{100} \cdot V_{in} \dots \dots (7)$$

狀況二：若 $R_1、R_2 \cong R_x、R_v$ ，則：

$$(6) \Rightarrow \Delta V \cong \frac{R_1 \cdot \Delta R}{R_X \cdot R_V} \cdot V_{in} \cong \frac{\Delta R}{R_X} \cdot V_{in} \cong \frac{\Delta R}{10} \cdot V_{in} \dots \dots \dots (8)$$

狀況三：若 $R_1、R_2 \gg R_X、R_V$ ，則：

$$(6) \Rightarrow \Delta V \cong \frac{R_1 \cdot \Delta R}{R_1 \cdot R_2} \cdot V_{in} \cong \frac{\Delta R}{R_2} \cdot V_{in} \cong \frac{10 \cdot \Delta R}{10 \cdot 10} \cdot V_{in} \cong \frac{\Delta R}{10} \cdot V_{in} \dots \dots \dots (9)$$

由(7)、(8)、(9)看來，狀況一之 ΔV 變化太小不適用。而狀況二和狀況三的 ΔV 變化似乎都可以接受。但比較 (8) 和 (9)，若在 $R_2 \gg R_X$ 的情況下，則狀況三的電阻較狀況二來的小 ($R_X \cong 10K \sim 1000K\Omega$)。

結論：本研究中所選擇匹配電阻的 $R_1、R_2$ 必須接近溶液電阻值。

(三)實驗步驟

測量 10ppm 和 50ppm 之 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液於不同電阻下測得之電阻，A、D點輸出訊號振幅和電阻產生變化下輸出訊號的變化量，並計算不同電阻下濃度測量的解析度。

實驗四：探討惠司通電橋採用之交流電頻率大小(2Hz~3000Hz)對濃度測量之影響。

(一)實驗步驟：

在固定訊號產生器的輸出電壓振幅為 10V下，調整訊號產生器的頻率由 2Hz至 3000Hz，測量在不同頻率之定電壓交流電下所得到的 10ppm $Al_2(SO_4)_3$ 溶液電阻值，A、D端訊號強度的變化及電阻變化量對訊號強度變化的影響。

實驗五：探討惠斯通電橋採用之交流電電壓強度(0.05V~10V)對測量準確度之影響。

(一)實驗步驟：

在固定訊號產生器的輸出電壓頻率為 10Hz下，調整訊號產生器的輸出電壓由 0.05V至 10V，測量在不同電壓但定頻率之交流電下所得到的 10ppm $Al_2(SO_4)_3$ 溶液電阻值，A、D端訊號強度的變化及電阻變化量對訊號強度變化的影響。

實驗六：探討 10ppm $Al_2(SO_4)_3$ 溶液的電阻-時間關係。

(一)實驗步驟：

將 10ppm $Al_2(SO_4)_3$ 溶液靜置 5 分鐘後開啟訊號產生器，開始每間隔一分鐘測量溶液之電阻值一次，持續記錄 30 分鐘。

實驗七：探討 $Al_2(SO_4)_3$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液的濃度-電阻曲線。

(一)實驗步驟：

配製 0.01~1000ppm的 $Al_2(SO_4)_3$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液，分別測量不同濃度下的溶液電阻值。

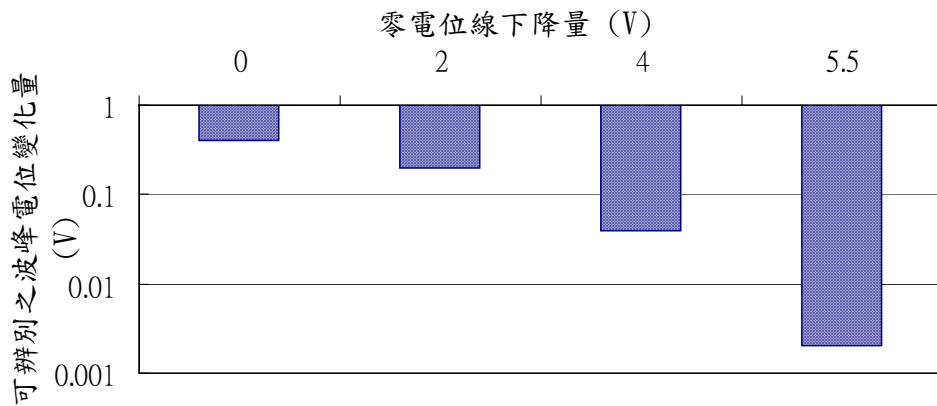
實驗八：測量 $NaNO_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 和 $Cu(NO_3)_2$ 的濃度-電阻曲線。

(一)實驗步驟：

配製體積莫耳濃度分別為 1.0×10^{-8} 、 4.0×10^{-8} 、 7.0×10^{-8} 、 1.0×10^{-7} 、 4.0×10^{-7} 、 7.0×10^{-7} 、 1.0×10^{-6} 、 4.0×10^{-6} 、 7.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-5} M之 $NaNO_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 和 $Cu(NO_3)_2$ 等溶液，並測量各溶液的電阻值。

三、研究結果

(一)、實驗一



圖三: 零電位微調電路對測量精確度的影響

結論：使用零電位微調電路在 **5.5V** 的電壓訊號上，可以使原本在示波器上只能辨別大於 0.4V 電位變化，增進至 0.002V，大幅提高濃度測量的準確度。

(二)、實驗二

數據定義：1、輸出訊號(V_A)對可變電阻變化(ΔR_V)之敏感度 $\delta \equiv \frac{\Delta V_A}{\Delta R_V}$ ；

2、可靠的鑑別是指肉眼在示波器刻度在 10mV/DIV 下，可以分辨每一個微小格的刻度的電壓變化(2mV)。而最大鑑別是指可分辨示波器上 5mV/DIV 每一個微小的電壓變化(1mV)。雖然示波器理論上可達到的最小可辨別電位變化為 0.2mV，但本實驗中噪訊的大小約為 1mV~2mV 間，故我們定義下列物理

量：可靠溶液電阻測量精確度 $\eta \equiv \frac{\Delta R_V}{\Delta V_B / 2mV}$ ；

最大溶液電阻測量精確度 $\kappa \equiv \frac{\Delta R_V}{\Delta V_B / 1mV}$ ；

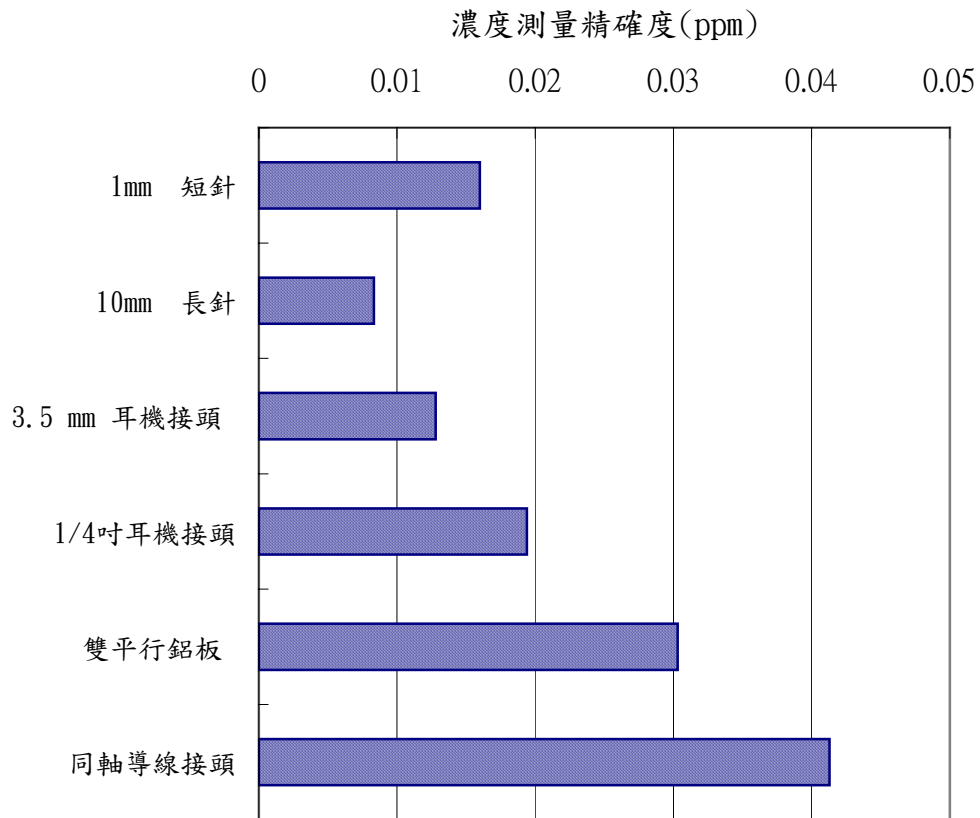
兩者意義為當示波器上的電位變化 2mV 和 1mV 時所對應到溶液電阻的變化量，也就是所能察覺最小的溶液電阻變化。

3、可靠濃度測量精確度 $\alpha \equiv \frac{(50ppm - 10ppm)}{(R_{10ppm} - R_{50ppm}) / \eta}$ ；

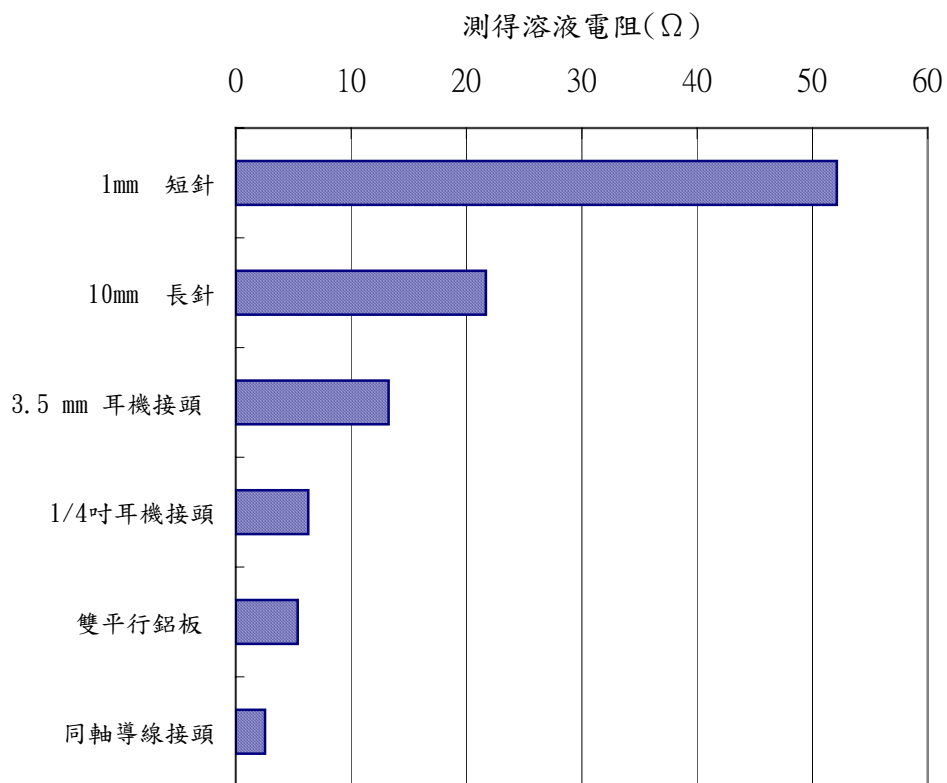
最大濃度測量精確度 $\beta \equiv \frac{(50ppm - 10ppm)}{(R_{10ppm} - R_{50ppm}) / \kappa}$ ；

4、理論可靠濃度精確度 $\gamma \equiv \frac{(50ppm - 10ppm)}{(R_{10ppm} - R_{50ppm}) / \left(\frac{\Delta R_V}{\Delta V_B / 0.2mV} \right)}$

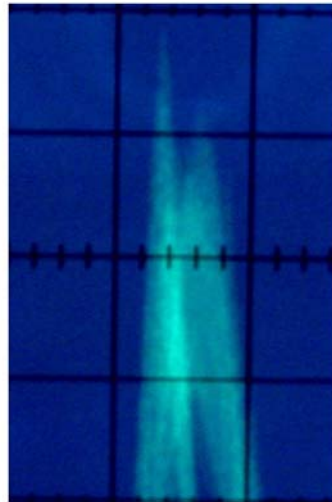
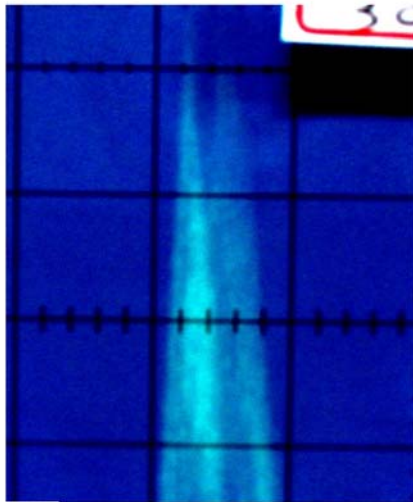
$$= \frac{(50ppm - 10ppm)}{(R_{10ppm} - R_{50ppm}) / \left(\frac{R_2 + R_V}{V_{in} / 0.2mV} \right)}$$



圖四:探針型式對濃度測量準確度的影響



圖五: 不同探針分別偵測 10 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的電阻值



圖六為使用 3.5mm 耳機接頭，且示波器旋鈕調至 5mv / DIV，當可變電阻變化 4Ω，就相當於溶液濃度變化 0.01ppm 時所造成的電位變化。圖六左側圖顯示可變電阻的電位和溶液端的電壓電位相同。而右側圖則顯示可變電阻的電位比溶液的電位來得高。

圖六

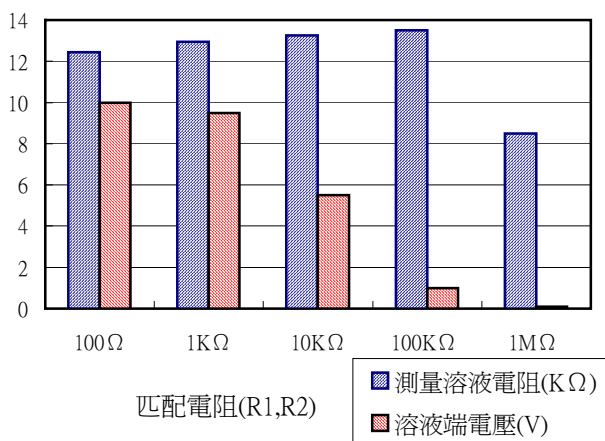
結論：

- 1、圖六顯示使用 3.5mm 耳機接頭者，濃度測量精確度最好，可達到 10ppb 的精確度。
- 2、探針金屬表面積越大，所測得溶液的電阻值越小。
- 3、1mm 短針所測得溶液電阻最大，因此使訊號的強度變弱，噪訊比提高，不易由示波器判別電阻的變化，且濃度測量的精確度降低至 330 ppb。
- 4、測得溶液電阻越小的探針，其實驗測量精確度越接近於理論測量準確度。

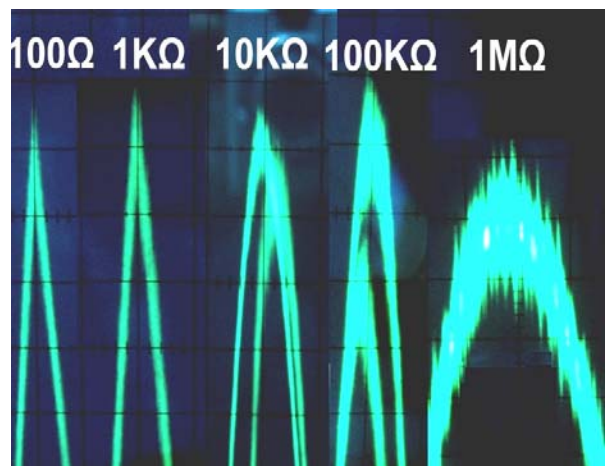
(三)、實驗三

數據定義：1、在實驗三中，計算濃度測量精度都是假設 $R_{10ppm} - R_{50ppm} = 7.81K\Omega$ 所計算出來的。

2、理論之 ΔV_B 對 ΔR_V 敏感度 $\equiv \frac{\Delta V_B}{\Delta R_V} = \frac{V_{in}}{R_V + R_2}$



圖七



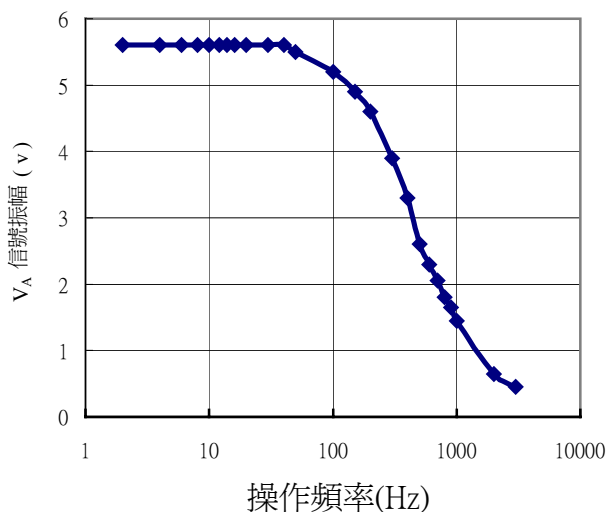
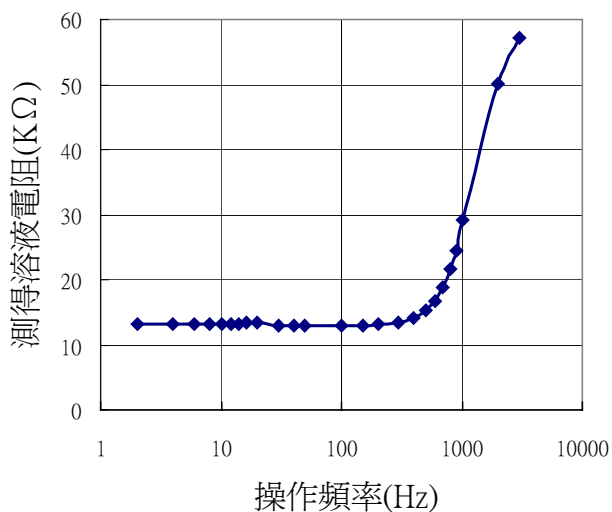
圖八：電阻大小對 10ppm $Al_2(SO_4)_3$ 溶液電阻測量值的影響

結論：

- 1、當匹配電阻 (R_1 、 R_2) 越接近溶液電阻值時，所測得溶液電阻的精確度越高。符合研究過程實驗三中所作的原理推導。

2、當匹配電阻大於 100 KΩ 時，A 點輸出訊號振幅大幅下降至 1V 以下，故溶液的端電壓訊號的噪訊比增加。(見圖八)

(四)、實驗四

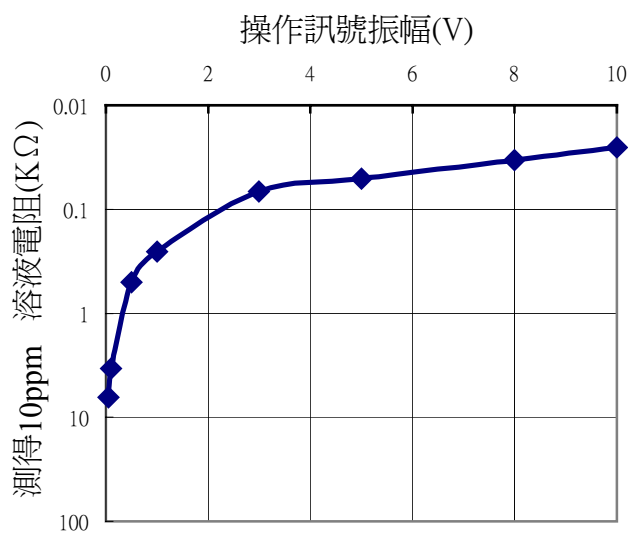
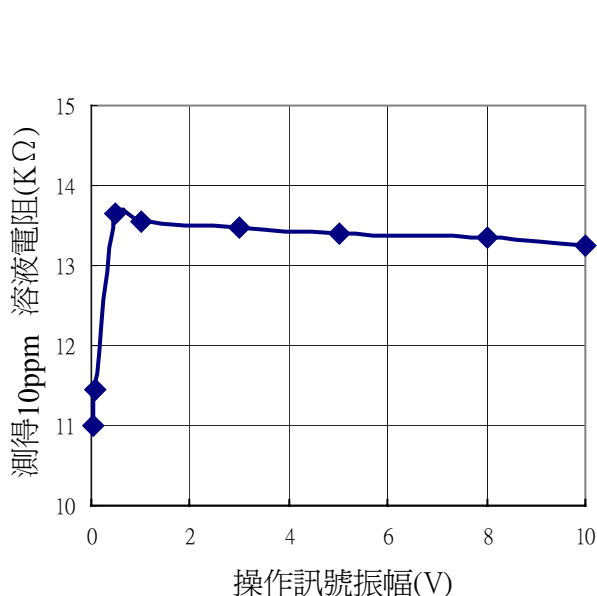


圖九、十:操作頻率對 10ppm Al₂(SO₄)₃ 溶液電阻測量精確度分析

結論：

- 1、操作頻率在 2~200 Hz 之間，測得溶液電阻隨頻率改變的誤差在 4.4 % 以內。
- 2、操作頻率在 2~100 Hz 之間，V_A 信號振幅變化在 5.4 % 以內，電容效應很小。
- 3、操作頻率在 2~100 Hz 之間，濃度測量之精確度相同，不隨頻率改變。
- 4、操作頻率在 1000Hz 以上時，溶液電阻的誤差則大增。

(五)、實驗五

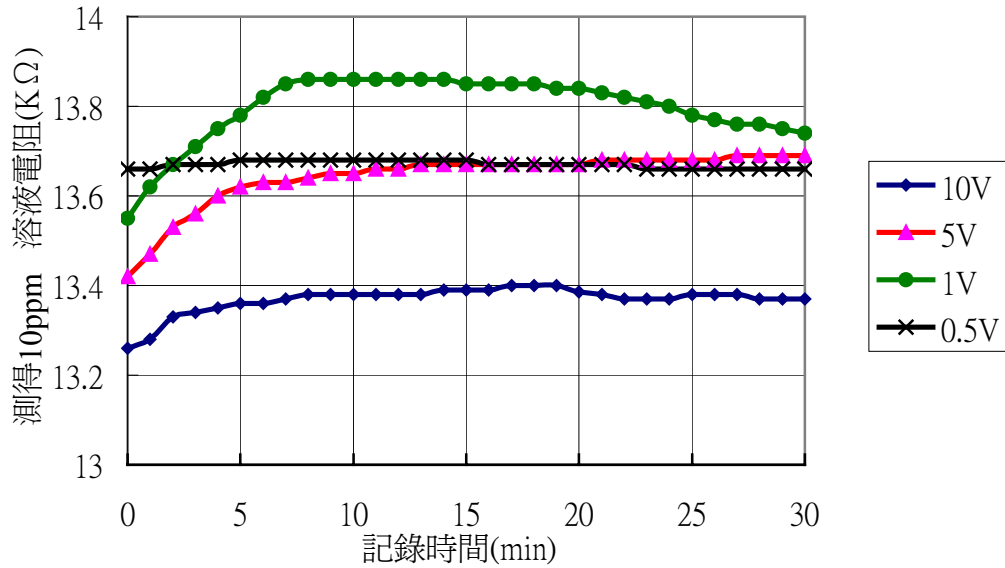


圖十一、十二:不同輸入訊號振幅對 10ppm Al₂(SO₄)₃ 溶液電阻測量精確度分析

結論：

- 1、操作輸入信號振幅大於 0.5V 時，所測得溶液電阻的誤差在 3 % 以下。
- 2、操作輸入信號振幅大於 3V 時，測量溶液的精確度可以在 130 ppb 以下。

(六)、實驗六

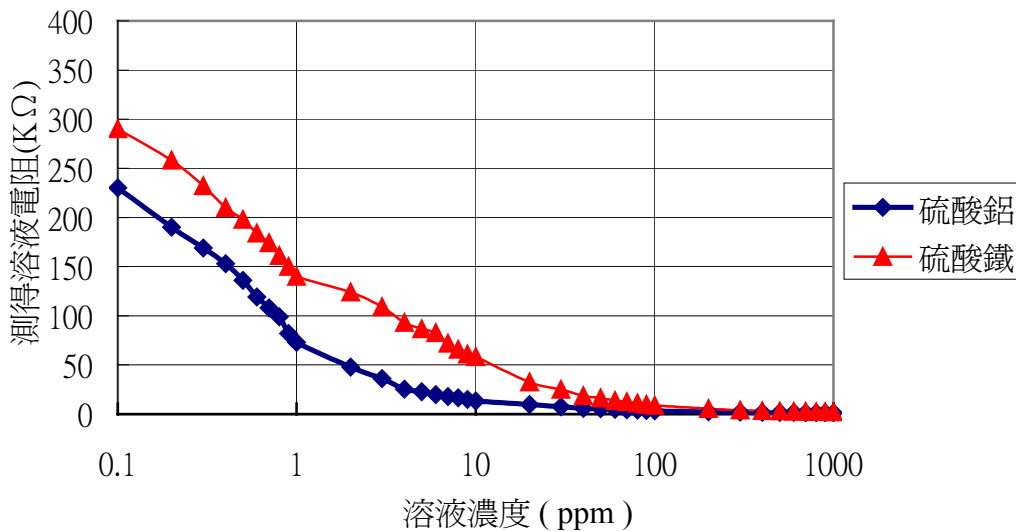


圖十三：不同操作電壓下，10ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液電阻測量穩定度分析

結論：

- 1、溶液電阻值隨時間的變化很小，在30分鐘的測試裡面：操作電壓10V的溶液電阻變化率小於1%；操作電壓5V的溶液電阻變化率小於2%；操作電壓1V的溶液電阻變化率小於2.3%；操作電壓0.5V的溶液電阻變化率小於0.15%。
- 2、前五分鐘內所測得溶液電阻的變化較大，因此若能將溶液靜置5分鐘，待平衡後再測量，則溶液電阻的測量再現性較理想。

(七)、實驗七



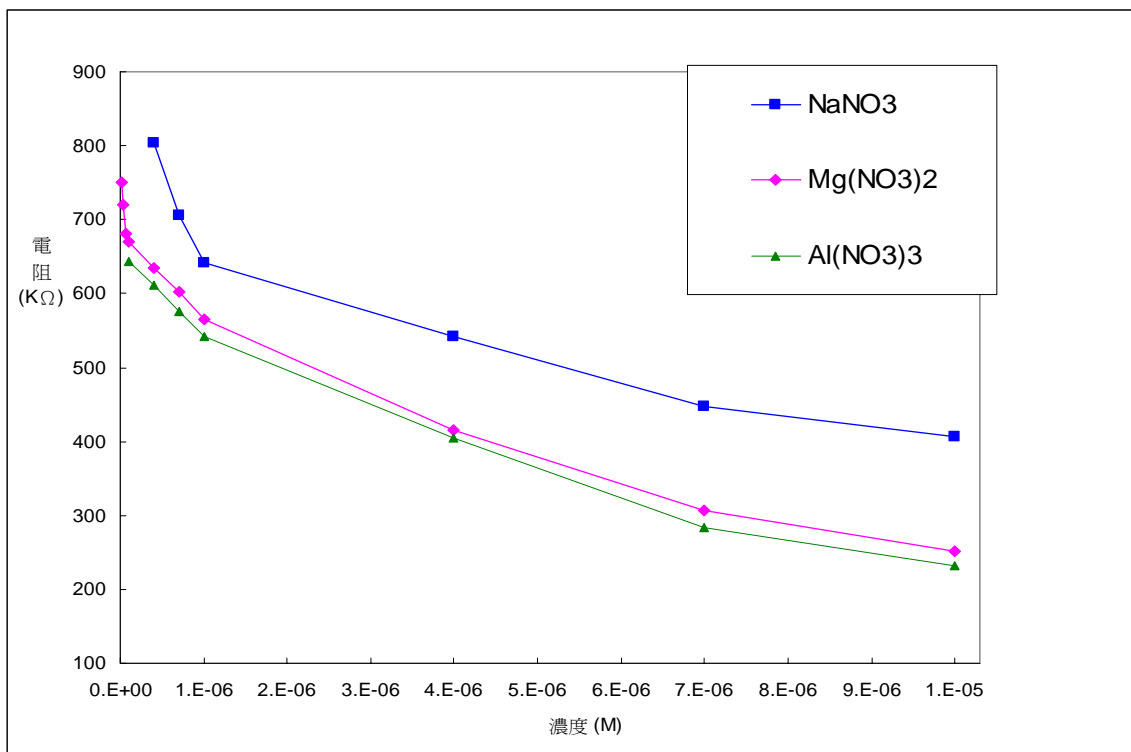
圖十四： $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的濃度-電阻曲線

結論：

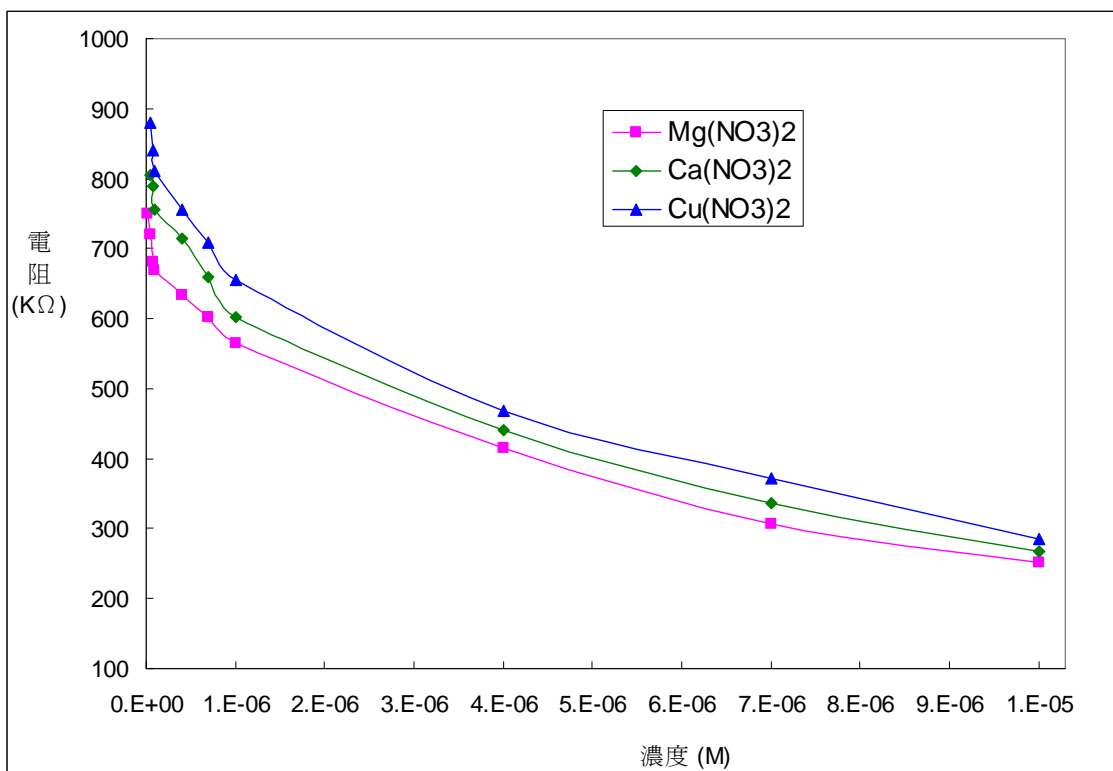
- 1、由於 Al^{3+} 的質量較 Fe^{3+} 小，移動速率較快，致 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的溶液電阻均比 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 小。且在3ppm~50ppm的低濃度之間， $\frac{R_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}}{R_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}$ 約介於3~4之間。

2、濃度較大時，則 $\frac{R_{Fe_2(SO_4)_3}}{R_{Al_2(SO_4)_3}}$ 值趨小，顯示此方法頗適合偵測低濃度的離子溶液。

(八)、實驗八



圖十五：質量相近電荷不等之 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 溶液的濃度-電阻曲線



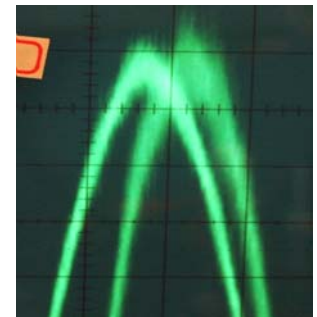
圖十六：電荷相等質量不同之 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 溶液的濃度-電阻曲線

結論：

- 1、圖十五顯示質量相近但帶不同電荷之金屬離子，使用本方法偵測，的確可予以區別，因 Al^{3+} 的電荷最高，移動速率較快，致其溶液的電阻明顯低於 Mg^{2+} 及 Na^+ ，同理 Mg^{2+} 溶液的電阻亦明顯低於 Na^+ ，而且偵測極限均可達 $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ ，相當於 10^{-9} 之低濃度，因此本方法除可定性亦可定量。
- 2、圖十六顯示帶相同電荷但質量不同之金屬離子，使用本方法偵測，亦可予以區別，因其符合質量愈大，則移動速率愈慢，致電阻越大的理論值。即質量大小 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ，而同濃度時溶液的電阻大小次序亦符合 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。

四、討論

- 1、實驗一的結果顯示，若零電位微調電路在示波器上所調降的電壓等於待測訊號振幅時，對於訊號之波峰電位會有最佳的解析度。理論上示波器螢幕上最小的刻度是 0.2 mV ，但事實上信號的雜訊就大於 0.2 mV ，而雜訊的強度約在 $1 \sim 2 \text{ mV}$ 間。其中雜訊的來源為示波器和電源供應器內部的共振訊號傳至電路上及測量電路中的熱擾動。減少雜訊的方法，於電路上加入濾波電容即可。
- 2、電源供應器本身的共振雜訊特別高，故使用電源供應器時，必須並聯一個大容量電容。本實驗嘗試過改用電池供電，結果可使雜訊降低。
- 3、零電位微調電路之驅動電壓為 $10 \sim 20 \text{ V}$ ，若內部電阻選擇 100Ω 時會因電流熱效應發出高熱。選擇 $1 \text{ K}\Omega$ 不會有過熱問題。而選擇 $10 \text{ K}\Omega \sim 1 \text{ M}\Omega$ ，則驅動電流較弱，雜訊問題易顯現，而使待測訊號變模糊（見圖八），且噪訊比也隨電阻的增加而提高。
- 4、如右圖十七所示，測量惠司通電路上可變電阻端和溶液端的訊號常發現兩個訊號會有相位差。此乃探針的電容所引起的相位延遲，而可變電阻端無此電容效應。若將可變電阻端也並聯電解電容，則也會產生類似的相位延遲。



(圖十七)

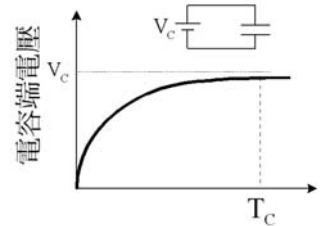
- 5、實驗二的結果顯示， 3.5 mm 耳機接頭有很好的解析度，而且有製程固定，價格便宜的優點。另外歸納可得高解析度的探針，必須具備其所測量之電阻值對濃度變化感測較靈敏之特質。因此像平行鋁板、同軸電接頭，因測量溶液電阻值變化量較少，故精確度較低，而不適用。
- 6、由實驗二，亦發現與溶液接觸面積越大的探針所測得溶液電阻越低，此乃因溶液遵守電阻定律 $R = \rho \frac{L}{A}$ ，電阻和截面積成反比之故。
- 7、實驗二的結果亦顯示， 3.5 mm 耳機接頭在雜訊強度為 1 mV 時，可得到的濃度測量解

析度是 12.8 ppb；若雜訊降為 0.2mV，則濃度測量精確度會增加 5 倍，即測量解析度變成 2.42 ppb。因此設法更進一步降低電路上的雜訊是增加解析度的研究方向。

8、實驗二中 1mm 針頭所測得溶液的電阻最高，得到理論精確度跟實驗精確度相差最大。若探針測得溶液電阻越小，則理論精度和實驗精度差異越小。探其原因為當溶液電阻大時，電路上的電流較小，電位受到熱擾動、電源供應器的共振雜訊及電容效應等影響，使得噪訊比大為提高，致示波器上的電位判斷易失準確性。

9、實驗三的結果顯示，當**匹配電阻(R_1 、 R_2)越接近溶液電阻時**，所測得溶液電阻的**解析度越高**。可印證研究過程中對實驗三所作的原理推導結果。此乃當匹配電阻大於溶液電阻時，訊號電流將趨小，使A點輸出訊號振幅大幅下降至 1V 以下，此時溶液的端電壓訊號的噪訊比增加。(見圖八)

10、實驗四的結果顯示，操作頻率在 2~100 Hz 之間， V_a 信號振幅變化在 5.4 % 以內，探針電容效應很小。但操作頻率在 500Hz 以上時， V_a 信號振幅衰減至一半以下，探針電容效應顯現。此乃電源對電容充電時，電容的端電壓是由電容上累積的電荷所決定的，因此電容的端電壓要經過一段時間 T_c 的充電，其電壓才能和電源的電壓相同，因此電容對電壓訊號就有相位延遲的效果。若交流電壓的週期太短，則電容的端電壓未到達最大值時就因電流的方向改變而減少了，在電學上可將電容視為一個和頻率有關的阻抗，而電容的阻抗大小，可以由下面公式決定：

$$R = \frac{1}{j\omega C}$$


11、實驗四中，操作頻率在 2~50Hz 時，溶液電阻測量值、溶液測量解析度和信號振幅皆很穩定，所以選擇 **10Hz** 來當作**本組實驗裝置的操作頻率**。

12、操作頻率在 1000Hz 以上時，溶液電阻的誤差大增。此乃操作頻率增高時，溶液端電壓因電容效應大幅下降，噪訊比提高所致。示波器上之辨別，因溶液電阻改變引起電位變化量大幅減少，故判別溶液的電阻值誤差明顯增加。

13、實驗五中，操作輸入信號強度在 0.1V 以下時，溶液電阻的測量誤差增加。此乃降低操作電壓也會使溶液端電壓降低，噪訊比提高，故不易判斷示波器上訊號波峰的精確電位變化。

14、實驗六的結果顯示，溶液電阻隨時間的變化不明顯，但大約均 5 分鐘後才達平衡穩定狀態。因此最好將溶液靜置 5 分鐘後再測量，則溶液電阻的再現性會更好，準確性易較高。

15、根據實驗七的數據， $Al_2(SO_4)_3$ 溶液的電阻均比 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液的小，在 3ppm ~ 50ppm

濃度時， $\frac{R_{Fe_2(SO_4)_3}}{R_{Al_2(SO_4)_3}}$ 大約介於 3~4 之間。此由於 Fe^{3+} 的質量約為 Al^{3+} 的兩倍，同時 Fe^{3+}

離子半徑大於 Al^{3+} 之故。

16、實驗八的結果顯示，質量相近但帶不同電荷之金屬離子，使用本方法偵測，的確可予以區別，因 Al^{3+} 的電荷最高，移動速率較快，致其溶液的電阻明顯低於 Mg^{2+} 及 Na^+ ，同理 Mg^{2+} 溶液的電阻亦明顯低於 Na^+ ，而且偵測極限均可達 $1.0 \times 10^{-8} M$ ，相當於 10^{-9} 之低濃度，因此本方法除可定性亦可定量。

17、圖十六顯示帶相同電荷，但質量不同之金屬離子，使用本方法偵測，亦可予以區別，因其符合質量愈大，則移動速率愈慢，電阻越大的理論值。即質量大小 $Cu^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ ，而實驗結果亦顯示，同濃度時溶液的電阻大小次序仍符合 $Cu^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 。

五、結論與應用

(一)、雜訊是影響濃度測量解析度優劣的最大因素，經由實驗，我們發現降低噪訊比的方法如下列：

- 1、使用與溶液接觸面積較小的探針。
- 2、選用跟溶液電阻相近或更低之匹配電阻 (R_1 、 R_2)。
- 3、降低訊號產生器的輸出頻率。
- 4、加大訊號產生器的輸出電壓。

(二)、選用 3.5mm 耳機接頭做為探針有下列優點：

- 1、製程固定、規格統一、取得方便、價格便宜。
- 2、10ppm 及 50ppm $Al_2(SO_4)_3$ 溶液測得電阻分別為 13.26 K Ω 及 5.4K Ω 。該探針電阻值隨濃度變化大，可對濃度測量得最好解析度。測得溶液電阻相對較小，可減少噪訊比，增加解析度。

(三)、匹配電阻 (R_1 、 R_2) 在對 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液測量中選擇最接近溶液電阻的 10K Ω ，得到最佳濃度測量解析度。若匹配電阻大於 100K Ω ，則噪訊比將增加，造成濃度解析度大幅降低。

(四)、訊號產生器的操作頻率定在 2~100Hz 間，其溶液電阻測量值誤差低、電容效應微小，溶液端電壓大，可得最好的濃度解析度。選擇 10Hz 做為本實驗的操作頻率既可避免低頻率 AC 的電解效應，又可避免高頻率 AC 的電容效應。

(五)、訊號產生器操作電壓在 0.5V~10V 間引起的電解效應微小，30 分鐘的測量裡面，溶液電阻值的變化量只有 2.3%。但大操作電壓下會使噪訊比降低，使溶液端電壓訊號波峰的電位變化更易判別。因此選擇訊號產生器所能產生的最大電壓 10V 作為我們的操作電壓，可得最好的濃度解析度為數 ppb。

(六)、測得 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的電阻均比 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的大，在 1ppm ~ 400ppm 的測量裡

$\frac{R_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}}{R_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}$ 約在 2 ~ 4 之間，可以歸因於下列兩點：

- 1、 Fe^{3+} 質量較大，離子運動較緩。
- 2、 Fe^{3+} 離子半徑較大，碰撞機會較高。

(七)、金屬離子的質量、電荷及半徑大小均可影響其移動速率，致均將影響溶液偵測時的電阻值，因此本研究方法的確可以藉著電阻偵測值，判別其為何種離子及其相對濃度。

(八)、應用

- 1、本實驗的偵測極限濃度已可達 1ppb，近似原子吸收光譜儀的功能，但經濟價值卻遠優於原子吸收光譜儀。即在極少的花費下，針對金屬離子溶液的定性及定量，高級中學也可以擁有相當於研究所一樣的實驗資源和能力。
- 2、建立比較常使用的金屬離子濃度-電阻曲線資料庫，讓未來的使用者可以參考此資料庫和自行測得的溶液電阻作比對，均能夠迅速的得知未知溶液所含金屬離子的種類及濃度。
- 3、展望繼續完成陽離子相同，但陰離子不同時的電阻差異資料庫，以利提供更完整之偵測資料庫。

六、參考文獻

- (一)、王應瓊 儀器分析 增訂五版 台北市 國順文具印刷行 360 頁 九十一年
- (二)、曹恆偉、林浩雄合譯 微電子電路(上) 台北市 台北圖書有限公司 611 頁 八十一年
- (三)、曾國輝 化學 第二版 台北市 藝軒圖書出版社 554 頁 九十二年
- (四)、楊藏獄、楊慶成編著 電化學及應用 台北市 科技圖書出版社 139 頁 九十一年

評語

本作品改良惠司通電橋技術，並以示波器量測惠司通電橋的電位，設計新的電路(微調電路)用以放大在高強度訊號的波形細微變化，以實驗選擇最接近溶液電阻的 $10\text{K}\Omega$ ，得到最佳濃度測量解析度，成功地將測量極限由 10ppm 推進到 10ppb ，成功發展一富有創新且經濟可行之低濃度重金屬偵測方法，故推薦其為環境科學組第一名作品。