

2019 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 200003
參展科別 環境工程
作品名稱 以自組儀器探討單寧酸與鐵及鉛離子之作用並開發為檢測方法之研究
得獎獎項 大會獎：二等獎

就讀學校 彰化縣立彰泰國民中學

指導教師 陳柏村、劉德晟

作者姓名 林育任、謝君鈺

關鍵詞 單寧酸、鐵離子、鉛離子

作者簡介



我是林育任，目前就讀彰泰國中三年級，從小就對科學有很大的興趣，上了國中之後我開始積極地參與各項科學競賽，並有幸進行這項關於環境污染的研究，而且來到國際科展這個舞台，為科學盡一份心力。此次經驗及研究過程都使我受益良多，也開創了我的視野，感謝在這一路上師長的陪伴和支持以及指導，使我們能在遇到瓶頸時仍努力不懈，堅持下去。



我叫謝君鈺，就讀彰化國民中學三年級，很高興這次能夠參加國際科展的比賽。剛開始，我對科展是什麼都一無所知，所以我便懷著好奇參加了科展。自從參加科展後，我學到了很多關於配置溶液以及分析數據的知識，當然其中少不了一些挫折與困難，但是也都克服了。甚至我在科展的過程中，認識到了科學的多元，還有許多關於現在科技的進展。另外也非常感謝老師和夥伴對我的教導、幫助和陪伴，讓我不管是在學習和科展方面都有所進展。

摘要

為檢驗地下水的微量金屬，本研究組裝可同時測定透光度及散射光的 LED 光電儀，微觀金屬離子與單寧酸作用，找出單寧酸適用濃度及金屬可偵測濃度範圍。研究結果顯示，單寧酸對鐵及亞鐵離子皆會產生黑色錯合物，與鉛離子則產生沉澱及顏色變化。利用儀器的高靈敏度，利用 10^{-4}M 的單寧酸測量鐵離子與鉛離子產生的變化，經透射電壓值分析後，可成功量到 10^{-6}M (5.6×10^{-2} mg/L) 鐵離子，檢量線的關係為 $[Fe^{3+}] = \frac{0.4510 - \log V_t}{6704.9}$ ，而鉛離子則為 10^{-5}M (2 mg/L)，檢量線的關係為 $[Pb^{2+}] = \frac{0.2485 - \log V_t}{657.4}$ 。有別於一般的金屬檢驗方法，以單寧酸檢測法為創新且具穩定效果，成本低無污染，可應用在高中的實驗室。

Abstract

In this study, a simple and inexpensive spectrophotometer was assembled using a mobile phone image system installed a self-designed LED optical detection system which can detect the transmittance and scattered light simultaneously from sample solution, and used to monitor the trace metal pollutant in underground water of electroplating industry through the interaction of metal ions and tannic acid. The applicability was examined by using iron ion and lead ion as model species, to surmise the interactions between metal ion and tannic acid and also investigate the optimal conditions for the metal detection. Under the optimal conditions, the detection linear range of iron ion $[Fe^{3+}] = \frac{0.4510 - \log V_t}{6704.9}$ was in the range of with detection limit of 10^{-6} M (5.6×10^{-2} mg/L), and for lead ion $[Pb^{2+}] = \frac{0.2485 - \log V_t}{657.4}$ was in the range of with detection limit of 10^{-5} M (2 mg/L). The results indicated that the present method is innovative, simple, environmental- friendly, and inexpensive, compared to other conventional methods. It has potential to be applied in the laboratory of high schools.

壹、研究動機

台灣中南部水源常依賴地下水及河川，但因為工廠會排廢水，這些廢水進入河川及地下水，造成水質污染。在一些新聞中這些水會與使茶水變黑或產生沉澱，經檢測發現水質的鐵含量過高使茶水變黑，其他有些重金屬會與茶水產生沉澱，由以上的現象指出金屬離子與茶湯會有產生化學變化，本組對這些現象很有興趣，想探討茶的哪些成份會與金屬反應。在歷屆科展有很多探討茶的抗氧化能力，卻沒特別強調是茶的哪些成份的性質，若以茶的成份兒茶素、單寧酸、茶鹼、胺基酸、維生素等，從文獻中得知茶變黑色是單寧酸與鐵離子產生單寧酸的錯合物，本組想利用單寧酸與金屬反應的現象來檢驗金屬離子。一般的檢驗儀器大都是用貴重儀器原子吸收光譜儀，雖然檢測精確但價錢昂貴，除了稍具規模的專職研究機構或大專院校外，根本無法普及化。若檢驗設備及檢驗技術如果能普及到各國中小學，融入教材且讓各校去檢測這些水域的水質，定期進行把關的檢驗，這可以推廣用的鄉土教材，本組希望可以找到較簡易、便宜且靈敏度高的檢驗方法，以綠色化學的經濟實用理念且無污染，推廣以簡易方法測量出金屬離子含量，達到此研究目的。

貳、文獻探討及研究原理

一、文獻探討

在歷屆科展作品，研究茶的作品有很多，多數以抗氧化能力為主，且有人發現茶與鐵離子會產生黑色的鞣酸亞鐵。例如在 53 屆高中組化學科的”MRI 傳奇~鐵、綠茶、顯影劑”，以綠茶的茶液、亞鐵離子做成鞣酸亞鐵來做 MRI 的顯影劑等，但因為綠茶成份不是只有單寧酸，且無法定量控制單寧酸的量，對核磁共振成像無法很準確使用。在高中的小論文中，大同高中的”鐵證如酸”，利用沖泡茶的時間及沖泡次數，以不同濃度硫酸亞鐵對茶吸光度探討，並做出可以檢驗亞鐵離子的試紙，以及探討茶在不同酸鹼性的顏色變化。南光高中的”這茶鐵定有問題”，利用茶與不同濃度的硫酸亞鐵、硫酸鐵、氯化鐵的顏色變化及吸光度，並探討沉澱情形，與”鐵證如酸”差不多接近。松山農工的”喝茶真健康？”將綠茶及烏龍茶加入各金屬離子探討顏色變化及沉澱情形，若逐漸加入 NaHCO_3 可看到有沉澱產生，但此沉澱是否為金屬在鹼性下產生氫氧化物而沉澱，此報告中並沒說明。彰化女中的”「茗」「附」其實—茶葉吸附重金屬之研究”，利用綠茶及烏龍茶的茶葉對重金屬吸附的作用，來說明茶葉中的兒茶素吸附

重金屬，並在多次沖泡對吸附能力越差，但茶葉本身有很多成份及結構，無法確定一定是兒茶素去吸附重金屬，也有可能是其他物質的吸附。以上的實驗皆是用茶湯來做實驗，但茶湯所含的成份有很多種，這樣探討會無法做定量分析，茶主要成份為兒茶素及單寧酸，兒茶素有四種：表兒茶素（EC）、表沒食子兒茶素（EGC）、表兒茶素沒食子酸酯（ECG）、表沒食子兒茶素沒食子酸酯（EGCG），EGCG 是含量最多的，但價錢上是無法負擔的，因此本研究採用價錢較為便宜的單寧酸來做探討與金屬離子的變化情形。

在54屆中學組化學科的”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”，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，檢測鉛離子溶液中 Pb^{2+} 的濃度，只是奈米金除了價錢上昂貴以外還需要用到王水，在中學上實驗的安全考量有疑慮。56屆中學組化學科的”環保回收廢金法與鉛離子檢測之研究”，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。以上檢驗的溶液本身都含有金屬離子，本研究希望不用奈米金等貴重金屬就可以檢驗鉛離子的濃度。

在台灣2002年國際科展化學科的”螯合劑對銅、鉛、鋅離子萃取、分離及測定之微型實驗研究”，以及台灣2010年國際科展環境科學科的”應用吸水高分子螯合重金屬離子及奈米銀的製備”，還有57屆高中組化學科的”反「薑」一「金」—探討薑黃素對於金屬離子的螯合作用”，都是利用一些有機化合物來螯合金屬，來達到檢測或吸附的目的，且螯合劑取之容易，另外台灣2012年國際科展環境科學科”環境友善方法：用牛糞吸附上屬重金屬並製作成觸媒”，利用牛糞與金屬所產生的錯離子來吸附，本研究希望能先知道利用物質本身的結構特性，藉由特性來達到吸附及螯合金屬離子的效果。

在查詢過程中，從科學 maker 社團網站裡江教授所推廣的手機光譜儀，訂購後做改良，用來做吸收光譜的檢測，搭配 imagej 來做分析光譜的功能，另外有在推廣 Arduino 的設計，套用在一些自組的電路上，過程中參考施正雄教授的「儀器分析原理與應用」的類比/數位訊號轉換、儀器基本結構、運算放大器、儀器雜訊及處理等單元，並與老師討論電路及程式的內容，提高儀器的穩定度及功能，期望在做出簡單、便宜的多功能儀器，用於探討秒錶反應及找出透光度與散射度的關係，希望藉由此研究，利用單寧酸來檢驗出金屬離子，並推廣出簡單的測量方法，達到生活化的應用。

二、研究原理

一、單寧酸

單寧酸(又稱鞣酸或鞣質)，屬於多酚類物質，它具有弱酸性， $pK_a \approx 10$ ，這來自它的很多酚羥基。化學式通常寫作 $C_{76}H_{52}O_{46}$ ，結構如圖 2-1，淡黃色至淺棕色粉末，有特殊氣味。單寧酸的水溶液可與鐵離子產生藍黑色反應，可製造藍黑墨水。綠豆、蘋果、梨等水果及茶裡都含有單寧酸。

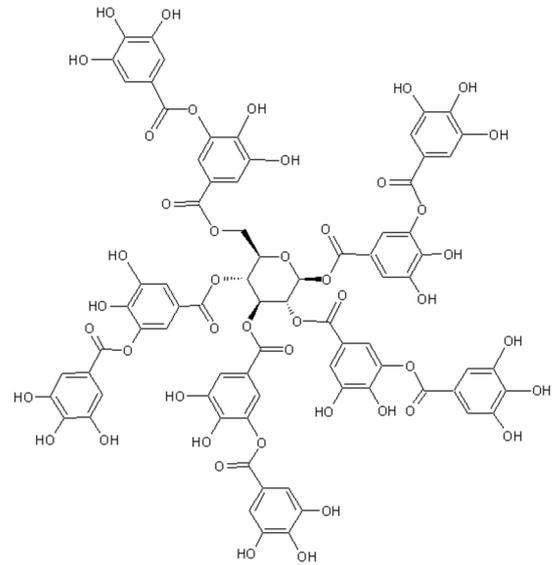


圖 2-1 單寧酸結構圖

二、鐵離子

鐵可以形成多種價態的化合物，其中以+2 價和+3 價的化合物最為典型。常溫下+3 價的化合物較為穩定，高溫下+2 價的化合物較為穩定。根據環保署全國環境水質監測資訊網資料監測標準質超過 1.5mg/L 即為水質污染。三價鐵離子極易水解，或與氫氧根 (OH^-) 反應形成氫氧化鐵沉澱。這是因為其電荷高而且離子半徑小，與之配位的水分子受吸電子誘導效應，酸性增強，易於解離出質子，並進一步脫水縮聚形成 Fe-O-Fe 的氫氧化物—氧化物水合物膠體。在 $\text{pH} > 4$ 的環境下， Fe^{3+} 就容易形成沉澱。

三、鉛離子

鉛在化合物中以+2 和+4 價存在，無機鉛化合物中最穩定的價態是+2 價。 Pb^{2+} 在溶液中是無色的。鉛有毒，會破壞兒童的神經系統，可導致血液病和腦病，水質監測資訊網資料監測標準質超過 0.05mg/L 即為水質污染。

四、螯合物

螯合物是錯合物的一種，在螯合物的結構中，一定有一個或多個多齒配體提供多對電子與中心體形成配位鍵，如 EDTA(圖 2-2)。螯合物通常比一般錯合物要穩定，其結構中經常具有的五或六元環結構更增強了穩定性。使用螯合物還可以掩蔽金屬離子。配體和金屬離子間的配位鍵通常有兩種類型：

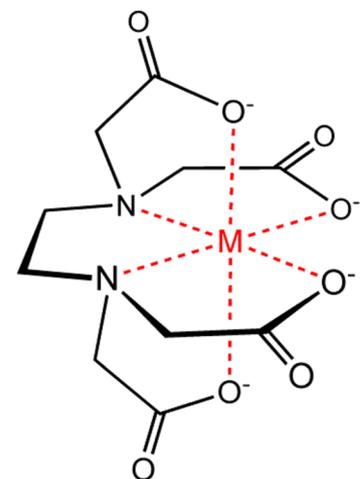


圖 2-2 金屬與 EDTA 螯合

- (1)配體上酸的基團離解去 H^+ ，然後與金屬離子配位元
- (2)配體上含有孤電子對的中性基團與金屬離子配位元

五、三價鐵與單寧酸反應(參考資料十三)

三價鐵與單寧酸的酚所構成錯合物，在不同酸鹼下反應的顏色及結構有所不同，當溶液 pH 值小於二時會呈現無色，當溶液 pH 值在 3 至 6 之間會呈現為藍色，當溶液 pH 值大於七時會呈現紅色，各酸鹼的結構圖如下。

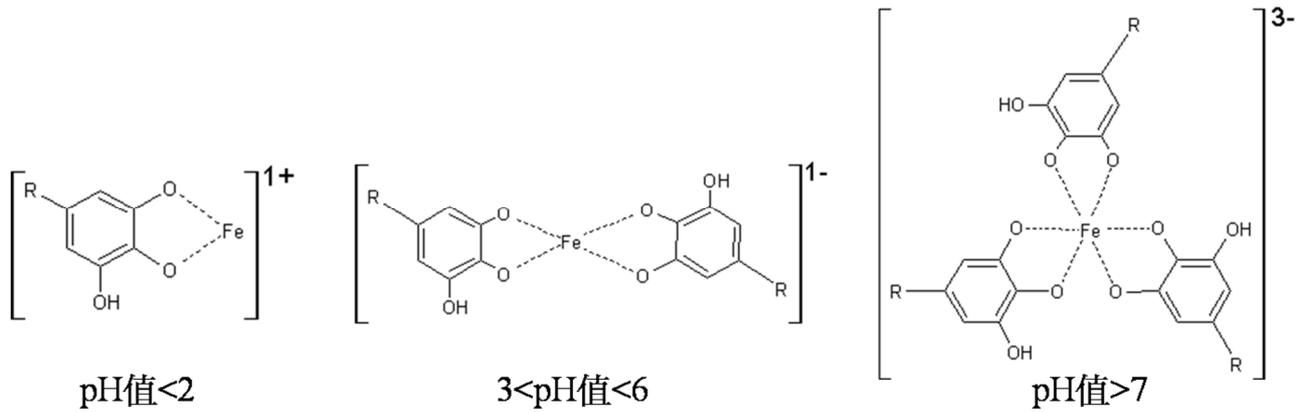


圖 2-3 單寧酸與鐵在不同酸鹼下產生的錯合物

六、比爾定律

光電測定儀的基礎原理是依比爾定律來量測分析物。比爾定律是用一束平行單色光垂直照射在待測液，通過一定長度的待測液後，會被吸收掉一部分的光能，使透光強度減弱。吸光度與光穿過溶液的長度及溶液濃度間之關係式為：

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = \log \frac{1}{T} = K \times L \times c$$

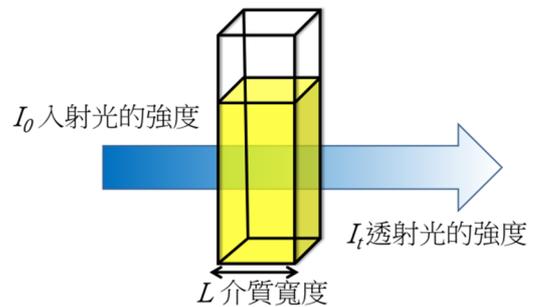


圖 2-4 比爾定律之示意圖

符號的意義： A 為溶液的吸光度； K 為吸收係數； I_t 為透射光的強度； I_0 為入射光的強度； T 為透光度； c 為溶液的濃度； L 為光穿過溶液的長度

七、散射光譜法

散射是由一束平行光於液體中傳播，在遇大顆粒($d \geq \lambda/4$)時則改變方向的光，如圖2-5。測定方法是由一發射端與一與光源垂直之接收端組成(圖2-6)，輸出訊號與混濁度成正比的散射式。

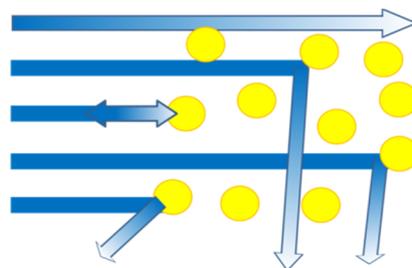


圖2-5光散射示意圖

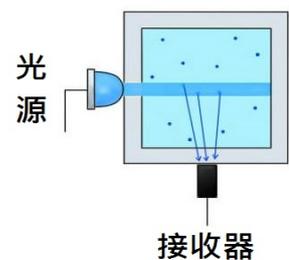


圖2-6 散射式測定示意圖

參、研究設備

- 一、電子材料：訊號傳送介面(Arduino)、運算放大器(OP LMC662CN)、精密可變電阻、發光二極體(LED)、精密電阻、電容、電晶體、麵包板、光電二極體、網路攝影機等電子材料均購買自電子材料行。
- 二、實驗儀器：比色管、試管、滴管、量瓶、燒杯、刮勺、錐形瓶、廣口瓶、玻璃棒、漏斗、pH計、電子秤、試管刷、比色槽放置架等購自化工儀器行，
- 三、實驗藥品：單寧酸($C_{76}H_{52}O_{46}$)、 $FeSO_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $PbCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、 $NiSO_4$ 、 $CaCl_2$ 、 $MnSO_4$ 、 $SrCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $NaOH$ 、 $HCl_{(aq)}$ 等化學藥品購自化工原料行。
- 四、電腦使用軟體:Word、Excel、Power point、Chemsketch、ReadAnalogVoltage、AutoCAD、Dia及Easy Paint Tool SAI下載自網路通行版。



圖3-1訊號傳送介面、運算放大器、及比色管圖

肆、研究目的

- 一、自組研究儀器
- 二、探討不同濃度的單寧酸在各色光透射及散射端電壓
- 三、探討單寧酸加入不同金屬離子的變化情形
- 四、探討單寧酸在不同酸鹼對金屬離子的影響
- 五、探討不同濃度的單寧酸與鐵離子顏色變化
- 六、探討不同濃度的單寧酸與鐵離子沉澱情形
- 七、探討不同濃度的單寧酸與鉛離子顏色變化
- 八、探討不同濃度的單寧酸與鉛離子沉澱情形

伍、研究過程

一、自組研究儀器

(一) 組裝簡易光譜儀

圖 5-1 為來自 maker 社團網站訂購，並組裝成光譜儀，利用積木固定比色槽狹縫和光源的相對高度與攝像頭位置，且調整鏡頭焦距，並用瓦數較高且在軟體可分析範圍內的 LED 光源，使光譜能有較明顯變化亦能更準確分析。通過比色管及內部的待測液，經由光柵之後顯現光譜，並分析之光的吸收，再利用吸收程度較好的當作接下來比色法的光源。

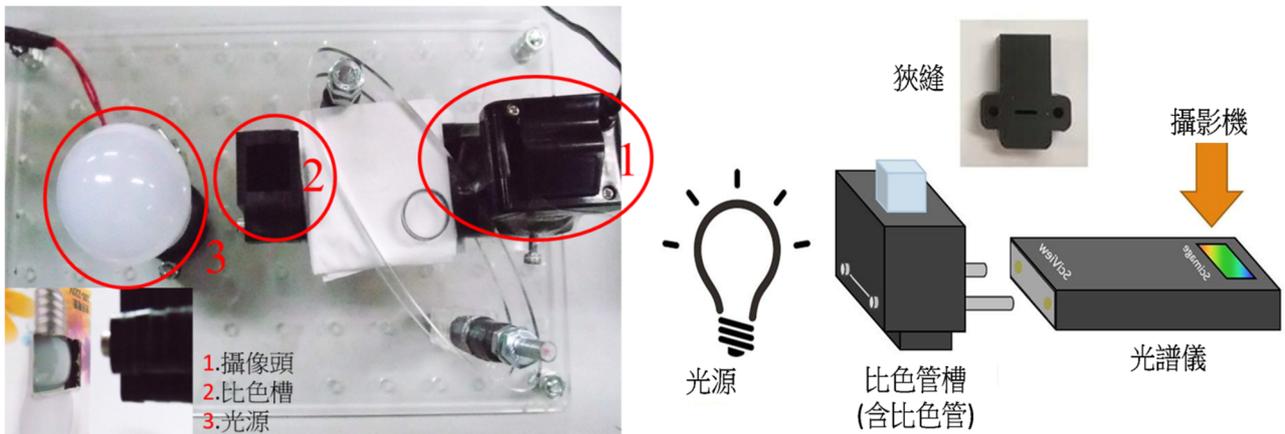


圖 5-1 簡易光譜儀圖及光譜儀示意圖(取自於 maker 社團)

(二) 組裝 LED 光電測定儀

圖 5-2 為儀器電路圖，由 USB 所提供為利用可變電阻來控制 LED 燈所發出光源，經過比色管及其內的待測液，入射光被吸收或散射後所剩下透射光或散射光的強度，藉由光電二極體轉為輸出電壓，並利用分壓放大電路，將訊號傳送到 Arduino 的 A0、A1。

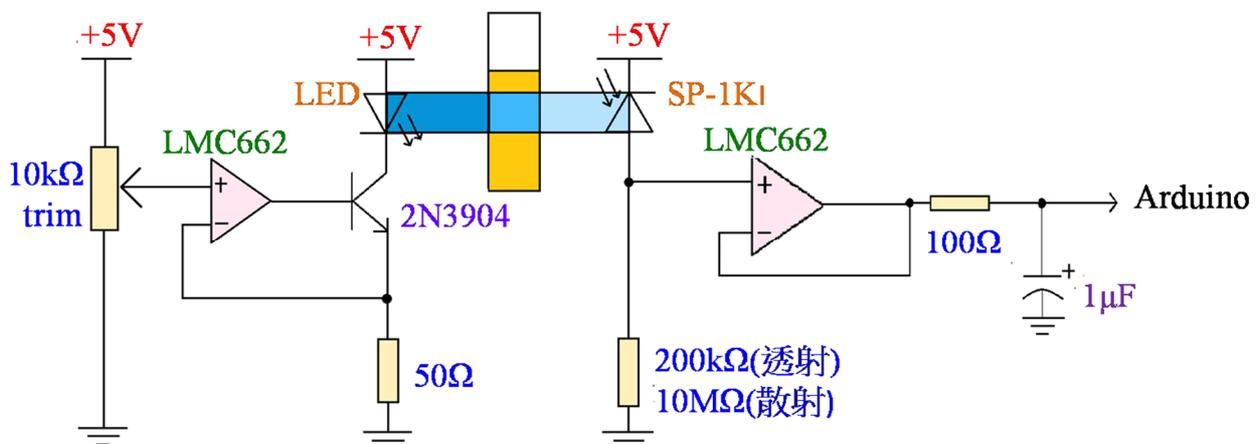


圖 5-2 儀器電路圖

圖 5-3 為經改良儀器模組圖，可依整體實驗需求(如：濁度測定、顏色變化)增加或減少光源及接收器的量，可在同一時間利用不同光源、透射端及散射端來檢測待測液；透過調整可變電阻，可依不同實驗所測得的訊號強弱調整其放大倍率，調整其變化量至所需範圍，也可依光源強弱調整其顯示之電壓，並可連續測定電壓與時間的關係。

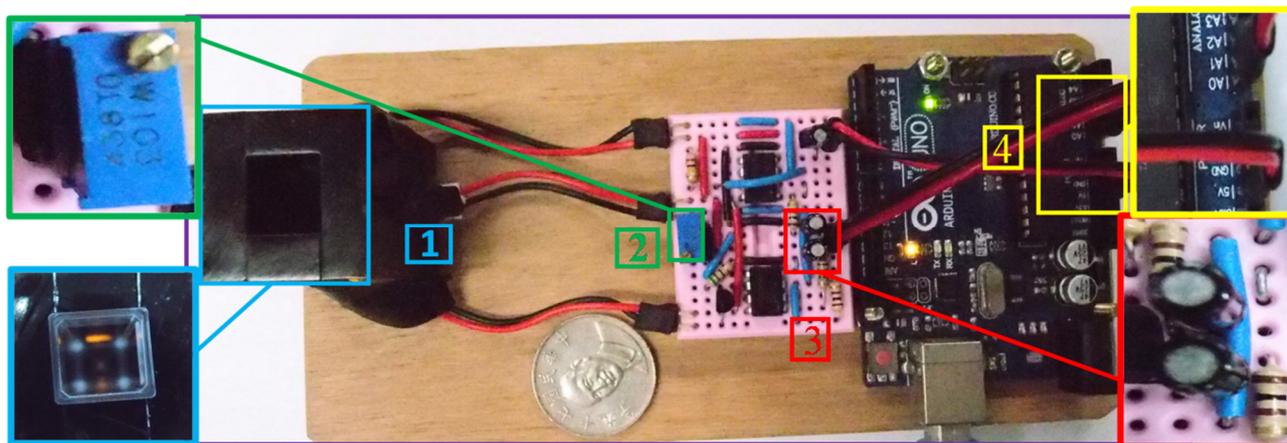


圖 5-3 光電測定儀模組圖

- 說明：
- 1.有散射和透射兩接收端，同時具備多種功能之測定，使濁度測定不受限於溶液顏色
 - 2.利用可變電阻配合光源亮度及實驗數據之變化量等調整放大倍率
 - 3.利用低通濾波器濾除隨著訊號一起放大的雜訊，降低數據之誤差值
 - 4.四條線分別為將數據由 A0、A1 傳入 Arduino 的傳輸線及電源(5V)、接地

(三)恆溫水浴槽

將溫控感測器恆溫攪拌器之模組，由插頭插上插座來提供電源，使電湯匙能加熱溶液，並設定加熱水的啟動溫度和停止溫度，將模組放置在能保溫的容器，來控制所要的水溫。

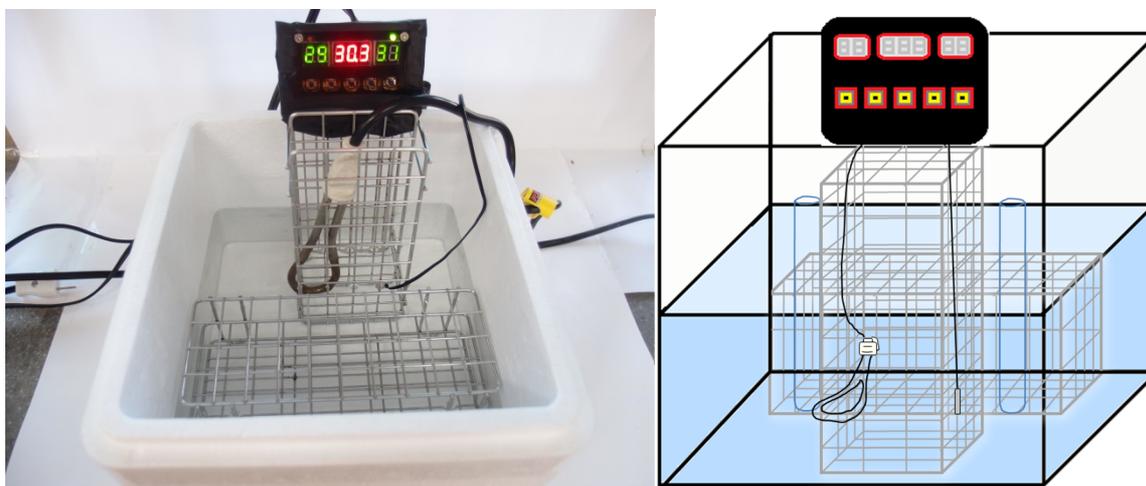


圖 5-4 恆溫攪拌器儀器完成圖及示意圖

(四)組裝攪拌器

將強力磁鐵黏在電腦風扇的中心轉軸兩側，當利用 USB 的轉接頭接上電源使風扇轉動，帶動上方的攪拌磁石跟著轉動，以可變電阻來改變攪拌磁石之轉速。



圖 5-5 攪拌機儀器完成圖及示意圖

二、探討不同濃度的單寧酸光譜及在各色光的電壓

(一)配製單寧酸溶液

- 1.用 0.425g 的單寧酸(莫耳數約為 2.5×10^{-4} mole)加入約 200 ml 蒸餾水中，利用攪拌器溶解後倒入 250 ml 的量瓶中，並加水至刻度線，調配出濃度為 1.0×10^{-3} M 的單寧酸水溶液 250ml。
- 2.取單寧酸水溶液(1.0×10^{-3} M)取出 90g (因量筒刻度不準確，以電子秤測量質量，電子秤至小數點第三位)，加至 100ml 調配出 9.0×10^{-4} M，以同樣方法配製其他的濃度單寧酸水溶液。



圖 5-6 配製單寧酸溶液

(二)測量單寧酸溶液光譜及電壓

- 1.將 1.0×10^{-3} M 之單寧酸滴入比色管後，放入簡易光譜儀檢測光譜，測量其光譜。
- 2.將紅光裝至儀器中，開啟 ReadAnalogVoltage 軟體並按下 Serial Monitor(), 並用蒸餾水校正初始電壓至 3V(此為本研究定義的參考值)。
- 3.將 1.0×10^{-3} M 之單寧酸滴入比色管後，置於儀器中，並蓋上蓋子，並記錄透射及散射電壓。
- 4.將濃度換成 9.5×10^{-4} M、 9.0×10^{-4} M...等，重複步驟 3。
- 5.將紅光 LED 燈換成橘紅光、黃光、綠光、藍綠光、藍光、紫光後，重複 2~4 的步驟。

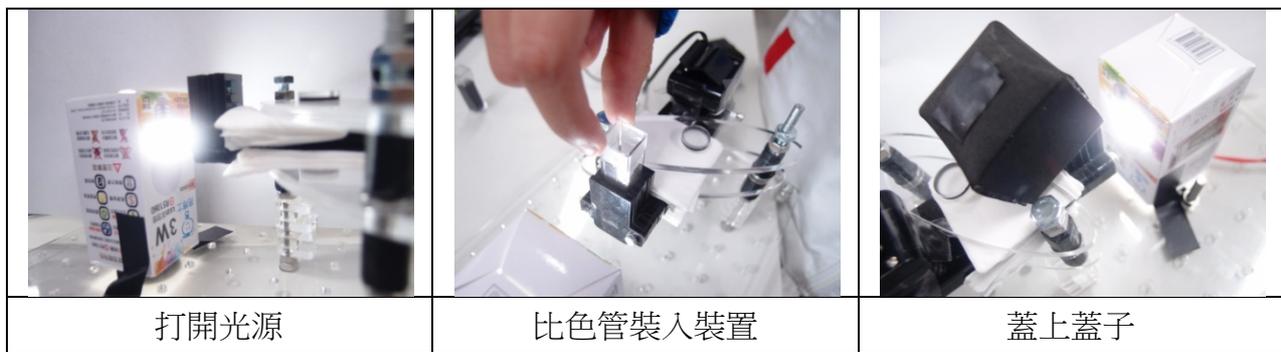


圖 5-7 光譜儀操作說明

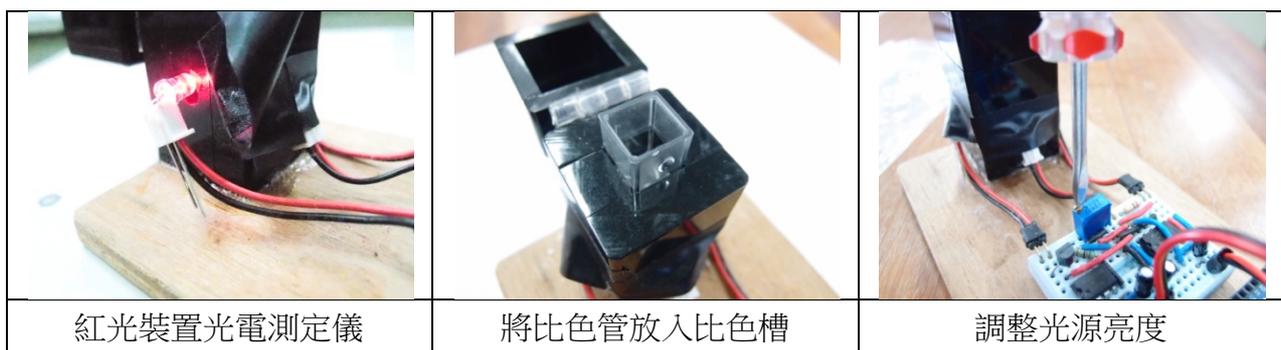


圖 5-8 光電測定儀操作

三、探討單寧酸加入不同金屬離子與時間變化情形

1. 取 $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 的單寧酸溶液 5g 與 $2.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 的 FeCl_3 溶液 5g (用相同體積混合的濃度相當於原本一半，即為 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 的單寧酸溶液與 $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 的 FeCl_3)，同時倒入均勻混合。
2. 將 FeCl_3 換成 FeSO_4 、 PbCl_2 ... 等金屬溶液，重複步驟 1。
3. 將 $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 的 FeCl_3 溶液濃度換成 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ ，重複步驟 1~2
4. 將步驟 1~3 的混合溶液靜置兩天後，取出 3ml 置入比色槽內，測量其透射及散射電壓
5. 將 $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 的單寧酸溶液換成 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ ，重複步驟 1~4。

四、探討單寧酸在不同酸鹼性下，對金屬離子的影響

1. 取 10^{-3}M 的單寧酸溶液加入 12M 的 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 及 10M 的 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 調至 pH 值為 1.0~11.0 的單寧酸溶液，並測量其光譜。
2. 取 pH 值為 1.0 的 $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 單寧酸溶液 5g，加入 $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 的金屬離子溶液 5g，置於恆溫水浴槽內，靜置一天後觀察。
3. 取 pH 值為 11.0 的 $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 單寧酸溶液 5g，加入 $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 的金屬離子溶液 5g，置於恆溫水浴槽內，靜置一天後觀察。

五、探討不同濃度的單寧酸與鐵離子顏色變化

- 1.取 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸溶液 5g 與 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 FeCl_3 溶液 5g 同時倒入試管中，均勻搖晃後用保鮮膜封住，置於恆溫水浴槽內，控制溫度在 30°C 左右，靜置一天後觀察。
- 2.將 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 FeCl_3 溶液稀釋成 $1.8 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $1.6 \times 10^{-4} \text{M}$...等濃度，重複步驟 1。
- 3.將 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸溶液稀釋成 $1.6 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $1.2 \times 10^{-4} \text{M}$...等濃度，重複步驟 1~2。
- 4.利用光譜儀測量混合後單寧酸與鐵離子的光譜圖。
- 5.將紅光裝入光電測定儀中，利用蒸餾水校正光源為 3V。
- 6.將試管中溶液取出上層溶液滴入比色管中，並放入比色槽內，並記錄電壓。

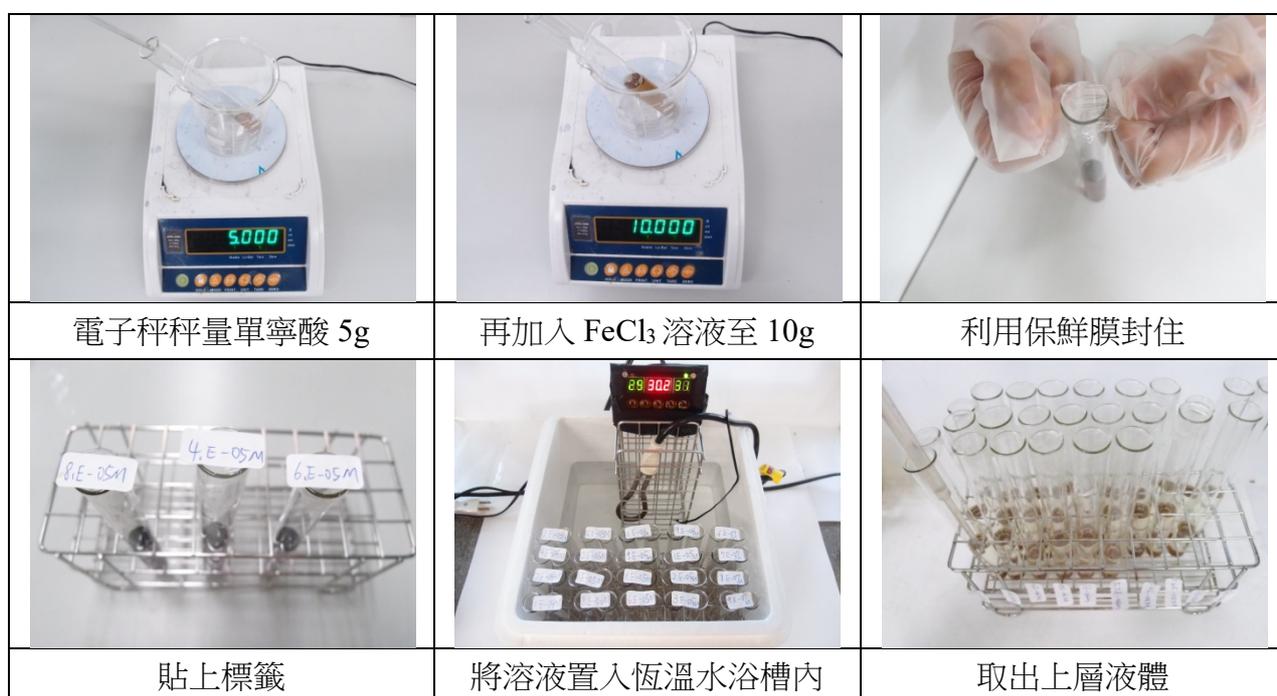


圖 5-9 調配溶液及實驗過程圖

六、探討不同濃度的單寧酸與鐵離子沉澱情形

- 1.將取 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸溶液 2g 與 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 FeCl_3 溶液 2g 利用漏斗同時倒入比色管中，靜置數個小時並記錄電壓。
- 2.取 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸溶液 5g 與 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 FeCl_3 溶液 5g 同時倒入試管中，均勻搖晃後用保鮮膜封住，置於恆溫水浴槽內，控制溫度在 30°C 左右，靜置一天後觀察。
- 3.將 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 FeCl_3 溶液稀釋成 $1.8 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $1.6 \times 10^{-4} \text{M}$...等濃度，重複步驟 2。
- 4.將 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸溶液稀釋成 $1.6 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $1.2 \times 10^{-4} \text{M}$...等濃度，重複步驟 2~3。
- 5.利用 pH 計放入溶液中，測量溶液的 pH 值。



5-10 混合溶液及測量酸鹼性

七、探討不同濃度的單寧酸與鉛離子顏色變化

- 1.取 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸溶液 5g 與 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 PbCl_2 溶液 5g 同時倒入試管中，均勻搖晃後用保鮮膜封住，置於恆溫水浴槽內，控制溫度在 30°C 左右，靜置一天後觀察。
- 2.將 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 PbCl_2 溶液稀釋成 $1.8 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $1.6 \times 10^{-4} \text{M}$...等濃度，重複步驟 1。
- 3.將 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸溶液稀釋成 $1.8 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $1.6 \times 10^{-4} \text{M}$...等濃度，重複步驟 1~2。
- 4.利用光譜儀測量混合後單寧酸與鉛離子的光譜圖。
- 5.將紫光裝入光電測定儀中，利用蒸餾水校正完光源後。
- 6.將試管中溶液取出上層溶液滴入比色管中，並放入比色槽內，並記錄電壓。

八、探討不同濃度的單寧酸與鉛離子沉澱情形

- 1.將取 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸溶液 2g 與 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 PbCl_2 溶液 2g 利用漏斗同時倒入比色管中，靜置數個小時並記錄電壓。
- 2.取 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸溶液 5g 與 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 PbCl_2 溶液 5g 同時倒入試管中，均勻搖晃後用保鮮膜封住，置於恆溫水浴槽內，控制溫度在 30°C 左右，靜置一天後觀察。
- 3.將 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 PbCl_2 溶液稀釋成 $1.8 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $1.6 \times 10^{-4} \text{M}$...等濃度，重複步驟 2。
- 4.將 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸溶液稀釋成 $1.8 \times 10^{-4} \text{M}$ 、 $1.6 \times 10^{-4} \text{M}$...等濃度，重複步驟 2~3。
- 5.利用 pH 計放入溶液中，測量溶液的 pH 值。

註：利用攝影機搭配 youcan 軟體來做監控攝影，記錄變化的過程



圖 5-11 攝影沉澱過程

陸、研究結果與討論

一、組裝簡易光譜儀、LED 光電測定儀及恆溫攪拌器

(一)簡易光譜儀

本組使用電腦軟體 ImageJ 進行光譜吸光值分析，首先將蒸餾水裝入比色管再放入光譜儀中的比色槽，利用 YouCan 拍攝光譜，再打開 ImageJ 軟體選取 File→Open，選取要分析的光譜圖檔，利用游標選取分析範圍，固定每張光譜圖的長度、寬度及相對位置(在圖中為像素)，再選取 Analyze→Plot Profile 開啟強度折線圖，得到 X 值(像素)與 Y 值(灰度值)的關係圖，並點選 List 將數值檔案複製到 Excel 試算表進行像素質校正。

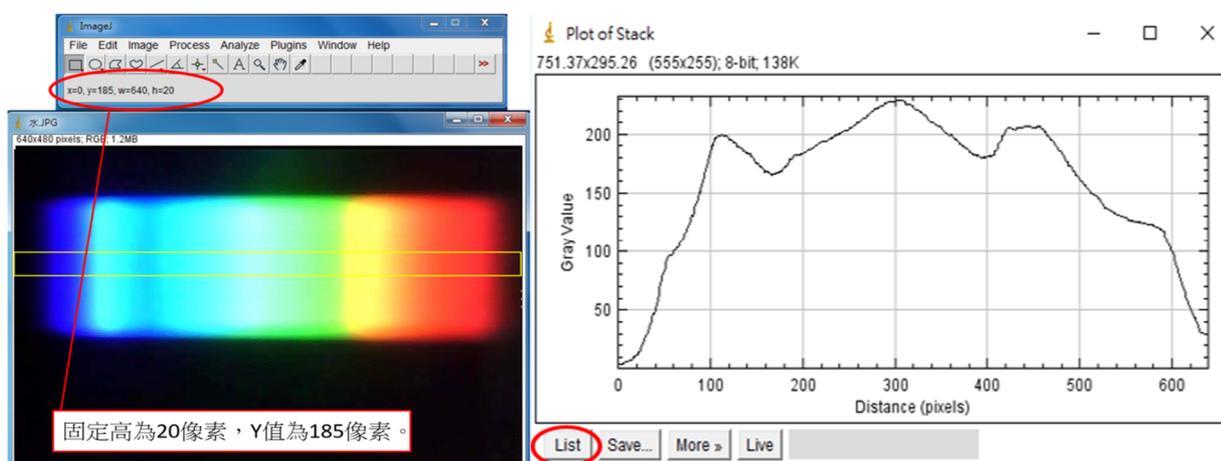


圖 6-1 光譜使用說明

利用不同的燈泡測量其光譜，在相同範圍內的找出蒸餾水的三個峰值對應的像素值，利用文獻得知三色光的波長(藍光 440nm，綠光 550nm，紅光 635nm)來與峰值作線性迴歸，得到波長與像素關係(波長=0.5871×像素值+376.39)來作轉換，得到波長與光譜關係圖。

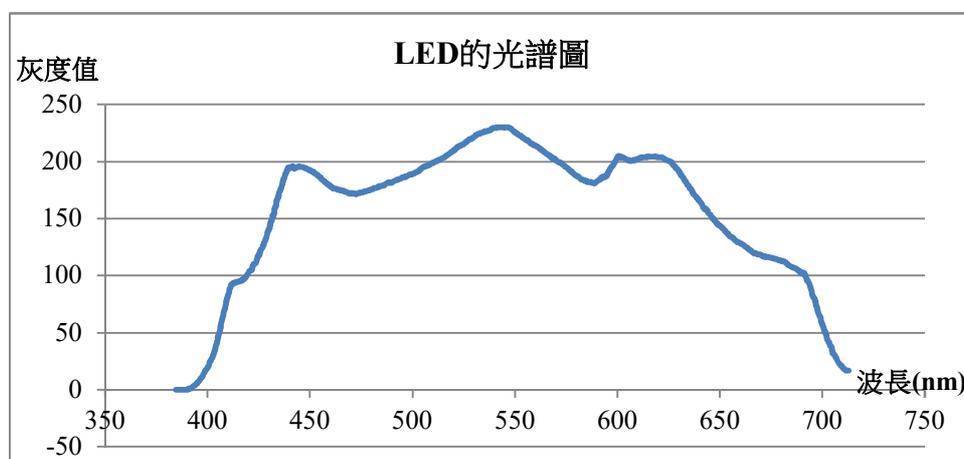


圖 6-2 LED 的光譜圖

(二)LED 光電測定儀

本實驗所組裝之 LED 光電測定儀，可由透射端測定待測液之顏色變化，並從顏色之變化得知濃度的變化，更可在同一時間下同步進行透射及散射兩種測定方式，透過此儀器之透射端可先得知溶液對光之吸收量所產生的電壓值，再轉換成所需要的濃度即可測定。本儀器透過電阻改良過去的放大倍率，提高靈敏度來測量更微小的變化，再利用低通濾波器濾除一起被放大的雜訊，同時將數據的類比轉數位的解析度增加，可測量到小數點第四位或第五位，以得到穩定且變化量明顯的實驗數據，再由程式收集數據到 Excel 做分析(圖 6-3)。



圖 6-3 程式操作流程圖

二、探討不同濃度的單寧酸在各色光透射及散射端電壓間的關係

利用光譜儀測量 $10^{-3}M$ 的單寧酸溶液($30^{\circ}C$)的光譜圖如圖 6-4。

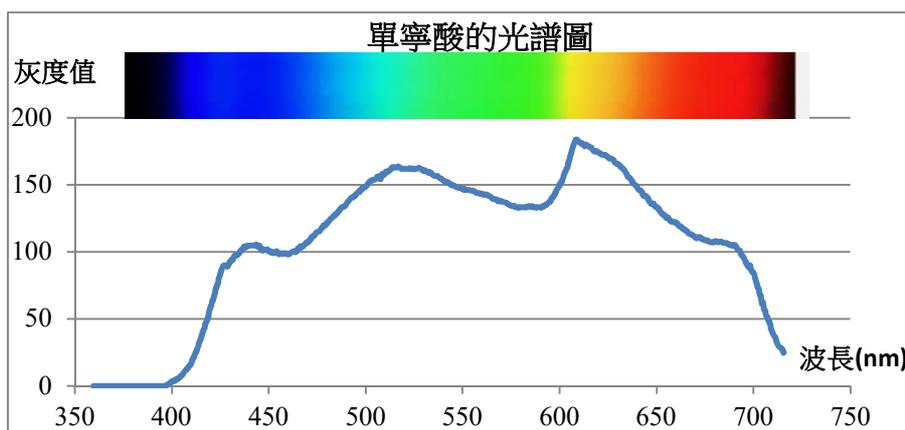


圖 6-4 單寧酸的光譜圖



圖 6-5 十二色環

從光譜圖可以看到波長大概在 450nm 以下的灰度值減少較多，表示是藍色及紫色的光被吸收較多，從十二色環互補色關係，可知單寧酸的顏色大致為黃橙色，與藍紫色為互補色，以單寧酸在各色光探討濃度與吸收度的關係，找出搭配所需的光源來做比色法的實驗。

本組配製單寧酸溶液(圖 6-6)，測量不同單寧酸濃度所得到的電壓與濃度的關係圖(圖 6-7)，再將電壓與取倒數後再取對數，來做不同 LED 色光 $\log(1/V_t)$ 與單寧酸濃度的關係圖。

單寧酸濃度 ($\times 10^{-4}M$)	10	9.5	9.0	8.5	8.0	7.5	7.0	6.5	6.0	5.5	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	
																					

圖 6-6 不同濃度的單寧酸溶液的圖片

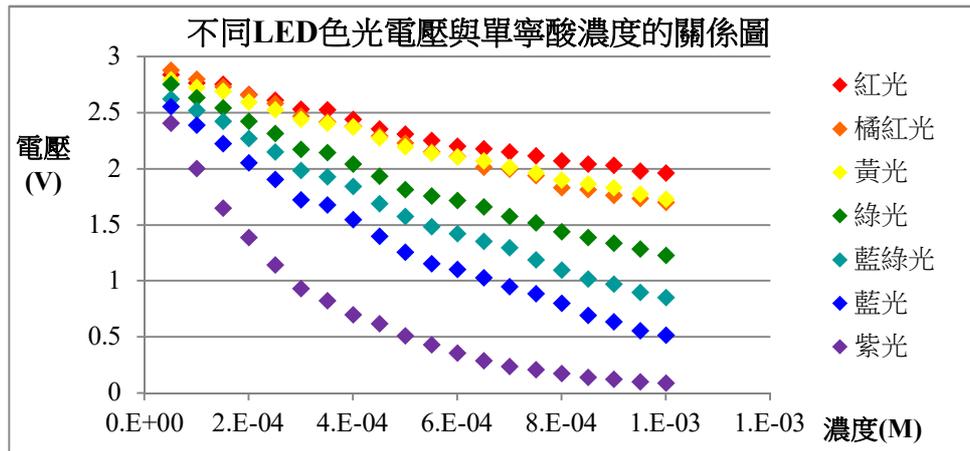


圖 6-7 不同 LED 色光電壓與單寧酸濃度的關係圖

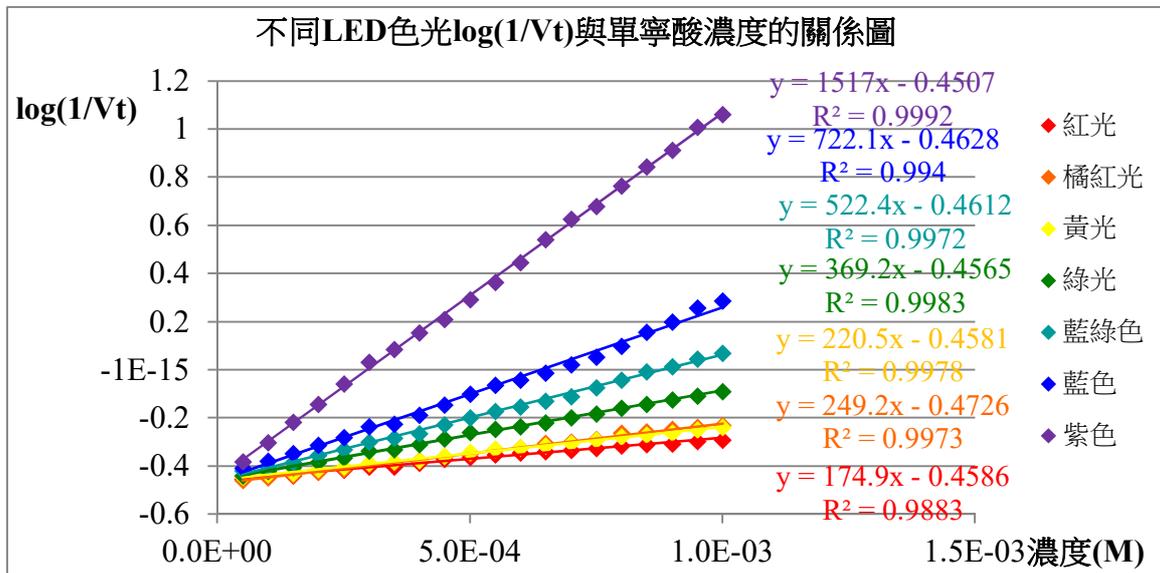


圖 6-8 各色光 $\log(1/V_t)$ 與單寧酸濃度關係圖

從圖 6-8 中以電壓換成透色光的強度，以 $\log(1/V_t) = k \times c - \log V_0$ (V_t 為透射光輸出電壓， V_0 為入射光輸出電壓)與 $\log(1/I_t) = k \times c - \log I_0$ 原理一樣，所以用電壓測定單寧酸也符合比爾定律，將上面紫光對單寧酸濃度的關係式整理後得到[單寧酸] = $\frac{0.4507 - \log V_t}{1517}$ ，利用此原理先將該溶液的光譜測量出來，再找尋吸收度最好的光源，找出靈敏度最好的光源來做實驗。

三、探討單寧酸加入不同金屬離子與時間變化情形

將單寧酸 10^{-3}M 與各金屬離子 10^{-3}M 及 10^{-4}M 反應，經過 2 天之後觀察溶液的變化情形，如下圖 6-9。

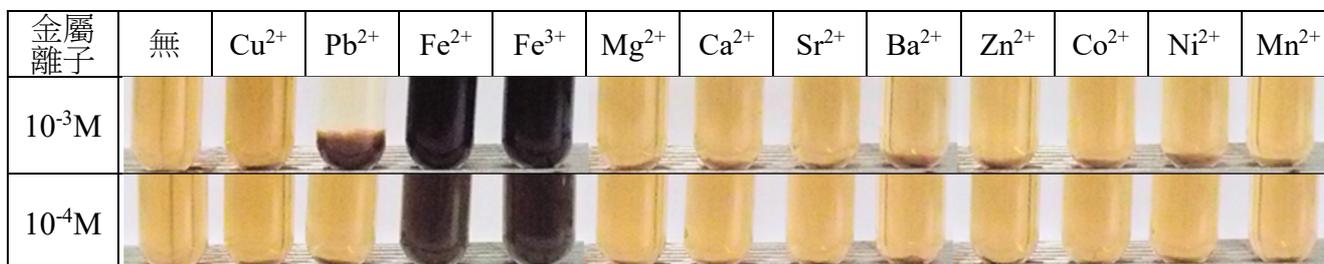


圖 6-9 單寧酸 10^{-3}M 與各金屬離子在 10^{-3}M 及 10^{-4}M 的反應變化圖

從以上結果來看 10^{-3}M 單寧酸對 10^{-3}M 亞鐵離子與鐵離子會產生藍黑色的變化，而 10^{-3}M 單寧酸與鉛離子 10^{-3}M 會產生沉澱，而其他離子與單寧酸沒有產生明顯的變化，將金屬離子濃度變成 10^{-4}M 來與 10^{-3}M 單寧酸反應，結果可得到只有亞鐵離子與鐵離子也會產生藍黑色的變化，所以單寧酸可以與低濃度下亞鐵離子及鐵離子變化，利用光電測定儀來測量，以紅光 LED 當做光源，以透射端電阻為 $10\text{k}\Omega$ 及散射端電阻為 $10\text{M}\Omega$ 來測量溶液的透射電壓及散射電壓，得到表 6-1 及表 6-2。

表 6-1 以 10^{-3}M 單寧酸測量 10^{-3}M 金屬離子所得到的電壓

金屬離子	無	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}
散射電壓(V)	1.467	1.643	沉澱	0.145	0.143	1.349	1.366	1.370	0.788	0.477	1.320	1.353	1.283
透射電壓(V)	2.106	1.887	沉澱	0.021	0.014	2.168	2.225	2.267	2.399	2.187	2.217	2.248	2.188

表 6-2 以 10^{-3}M 單寧酸測量 10^{-4}M 金屬離子所得到的電壓

金屬離子	無	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}
散射電壓(V)	1.467	1.274	1.678	0.393	0.426	1.738	1.726	1.605	1.475	1.509	1.637	1.649	1.608
透射電壓(V)	2.106	2.019	2.189	0.455	0.396	2.120	2.137	2.145	2.229	2.143	2.148	2.165	2.135

從結果很明顯看出鐵與亞鐵離子產生的物質使得光源被吸收，造成電壓下降，而散射電壓因為光源被吸收，所以無法散射，所以也跟著下降；在鐵與亞鐵離子濃度下降時，所產生的新物質濃度有比較淡一點，使得透光程度沒有顏色非常的深。以鐵離子本身為帶+3的正電，可被單寧酸的氧吸引形成單寧酸鐵(鞣酸鐵)，所以容易形成一大團的黑色物質，所以推測亞

鐵離子帶+2 的正電，也會吸引單寧酸的氧形成單寧酸亞鐵(鞣酸亞鐵)，相對鐵離子的吸引力較弱，產生黑色物質速率會慢一些，但經過時間久了亞鐵離子會氧化成鐵離子，根據實驗可看到亞鐵離子與單寧酸也會產生沉澱，所以本組以單寧酸對鐵離子濃度再做後續探討。

鉛離子與單寧酸產生沉澱，表示單寧酸會與鉛離子產生密度較大的粒子產生沉澱，所以單寧酸可以以沉澱的方法來檢測鉛離子。將鉛離子濃度降低時，發現卻沒產生沉澱，表示濃度不夠濃而產生反應。除了鉛離子以外的金屬離子透射電壓有上升一點，表示離子的透光度有些微的上升一些，表示溶液顏色有變淡一些，仔細觀察在底部有很微量的沉澱物，所以其他金屬離子在濃度較高時會與單寧酸產生部份的沉澱，另外由散射電壓發現有下降，表示本來的單寧酸因為顆粒較多而產生較多散射，推測單寧酸有部份產生沉澱，但顆粒也變的比較大顆，所以散射也會比較明顯，表示單寧酸會去吸附金屬離子形成較大的粒子。從上面的現象可看出當原子序越大的離子沉澱越明顯，推測因為原子本身大顆，能吸引較多單寧酸。

為了微觀探討單寧酸與金屬離子反應，將單寧酸濃度改為 10^{-4}M 再與與各金屬離子 10^{-3}M 及 10^{-4}M 反應，經過 2 天之後觀察溶液的變化情形，如下圖 6-10。

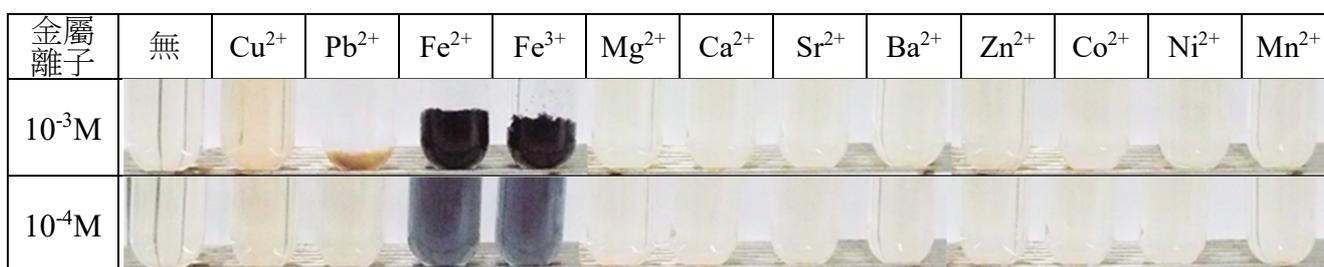


圖 6-10 單寧酸 10^{-4}M 與各金屬離子在 10^{-3}M 及 10^{-4}M 的反應變化圖

從以上結果來看 10^{-4}M 單寧酸對 10^{-3}M 亞鐵離子與鐵離子會產生藍黑色的沉澱，但 10^{-4}M 單寧酸對 10^{-4}M 亞鐵離子與鐵離子沒產生沉澱，從結果可以利用低濃度的單寧酸溶液來測量鐵離子或亞鐵離子的濃度。而 10^{-4}M 單寧酸與鉛離子 10^{-3}M 會也產生沉澱，但濃度降低為鉛離子 10^{-4}M 就沒有產生沉澱，其他的金屬離子與單寧酸沒有產生明顯的變化，利用光電測定儀來測量電壓，得到表 6-3 及表 6-4。

表 6-3 以 10^{-4}M 單寧酸測量 10^{-3}M 金屬離子所得到的電壓

金屬離子	無	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}
散射電壓(V)	0.588	1.643	沉澱	沉澱	沉澱	0.582	0.548	0.497	0.486	0.533	0.559	0.521	0.495
透射電壓(V)	2.806	2.539	沉澱	沉澱	沉澱	2.819	2.764	2.779	2.807	2.799	2.820	2.811	2.815

表 6-4 以 10^{-4}M 單寧酸測量 10^{-4}M 金屬離子所得到的電壓

金屬離子	無	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}
散射電壓(V)	0.588	0.454	1.045	0.160	0.149	0.571	0.564	0.582	0.634	0.559	0.527	0.532	0.604
透射電壓(V)	2.806	2.705	2.529	0.761	0.709	2.772	2.785	2.781	2.811	2.755	2.844	2.829	2.782

從 10^{-4}M 單寧酸測量 10^{-3}M 金屬離子來看，除了鉛離子、亞鐵離子與鐵離子會沉澱以外，銅離子的透射電壓與散射電壓有明顯的改變，表示銅離子會與單寧酸產生變化，其他離子就沒有變化，再將金屬離子濃度降低到 10^{-4}M ，發現只有鉛離子、亞鐵離子與鐵離子才有明顯的變化，因為鐵離子與亞鐵離子結果很接近，又因為鐵離子相對亞鐵離子較為穩定，所以接下來會以鐵離子與鉛離子來做濃度檢驗。

五、探討單寧酸在不同酸鹼性下，對金屬離子的影響

單寧酸 10^{-3}M 的 pH 值測量值為 3.9，為弱酸性，利用加入鹽酸與氫氧化鈉來改變酸鹼值。

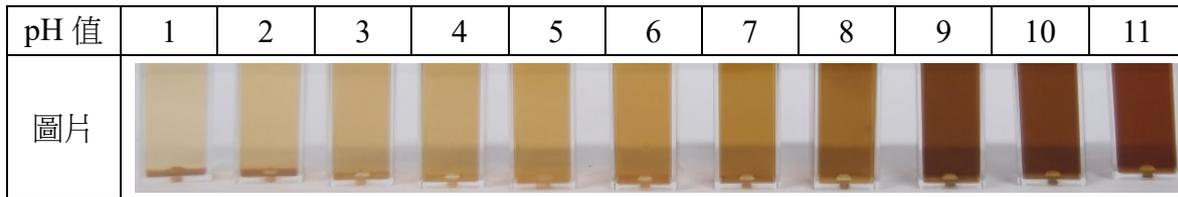


圖 6-11 不同 pH 值單寧酸的溶液

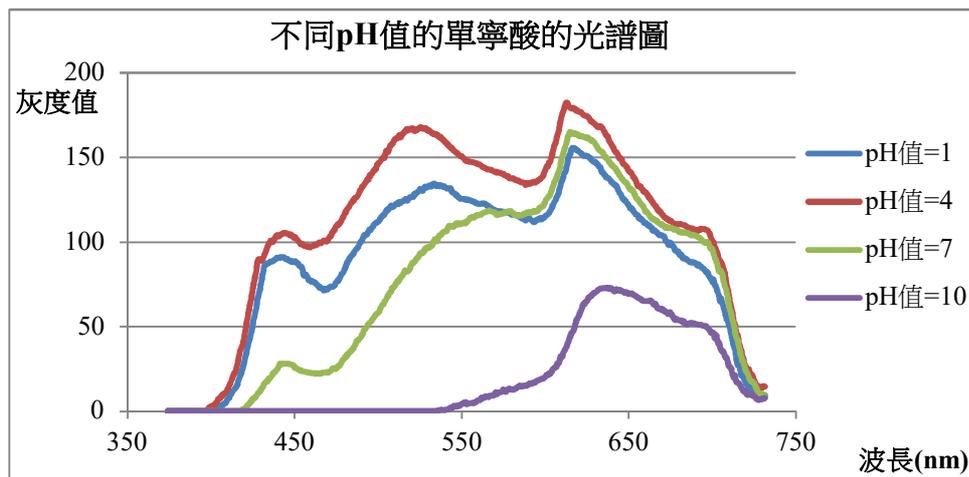


圖 6-12 不同 pH 值的單寧酸的光譜圖

從結果發現單寧酸顏色不太一樣，當酸性越大顏色越淡，鹼性越大顏色越深有變紅的趨勢(圖 6-11)，將溶液檢驗其光譜圖(圖 6-12)，可發現單寧酸在酸性下的光譜沒有明顯的變化，且 pH 值低於 3 的單寧酸會有開始混濁並產生沉澱，推測在酸性下單寧酸的溶解度就下降，而在鹼性下，可能單寧酸結構上有改變，所以顏色也有改變。

金屬離子	Co ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Sr ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
pH 值=1												
pH 值=11												

圖 6-13 在酸與鹼的單寧酸與金屬離子的變化情形

在酸性下金屬沒與單寧酸反應，且鐵或亞鐵離子都沒有變成黑色，而鹼性下鐵與亞鐵離子會使溶液變更紅，與所查的資料中符合，鐵離子在單寧酸溶液 pH 值小於 2 時為無色，在單寧酸溶液 pH 值大於 7 時為紅色，而其他金屬離子也不會產生沉澱，所以利用改變酸鹼後無明顯的變化，因此接下來的實驗就不改變酸鹼性來做探討。

六、探討不同濃度的鐵離子對單寧酸變色情形

將 $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸與 $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 鐵離子靜置一小時測量光譜(圖 6-14)。

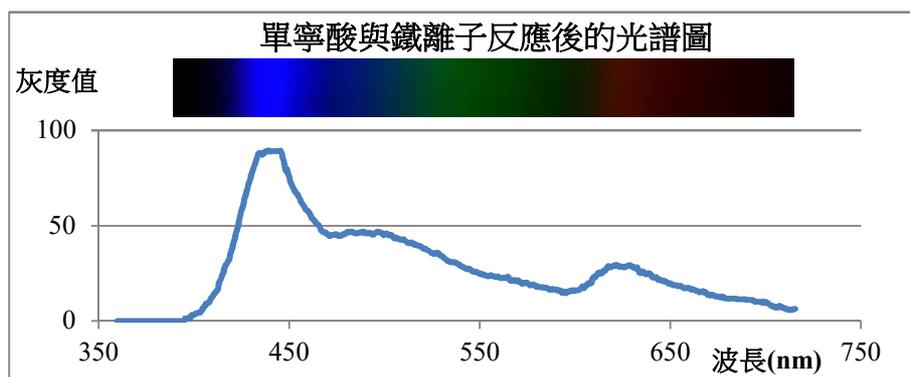


圖 6-14 單寧酸與鐵離子反應的光譜圖

因為紅光較容易被吸收，所以利用紅光當作光源，將單寧酸濃度固定 $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ ，改變鐵的濃度從 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 至 $1.0 \times 10^{-7} \text{M}$ (如圖 6-15，照片因拍照角度呈現有所差異)，將透射端的電阻改成 $100 \text{k}\Omega$ 提高靈敏度，並將溶液取上層液放入比色管，利用紅光測量其透射電壓(圖 6-16)。

鐵離子濃度 ($\times 10^{-4} \text{M}$)	10	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	
圖片																			
鐵離子濃度 ($\times 10^{-6} \text{M}$)	10	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
圖片																			

圖 6-15 不同濃度的鐵離子與單寧酸反應情形

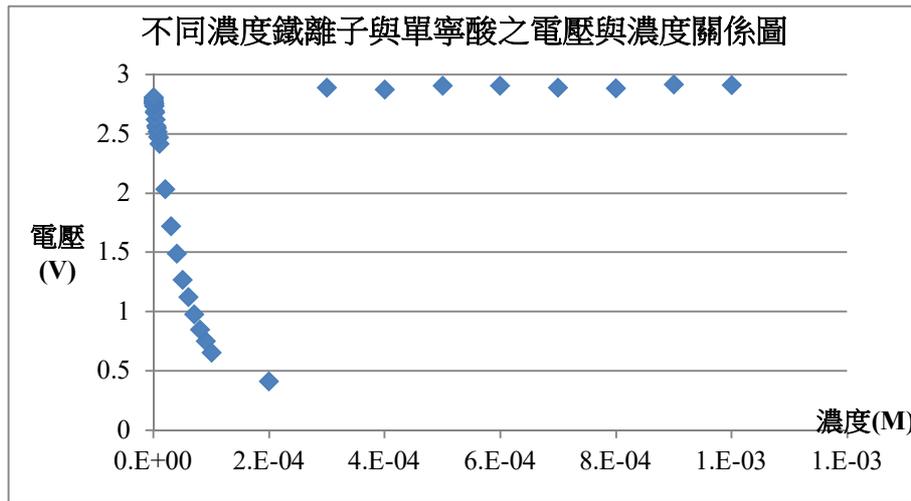


圖 6-16 不同濃度鐵離子與單寧酸之電壓與濃度關係圖

從實驗結果發現，當鐵離子濃度越高時顏色越深，但超過一定的濃度就會沉澱，溶液變的透明無色實驗中發現，當濃度超過 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的時後，時間只要過很久就會產生沉澱，在低於 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的濃度，過三天依然不會產生沉澱，所以鐵離子在低濃度下與單寧酸較難沉澱，將電壓取倒數後再取對數，來做不同鐵離子濃度的 $\log(1/V_t)$ 與單寧酸濃度的關係圖。

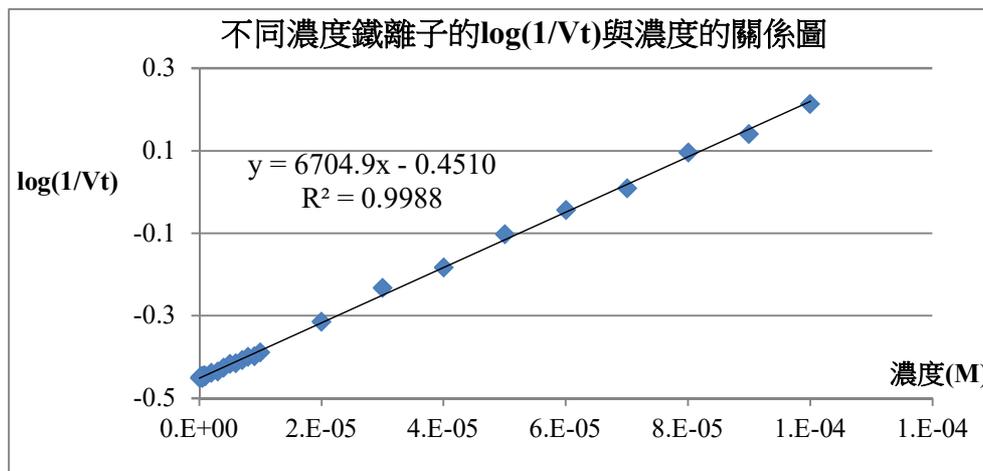


圖 6-17 不同濃度鐵離子($10^{-4} \text{M} \sim 10^{-7} \text{M}$)的 $\log(1/V_t)$ 與單寧酸的關係圖

從結果來看，利用比色法測量電壓值算是穩定，且穩定的線性關係符合比爾定律，以 $10^{-4} \text{M} \sim 10^{-7} \text{M}$ 的數據來看線性迴歸 $R^2=0.9988$ 較為穩定，若取待測液加入同體積 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸測量出電壓，可將電壓代入關係式 $[Fe^{3+}] = \frac{0.4510 - \log V_t}{6704.9}$ ，即可推算出鐵離子的濃度。此方法的適用性可測到多少濃度範圍，將範圍縮小為 $10^{-5} \text{M} \sim 10^{-7} \text{M}$ 以及 $10^{-6} \text{M} \sim 10^{-7} \text{M}$ 來做探討，再做不同鐵離子濃度的 $\log(1/V_t)$ 與單寧酸濃度的關係圖。

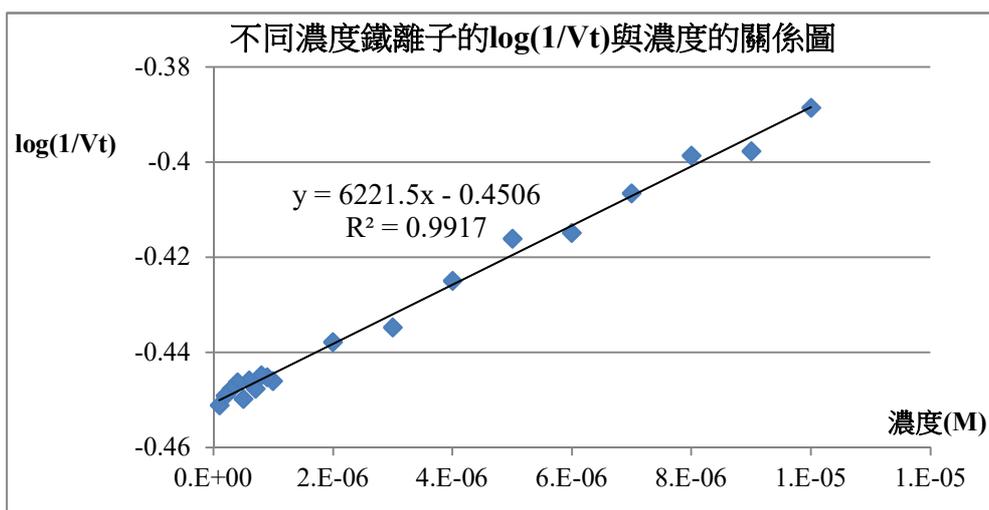


圖 6-18 不同濃度鐵離子($10^{-5}M \sim 10^{-7}M$)的 $\log(1/Vt)$ 與濃度的關係圖

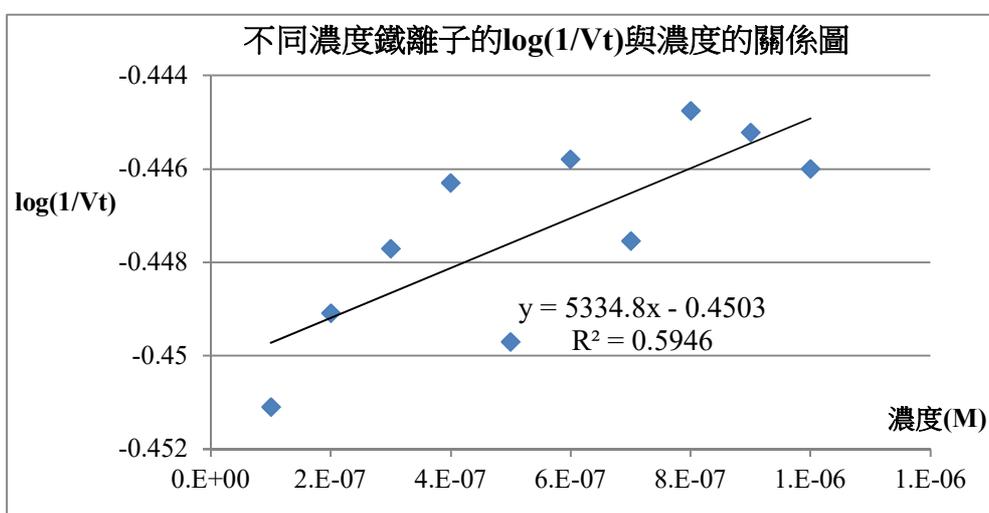


圖 6-19 不同濃度鐵離子($10^{-6}M \sim 10^{-7}M$)的 $\log(1/Vt)$ 與濃度的關係圖

從以上兩個圖來看，在探討 $10^{-5}M \sim 10^{-7}M$ 的線性迴歸的 $R^2=0.9917$ 來看還算穩定，若以 $10^{-6}M \sim 10^{-7}M$ 的線性迴歸的 $R^2=0.5946$ 來看，數據不太有規律誤差也較大，有可能是人為誤差或是儀器本身的測量極限，所以利用比色法的精密值較好的大概能測到 $10^{-6}M$ ，換算成 ppm 相當於 $5.6 \times 10^{-2}mg/L$ ，根據水污染的濃度來看，是可以測量到的，所以可以利用此方法來做偵測水質的鐵離子含量。

改變不同濃度的單寧酸，來觀察顏色的變化及現象，以下面幾種濃度來做為探討，如圖 6-20 所示。

鐵離子濃度 ($\times 10^{-5}M$)	10	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5
單寧酸濃度 為 $1 \times 10^{-3}M$															
單寧酸濃度 為 $1 \times 10^{-4}M$															
單寧酸濃度 為 $1 \times 10^{-5}M$															
單寧酸濃度 為 $1 \times 10^{-6}M$															

圖 6-20 不同單寧酸濃度在不同鐵離子濃度的變化圖

從結果可以看到單寧酸在 $1 \times 10^{-3}M$ 濃度比較大時，除了本身會產生單寧酸鐵外，當鐵離子濃度超過 $2.0 \times 10^{-4}M$ 較高時，因產生的單寧酸鐵過多使得透射電壓無法偵測光源，在鐵離子濃度較低時，主要溶液顏色以單寧酸的顏色為主，在靈敏度上會降低一些。在單寧酸濃度在低濃度時，鐵濃度只要大一點就會產生沉澱，若要使用比色法的範圍就比較小，所以要使用比色法就要挑選過單寧酸的濃度。從上面的結果來看，挑選單寧酸為 $1 \times 10^{-4}M$ 至 $1 \times 10^{-5}M$ 中沒有沉澱的，來做不同濃度鐵離子的 $\log(1/Vt)$ 與單寧酸的關係圖(圖 6-21)。

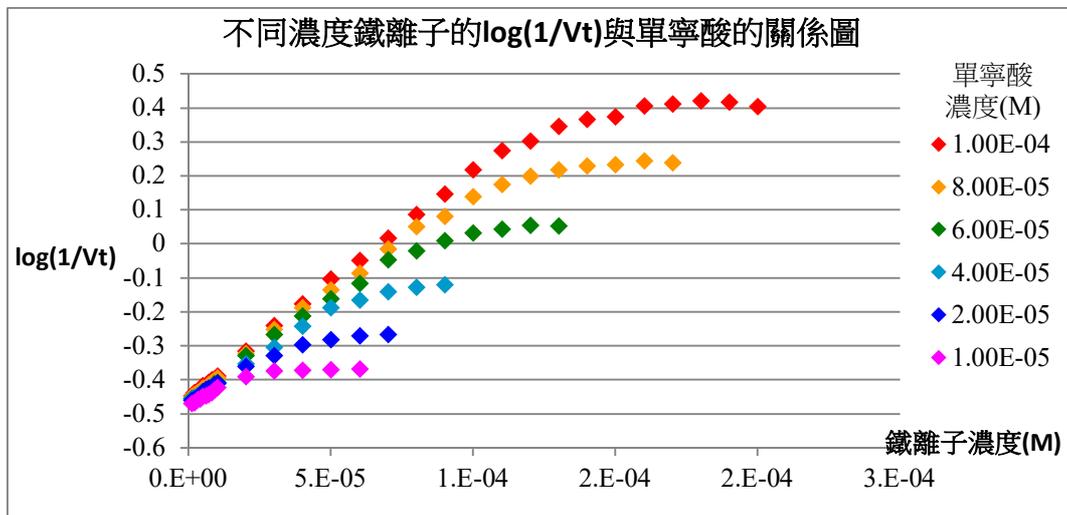


圖 6-21 不同濃度鐵離子的 $\log(1/Vt)$ 與單寧酸的關係圖

從圖可看到在鐵離子濃度較低的時後，會呈現線性關係，當要接近沉澱前的幾個數據，會與其他的數據不成線性關係，推測是單寧酸此時與鐵離子的反應達到一定的比例，因此就不產生變化了，先找出線性關係的線段來做分析，所以扣掉沒呈線性的數據再做一次。

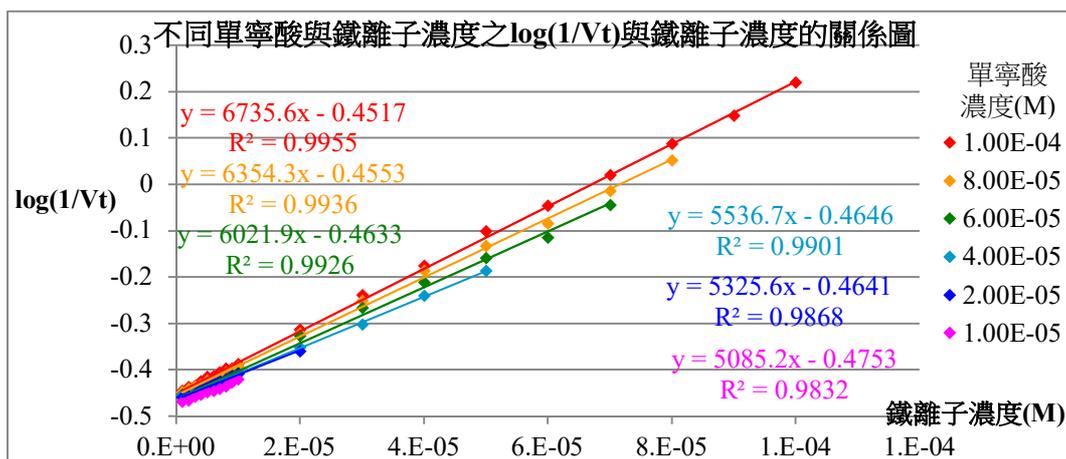


圖 6-22 不同單寧酸與鐵離子濃度之 $\log(1/Vt)$ 與鐵離子濃度的關係圖

從圖 6-22 來看找出能符合線性回歸的單寧酸濃度與鐵離子濃度反應的理想範圍，並得到方程式，從結果來看，不同濃度的單寧酸隨鐵離子濃度的變化顏色都很接近，但斜率還是有些差異，斜率越大表示變化程度越明顯，也可以說是靈敏度較好，但整體而言變化的比例不是很大，所以 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 至 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 的單寧酸的都可測量鐵離子的適用濃度，若考慮測量範圍及靈敏度的話，可選用 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸做為比色法測量鐵離子的濃度，先配製 $2 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸，再將待測液與單寧酸等體積混合，等待反應完畢即可測量鐵離子的濃度。

六、探討不同濃度的單寧酸與鐵離子沉澱情形

首先要探討沉澱的時間，從電壓對時間的關係圖就可以知道哪時會產生沉澱。

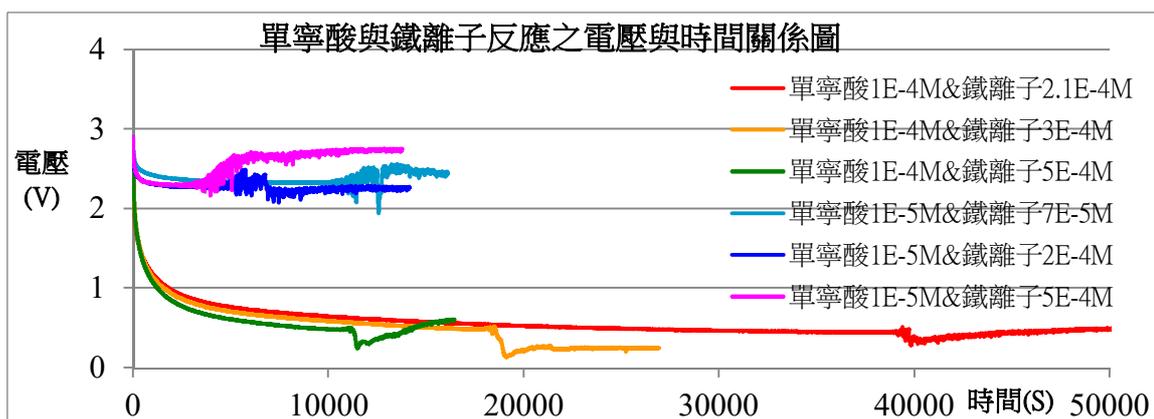


圖 6-23 單寧酸與鐵離子反應電壓與時間關係圖

從圖可得知當線段開始產生不連續的不規則變化，即產生沉澱，當單寧酸濃度越大時，所產生沉澱的時間越長，且鐵離子濃度較少時，單寧酸與鐵離子沉澱需要花更久時間，以單寧酸 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 來看，要開始產生沉澱需要花快半天的時間，所以沉澱法觀察需要一些時間，所以若想要測量低濃度的鐵離子，可選用單寧酸濃度較淡的。

為了要探討沉澱的鐵離子濃度，將鐵離子濃度間距調整更小，來探討沉澱時的濃度，將全部實驗結果找出沉澱時的鐵離子濃度與單寧酸做關係圖。

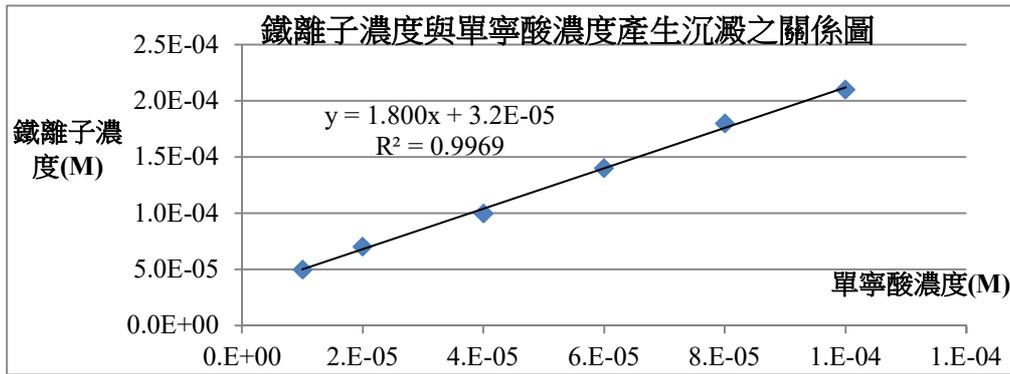


圖 6-24 鐵離子濃度與單寧酸濃度產生沉澱之關係圖

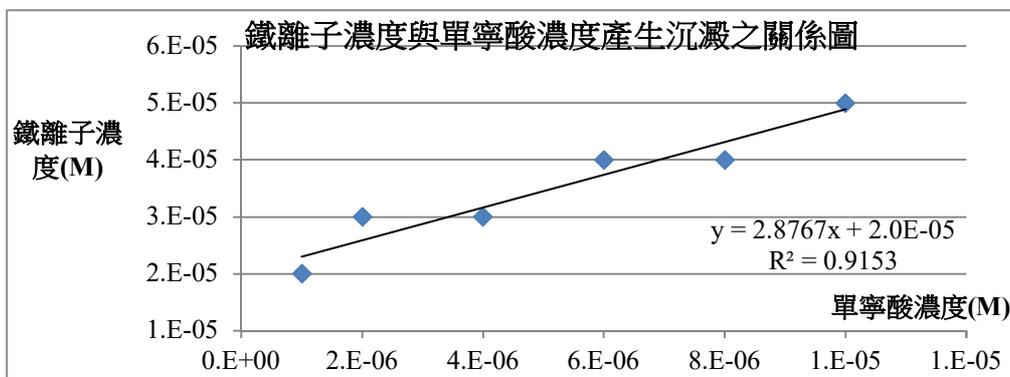


圖 6-25 鐵離子濃度與單寧酸濃度產生沉澱之關係圖

從 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 至 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 的單寧酸得到方程式，推測是單寧酸與鐵離子的反應個數比例約為 1 比 2，而 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 至 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ 的單寧酸與鐵離子的反應個數比例約為 1 比 3，從文獻中可知單寧酸與鐵離子的反應與酸鹼值有關，因此對溶液做酸鹼值的測量得到。

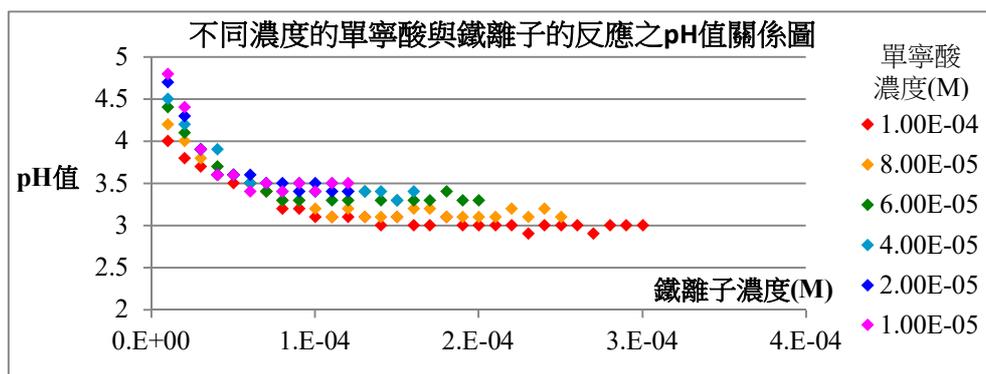


圖 6-26 不同濃度的單寧酸與鐵離子的反應之 pH 值關係圖

$1 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸 pH 值為 4.4， $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 的單寧酸 pH 值為 5.2，圖中一開始鐵離子與單寧酸反應會放出氫離子，因此 pH 值減少，當有沉澱後表示單寧酸不會再與鐵離子反應，所以 pH 值不會有所變化，還有一些沒有沉澱卻顏色變化很少的反應，pH 值也沒有變化，推測是這邊單寧酸沒有放出氫離子，可能在結構上沒有改變。

從酸鹼值來看單寧酸與鐵離子反應的 pH 值範圍在 3~6 之間，以文獻中可知在此範圍內的顏色都為藍黑色，為了探討單寧酸與鐵離子的比例關係，以單寧酸與鐵離子反應的線性所使用的濃度範圍做出關係圖。

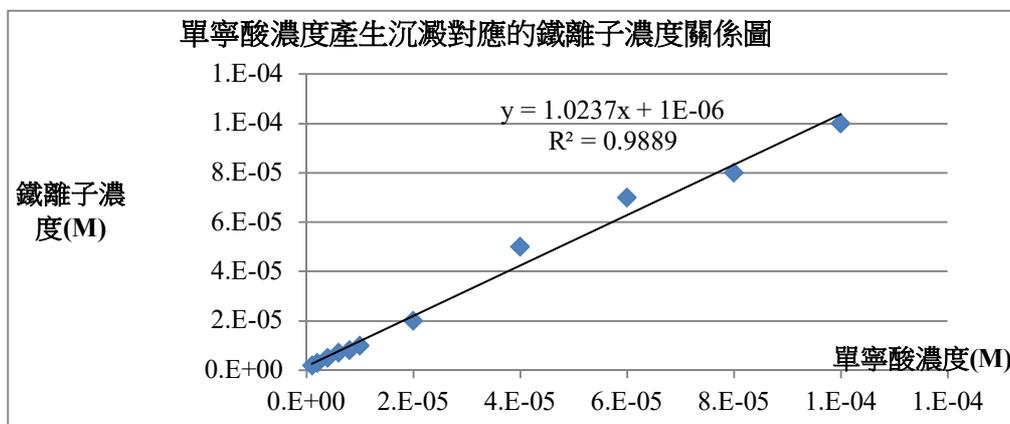


圖 6-27 單寧酸濃度產生沉澱對應的鐵離子濃度關係圖

從圖 6-27 來看單寧酸與鐵離子濃度比例大概是 1:1，推測平均一個單寧酸會與一個鐵離子結合，又以文獻來看一個鐵離子會與兩個單寧酸結合，所以單寧酸與鐵離子互相連接會形成很大的分子(如圖 6-28)。而產生沉澱的鐵離子與單寧酸的比值卻比原本線性範圍的來的多，多的鐵離子有可能會有幾種情形，一是鐵離子與一個單寧酸結合(如圖 6-29)，二是鐵離子被帶負電的錯合物吸引，三是鐵離子形成膠體溶液後再吸附大分子。

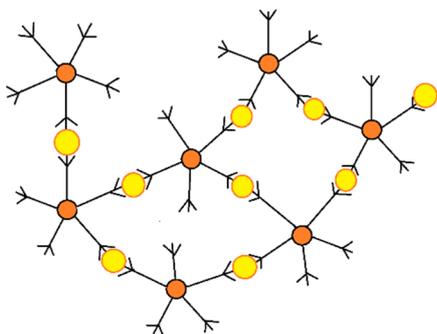


圖 6-28 單寧酸與鐵離子結合情形

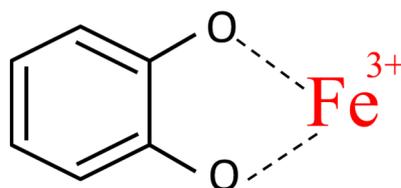


圖 6-29 一個鐵離子與一個單寧酸結合情形

鐵離子會先與單寧酸結合反應，當有過量的鐵離子(圖 6-24 與圖 6-25 的截距)，且 pH 值超過一定值，使得 K_{sp} 超過一定值會產生 $Fe(OH)_3$ 膠體溶液，而膠體會吸附帶電粒子，而使這些帶電粒子聚合成大分子而產生沉澱，從低濃度的鐵結構來看會比較容易產生沉澱，與沉澱的時間關係圖符合，所以可以利用以上關係式利用沉澱法推出鐵離子的濃度。

七、探討不同濃度的單寧酸與鉛離子顏色變化

將 $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的單寧酸與 $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 鉛離子靜置一小時測量光譜(圖 6-30)。

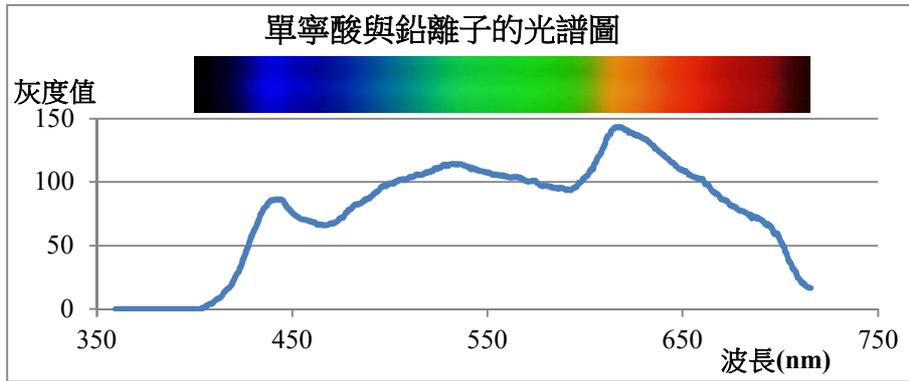


圖 6-30 單寧酸與鉛離子反應的光譜圖

因為紫光較容易被吸收，所以利用紫光當作光源，將單寧酸濃度固定 $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ ，改變鉛離子的濃度從 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 至 $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$ ，並取上層液放入比色管測量其透射電壓(圖 6-31)。

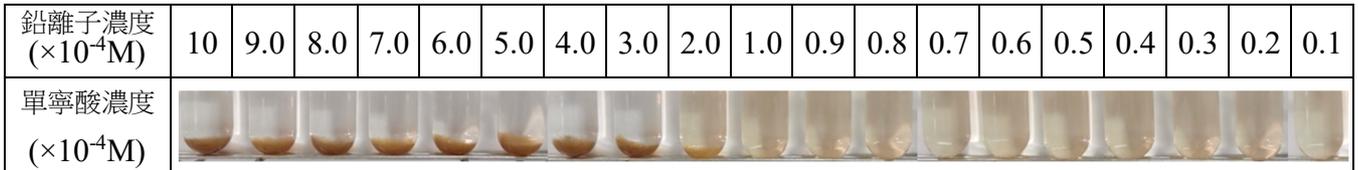


圖 6-31 單寧酸在不同鉛離子濃度的變化圖

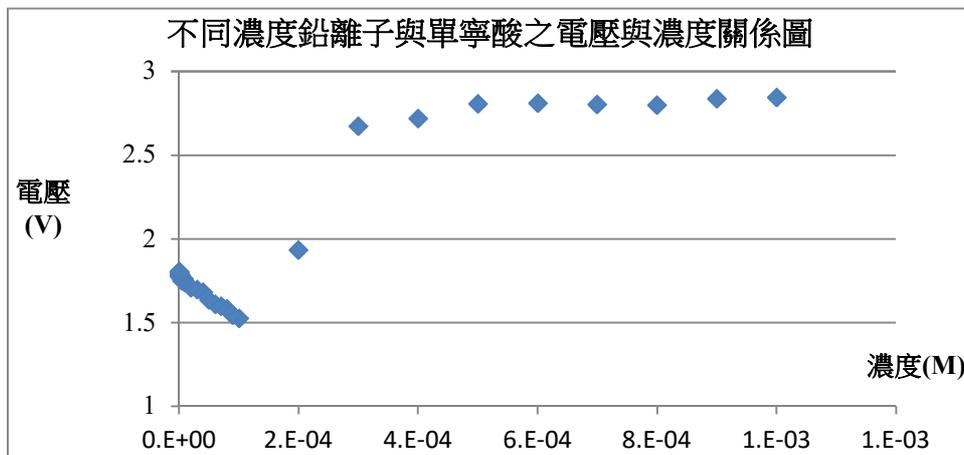


圖 6-32 不同濃度鉛離子與單寧酸之電壓與濃度關係圖

從實驗結果發現，當鉛離子濃度越高時顏色越深，超過一定的濃度就會沉澱，溶液變的透明無色實驗中發現，當濃度超過 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的時後，大概一個小時內就會沉澱，在低於 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的濃度，依然不會產生沉澱，所以鉛離子在低濃度下與單寧酸不會產生沉澱，但顏色有變深，因此可以利用比色法來分析，將電壓取倒數後再取對數，來做不同鉛離子濃度的 $\log(1/V_t)$ 與單寧酸濃度的關係圖(圖 6-33)。

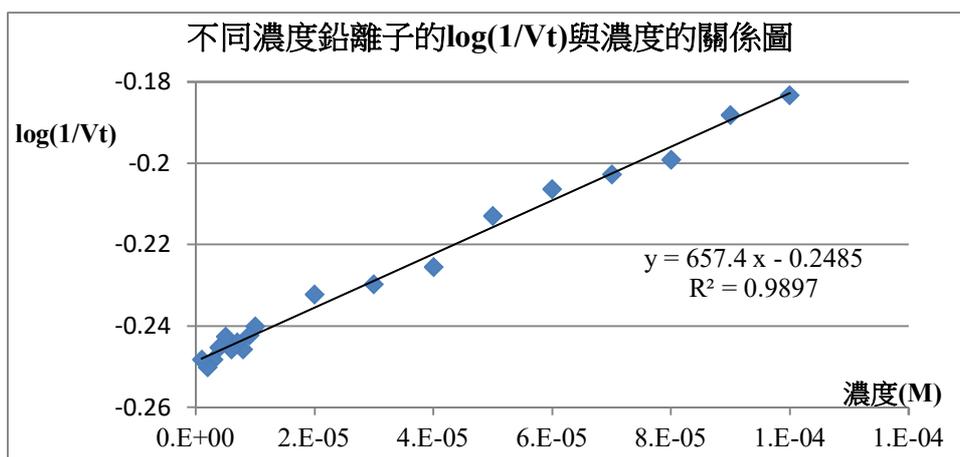


圖 6-33 不同濃度鉛離子($10^{-4}\text{M}\sim 10^{-6}\text{M}$)的 $\log(1/V_t)$ 與濃度的關係圖

從結果來看，利用比色法測量電壓值算是穩定，且穩定的線性關係符合比爾定律，以 $10^{-4}\text{M}\sim 10^{-6}\text{M}$ 的數據來看線性迴歸 $R^2=0.9897$ 還算穩定，若取待測液加入同體積 $2.0\times 10^{-4}\text{M}$ 的單寧酸測量出電壓，可將電壓代入關係式 $[Pb^{2+}] = \frac{0.2485 - \log V_t}{657.4}$ ，即可推算出鉛離子的濃度。此方法的適用性可測到多少濃度範圍，將範圍縮小為 $10^{-5}\text{M}\sim 10^{-6}\text{M}$ 來做探討，再做不同鉛離子濃度的 $\log(1/V_t)$ 與單寧酸濃度的關係圖(圖 6-34)。

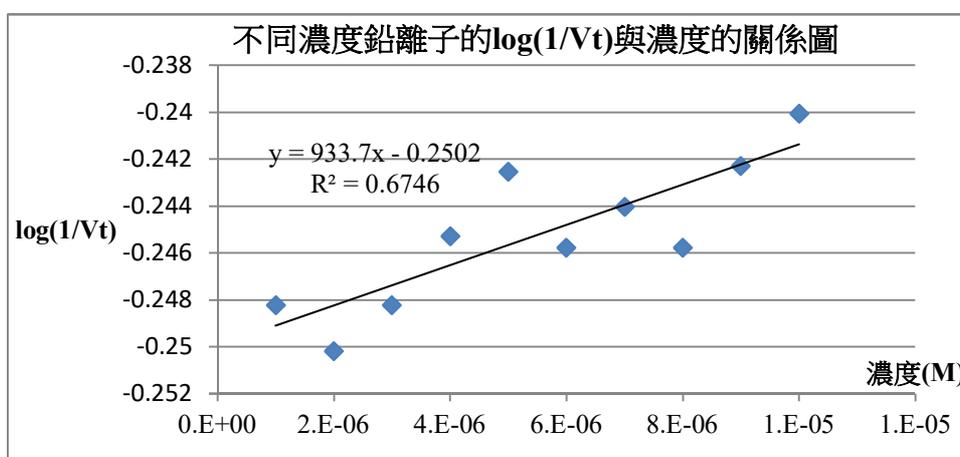


圖 6-34 不同濃度鉛離子($10^{-5}\text{M}\sim 10^{-6}\text{M}$)的 $\log(1/V_t)$ 與濃度的關係圖

從以上兩個圖來看，在探討 $10^{-5}\text{M}\sim 10^{-6}\text{M}$ 的線性迴歸的 $R^2=0.6746$ 來看，數據不太有規律誤差也較大，所以此方法的精密值較好的大概能測到 10^{-5}M ，要測到 10^{-6}M 可能就不太精密了，所以鉛離子濃度為 10^{-5}M 換算成 ppm 相當於約 2mg/L ，根據水污染的濃度來看，目前無法測量到更精細的，但相比文獻中的奈米金的方法來的簡單許多，也是低成本的檢測法，所以可以利用此方法來做初步檢驗的方法之一。

利用不同濃度的單寧酸，來觀察顏色的變化，以下面幾種濃度來做為探討，如圖所示，來做不同濃度鉛離子的 $\log(1/V_t)$ 與單寧酸的關係圖(圖 6-35)。

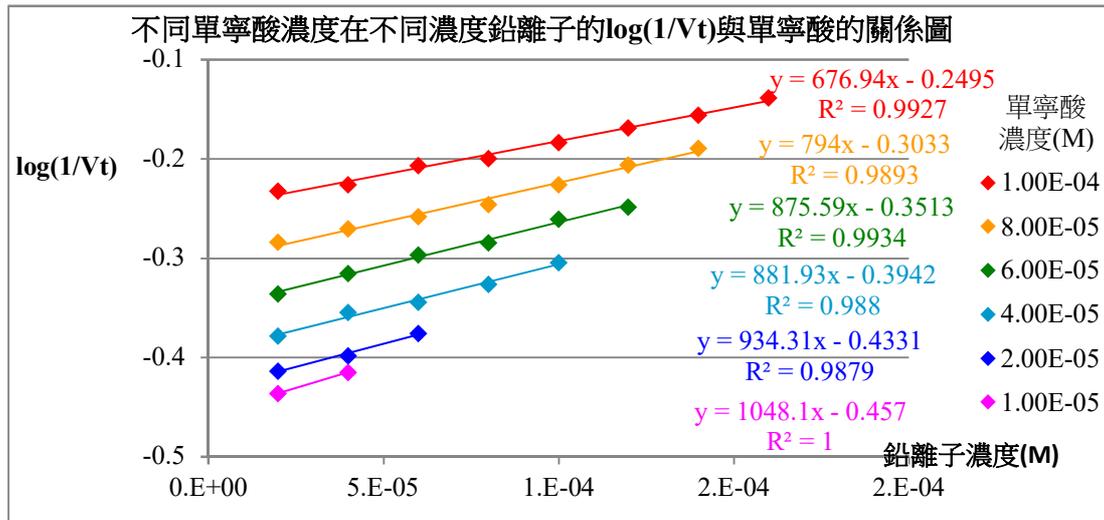


圖 6-35 不同單寧酸濃度在不同濃度鉛離子的 $\log(1/V_t)$ 與單寧酸的關係圖

實驗結果只要有沒有沉澱，顏色變化會呈線性關係，不同濃度的單寧酸隨鉛離子濃度的顏色變化有些不同，若考慮測量範圍及靈敏度的話，可選用 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 的單寧酸做為比色法測量鉛離子的濃度，先配製 $2 \times 10^{-5} \text{M}$ 的單寧酸，再將待測液與單寧酸等體積混合，等待反應完畢即可測量鉛離子的濃度。

八、探討不同濃度的單寧酸與鉛離子沉澱情形

從電壓對時間來看單寧酸與鉛離子的沉澱時間。

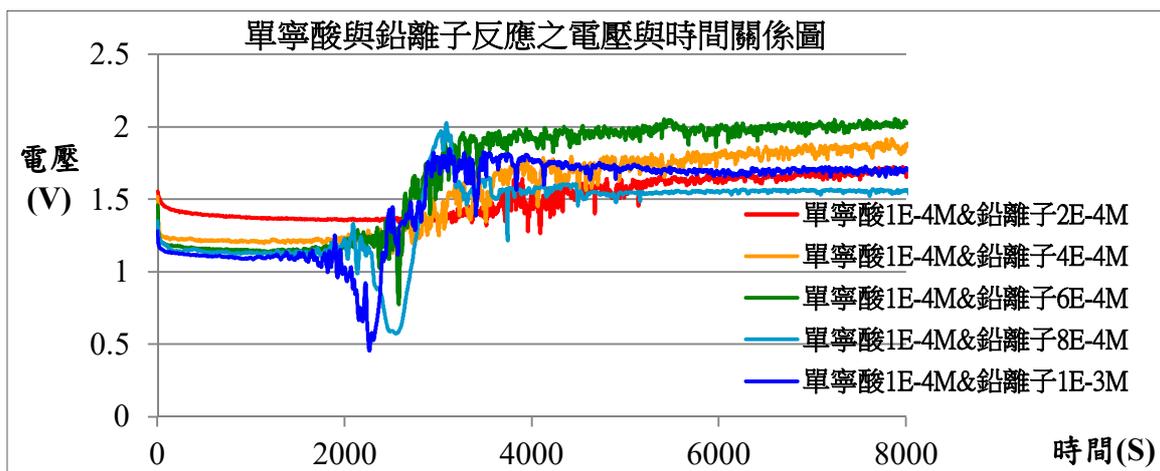


圖 6-36 單寧酸與鉛離子反應電壓與時間關係圖

從圖 6-36 可得知當單寧酸濃度越大時，所產生的時間越長，且單寧酸與鉛離子沉澱的時間都不需要太長，以單寧酸 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 來看，雖然鉛離子濃度越低時間會長一點，但都可以在一兩個小時內就沉澱完畢，所以想要測量低濃度的鉛離子，不需要等上一天的時間。

為了要探討沉澱的鉛離子濃度，將結果找出沉澱時的鉛離子濃度與單寧酸做關係圖。

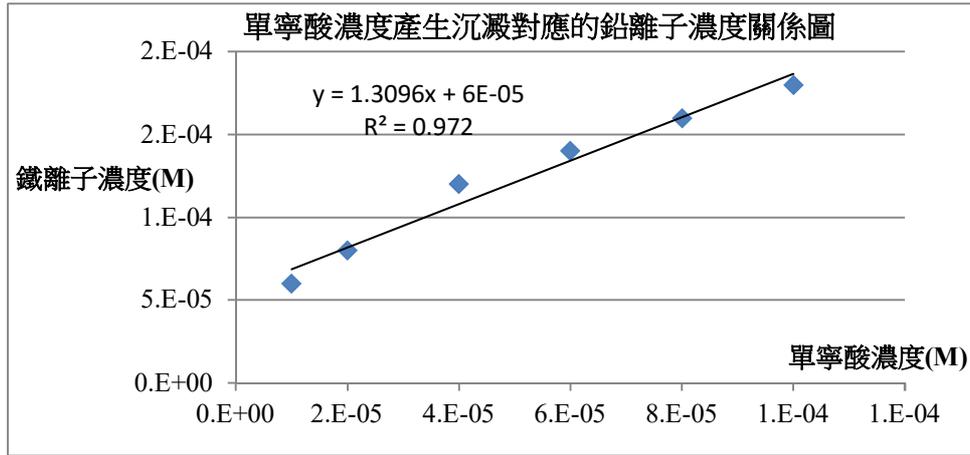


圖 6-37 單寧酸濃度產生沉澱對應的鉛離子濃度關係圖

從圖中推測是單寧酸與鉛離子的反應個數比例約為 1 比 1，但濃度越淡，單寧酸與鉛離子快要接近 1 比 2，利用此方程式可求出可來測量鉛離子的濃度沉澱情形。

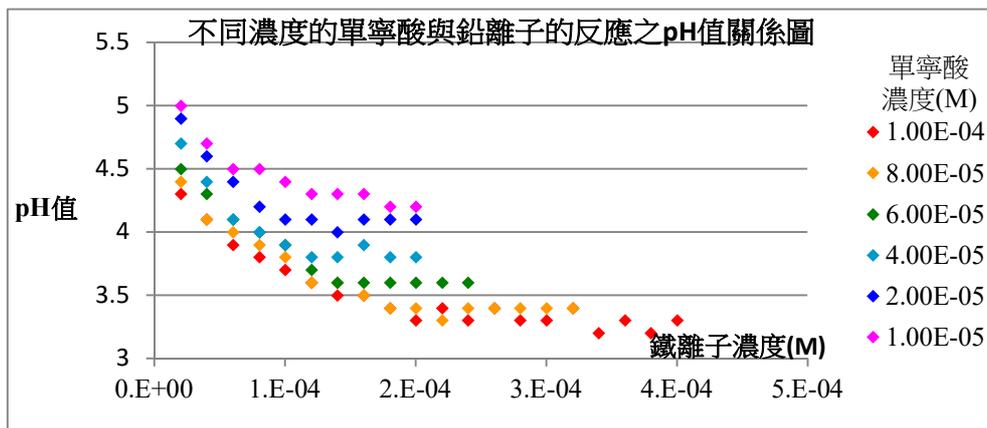


圖 6-38 不同濃度的單寧酸與鉛離子的反應之 pH 值關係圖

圖中一開始鉛離子與單寧酸反應會放出氫離子，因此 pH 值減少，得知鉛也會與單寧酸螯合，當有沉澱後表示單寧酸不會再與鉛離子反應，所以 pH 值不會有所變化，所以可以從鉛與單寧酸反應的酸鹼變化來推測微觀情形。單寧酸濃度減少時，產生沉澱所對應的鉛離子濃度比值一直增加。推測鉛離子與單寧酸會產生反應有兩種情形，一是一個鉛離子與一個單寧酸結合(圖 6-39)，二是一個鉛離子與兩個單寧酸結合(圖 6-40)。

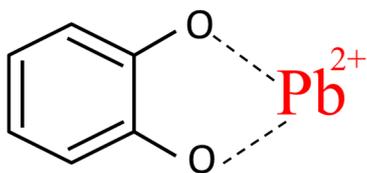


圖 6-39 鉛與單寧酸錯合物示意圖

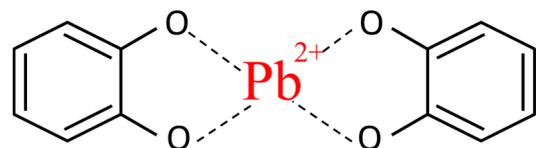


圖 6-40 錯合物吸引鉛離子示意圖

推測產生沉澱情形，平均一個單寧酸與多個鉛離子結合後會產生沉澱，推測當單寧酸濃度較高時會形成較大的錯合物(圖 6-41)，當單寧酸濃度較低時會形成較小的錯合物(圖 6-42)。

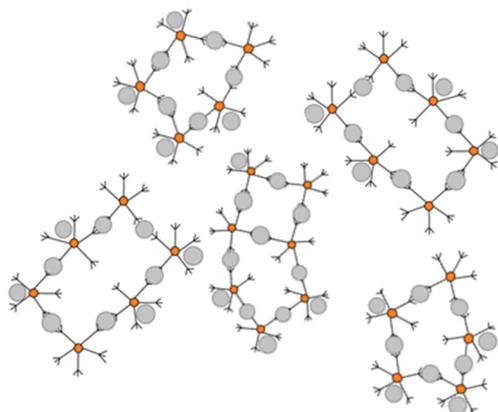


圖 6-41 高濃度時單寧酸與鉛離子結合情形

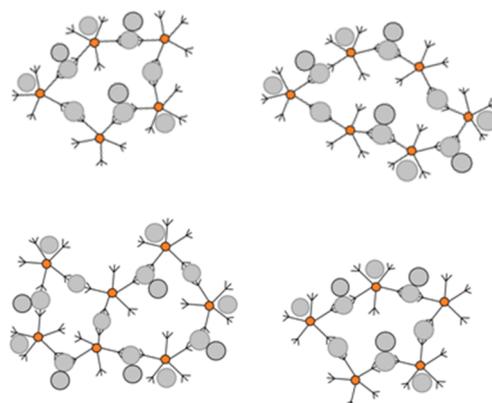


圖 6-42 低濃度時單寧酸與鉛離子結合情形

柒、結論

本研究所組裝的 LED 光電測定儀，同時具有接收透射及散射的多功能光度計，可用於透光度的測定及散色光的測定，可用於微觀觀察的實驗。以單寧酸與鐵離子及亞鐵離子皆會產生黑色的錯合物，當過量時也會產生沉澱，與其他金屬離子也會產生沉澱，但金屬離子在低濃度下，只有鉛離子與單寧酸會產生沉澱。實驗中利用比色法以及沉澱法來測定鐵及鉛離子濃度，所以利用比色法搭配儀器的高靈敏度測量鐵離子與單寧酸產生錯合物，可成功的測量到 10^{-6}M 的鐵離子濃度，其檢量線為 $[Fe^{3+}] = \frac{0.4510 - \log V_t}{6704.9}$ ，鉛離子與單寧酸也會產生反應，可成功測得最低濃度為 10^{-5}M 的鉛離子，檢量線的關係為 $[Pb^{2+}] = \frac{0.2485 - \log V_t}{657.4}$ ，將待測液測得電壓，利用得到線性迴歸關係式，來檢測低濃度的鐵及鉛離子。

此方法可在檢測低濃度金屬離子，為過去沒人用過這樣的檢驗法。以綠色化學的角度來看，此方法創新且穩定效果好，在成本低的單寧酸溶液可測量且無污染，有別於過去金屬檢驗會造成的污染，可推廣至各地方水質之研究。

捌、參考文獻

- 一、施正雄，2014 年 10 月，儀器分析原理與應用，五南圖書出版股份有限公司。
- 二、蔡承諭、魏駿，2013，MRI 傳奇~鐵、綠茶、顯影劑，中華民國第 53 屆中小學科學展覽會高中組化學科，國立臺灣科學教育館。
- 三、黃祥偉等，2014，喝茶？找碴？—單寧酸和茶的異想世界，中華民國第 54 屆中小學科學展覽會國小組化學科，國立臺灣科學教育館。
- 四、唐鈺涵、陳貞妤，2012，鐵證如酸，屏東縣立大同高級中學。
- 五、林旻韻等，2017，這「茶」「鐵」定有問題，臺南市私立南光高級中學。
- 六、蔡菡庭等，2015，「茗」「附」其實—茶葉吸附重金屬之研究，國立彰化女子高級中學。
- 七、黃正淪等，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，中華民國第 54 屆中小學科學展覽會國中組化學科，國立臺灣科學教育館。
- 八、林隆軒、楊承遠，2016，環保回收廢金法與鉛離子檢測之研究，中華民國第 56 屆中小學科學展覽會高中組化學科，國立臺灣科學教育館。
- 九、十二、梁瑋淳，2002，螯合劑對銅、鉛、鋅離子萃取、分離及測定之微型實驗研究，台灣 2002 年國際科展化學科，國立臺灣科學教育館。
- 十、李嘉祐、鄭楚玄，2010，應用吸水高分子螯合重金屬離子及奈米銀的製備，台灣 2010 年國際科展化學科，國立臺灣科學教育館。
- 十一、詹昀臻、劉若婕，2017，反「薑」—「金」—探討薑黃素對於金屬離子的螯合作用，中華民國第 57 屆中小學科學展覽會高中組化學科，國立臺灣科學教育館。
- 十二、羅翊展、謝承餘，2012，環境友善方法：用牛糞吸附上屬重金屬並製作成觸媒，台灣 2012 年國際科展化學科，國立臺灣科學教育館。
- 十三、Çakar, S., &Özacar, M. (2016). Fe-tannic acid complex dye as photo sensitizer for different morphological ZnO based DSSCs. *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 163, 79-88.

【評語】 200003

本作品自行組裝可同時測定透光度及散射光的 LED 光電儀，微觀金屬離子與單寧酸的作用，找出單寧酸適用濃度及金屬可偵測濃度範圍等進行研究。實驗發現單寧酸對鐵與亞鐵離子皆會產生黑色錯合物，與鉛離子則產生沉澱及顏色變化，利用 10^{-4}M 的單寧酸可成功量到 10^{-6}M 鐵離子與 10^{-5}M 鉛離子，提供低成本無污染之初篩檢驗方法。