

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030020

參展科別 化學

作品名稱 **Discussion for Titanium Peroxides and Their
Application for Dealing with Zombie Shrimp
Issue**

得獎獎項

就讀學校 臺南市私立瀛海高級中學

指導教師 曾子耘

作者姓名 高苡瑄、隋乙安、沈雅卿

關鍵詞 Hydrogen Peroxide、Fast Test Paper、
Photocatalyst

作者簡介

我是苡瑄，擅長構思和規劃。曾獲得科展全國化學第一、全國環境第二，及聯發科特別獎特優、康寧特別獎特優。

我是乙安，喜歡做實驗過程中探索未知的感覺。從國中開始化學領域研究，曾獲得旺宏科學獎優等獎、全國環境第二名。

我是雅卿，曾經研究並定量光線對豆芽菜的影響，擅長實作及實驗觀察。目前從事建立以釩離子偵測過氧化氫的方法學。

英文摘要

Abstracts

Food safety was an important issue recently. Today sodium percarbonate was used to fake the vitality of shrimps to earn a good sell. However, it may cause harm to health because of the peroxides left over. To handle this problem, we set up two goals to achieve: detecting them and then removing them.

In the past, the titration skill was an easy method for determining the concentration of H_2O_2 . It not only spent too much time but also resulted in errors commonly. In this research, titanium sulfate and citric acid were used to prepare the colorimetric reagent. To measure the peroxides in water, several factors were controlled and the SOP for detecting and the calibration line for peroxides finally established. In practical, we turned the colorimetric reagent into the fast test paper which was easily for use.

The other part of this research was to clear up the peroxides in water. We use titanium sulfate, hydrogen peroxide and citric acid as starting material via hot-bath method to prepare the nano-photocatalyst of titanium dioxide. Since the powder was inconvenient to deal with large amount of water. The powder-like TiO_2 was further made into ball-shaped TiO_2 in favor of water treatment and reuse. It was found that the photocatalytic performance of ball-shaped TiO_2 was effective to be on duty for removal of the peroxides.

In summary, this research provided two techniques to deal with the zombie shrimp. The novel method for synthesis of TiO_2 catalyst and the preparation of colorimetric reagent for fast test paper were all in low cost. They had great potential to develop in marketing demand.

1. Introduction

This study is mainly focused on the zombie shrimp issue. Zombie shrimp was a dying state for shrimp that could be activated by sodium percarbonate to make a good sell. However, the addition of sodium percarbonate may bring health problems for humans because of the overdosed hydrogen peroxide left behind. In this research, we focus on establishing a fast test to detect and quantify the hydrogen peroxide in water. Also, if hydrogen peroxide was checked out, our prepared material of TiO_2 as photocatalyst was on duty to deal with the degradation of hydrogen peroxide.

2. Experiment method and findings

2.1 Preparation of colorimetric reagent

In previous studies, titanium (IV) sulfate was used as a colorimetric reagent for detecting the existence of H_2O_2 . When H_2O_2 was mixed with titanium (IV) ion-contained solution, the color of which would turn yellow or orange immediately (called a positive response), as shown in **Figure 1** because certain visible light was absorbed by produced titanium peroxide. In our study, we made a calibration series of H_2O_2 solution in different concentrations and found their absorption maximum of 410 nm (**Figure 2**) as detecting wavelength for quantitation of H_2O_2 . The key to determining the concentration of H_2O_2 depends on titanium (IV) considered in excess to make sure the detected color depth changed with the content of H_2O_2 in the specimen.



Figure 1 Yellow or orange color refers to a positive response if titanium (IV)-contained colorimetric reagent reacted to hydrogen peroxide

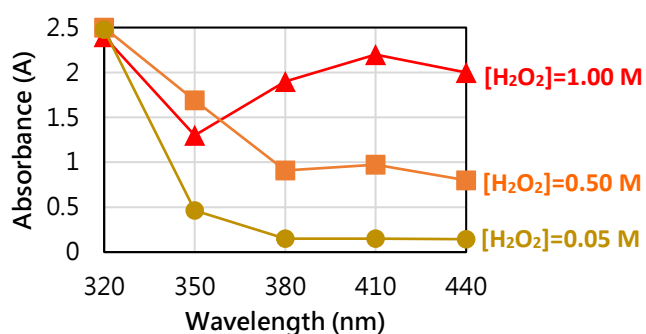


Figure 2 Absorption spectrum for titanium-based colorimetric reagent reacted to different concentration of H_2O_2

As shown in **Figure 3**, we discuss how the concentrations of titanium sulfate affect the colorimetric reagent. It was found that the established calibration line can successfully work in the range of 0.100% to 2.500%. In addition, a higher concentration of titanium (IV) will not cause a darker color of mixture because titanium (IV) was in excess. However, if lower than 0.100%, the tetravalent titanium ions would be precipitated by hydrolysis. In summary, it's possible to reduce the cost by decreasing the concentration of used titanium.

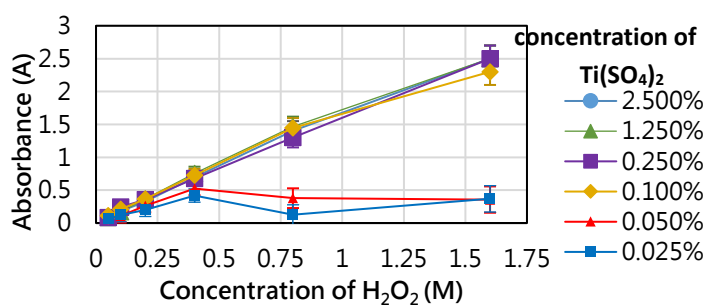


Figure 3 Calibration line for hydrogen peroxide, prepared by reacting different concentration of titanium sulfate solution

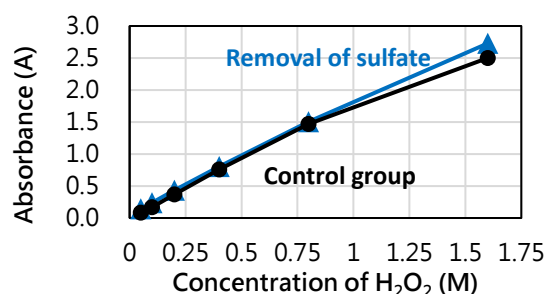


Figure 4 Effect on calibration line of the treated colorimetric reagent which removed sulfate ion

Besides, the counter ion of sulfate in colorimetric reagent was also considered in this experimental section. **As shown in Figure 4**, it demonstrated that the amount of sulfate had no influence on calibration line, that is, sulfate ion was inert in colorimetric reagent. Thus, the quantitative method for detecting H₂O₂ was obtained.

2.2 The function of citrate buffer for detecting hydrogen percarbonate

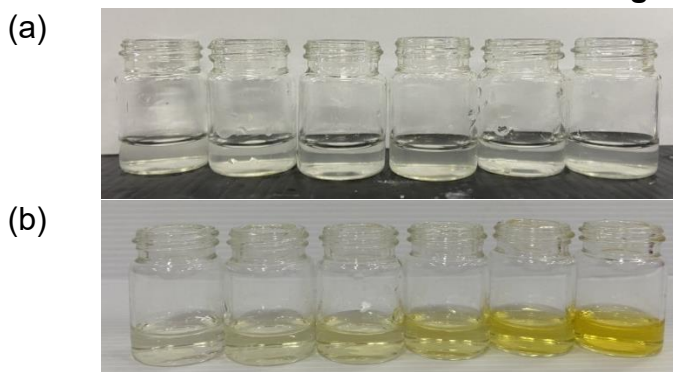


Figure 5 (a) Original colorimetric reagent reacted to hydrogen percarbonate in 0.05 M · 0.10 M · 0.20 M · 0.40 M · 0.80 M... (b) Buffer-contained colorimetric reagent reacted to hydrogen percarbonate in 0.05 M · 0.10 M · 0.20 M · 0.40 M · 0.80 M...

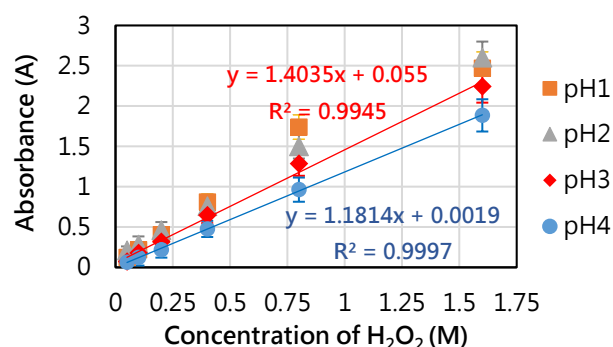


Figure 6 Effect on the calibration line in different pH of colorimetric reagent, the pH of which was fixed and controlled by citrate buffer

In the beginning, we thought it's feasible to copy and apply the same procedure (our established quantitative method mentioned in 2.1) to detect the existence of hydrogen percarbonate. But the result was **shown in Figure 5(a)**, indicating that the solution of titanium (IV) by itself couldn't respond to sodium percarbonate. However, the buffer-contained solution of titanium (IV) successfully makes the mixture change its color, **as shown in Figure 5(b)**. The reason explained by previous studies was that the titanium (IV) peroxide had several species which existed in different ranges of pH values. Only the species in about pH of 3 (**Figure 7**) would absorb the visible light and present yellow in color. And sodium percarbonate was so alkaline that changed the solution's pH over 7. With the help of citrate buffer, the pH of the titanium (IV) was fixed and successfully presented positive response. As a result, it was necessary to prepare a buffer solution as the content of colorimetric reagent for detecting hydrogen percarbonate.

To find the optimal pH for buffer solution, **as shown in Figure 6**, pH3 was a candidate for buffer solution to make not only a higher sensitive equation but also a wider detecting range for calibration line.

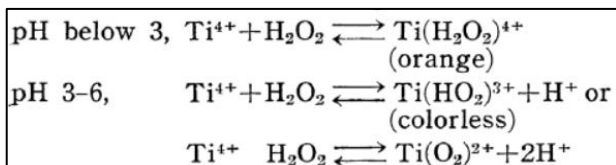


Figure 7 Reference from the Bulletin of the Chemical Society of Japan 29(8), 904-907, 1956.

2.3 The development of fast test paper

To achieve the goal for fast test, the colorimetric reagent was spread over paper. **As shown in Figure 8 and 9**, it was sensitive to detect the existence of peroxide species.



Figure 8 Our handmade fast test paper (prepared by absorbing the buffer-contained colorimetric reagent), which was useful to detect the hydrogen peroxide

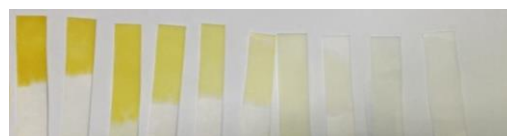


Figure 9 Our handmade fast test paper (prepared by absorbing the buffer-contained colorimetric reagent), which was useful to detect the sodium percarbonate

2.4 Synthesis of titanium oxide and their photocatalytic performance on the removal of H₂O₂

In previous studies, titanium oxide could be prepared through many ways. To make sure our material achieves the spirit of being economy-friendly and easy to mass produce, water was the best solvent for synthesis. However, titanium ion was too sensitive to stay in water alone. It needs certain conditions to be stabilized, or it would become colloid. In this research, titanium sulfate was selected as a water-soluble precursor to synthesize TiO₂. **As shown in Figure 10**, we found the Titanium peroxide became unstable in hot-bath, and gently turn into yellow solids. Then the work-up yellow powder was heating and turned white **as shown in Figure 11**.

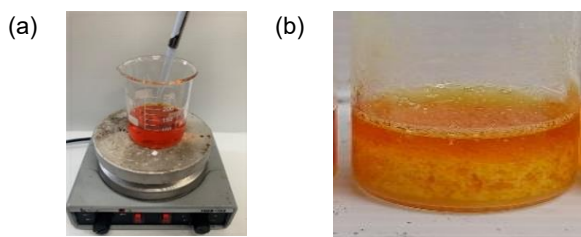


Figure 10 (a) Titanium peroxide was prepared by mixing titanium sulfate and the reagent of hydrogen peroxide. (b) Yellow precipitates were formed since titanium peroxide was heating in a hot-bath for 40 minutes

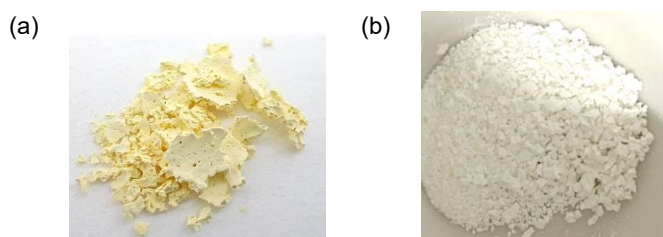


Figure 11 (a) The yellow powder was collected from filter cake of solution, and light-yellow filtrates left. (b) The white solid was obtained since the yellow powder was calcined at the temperature of 500°C for 2 hours.

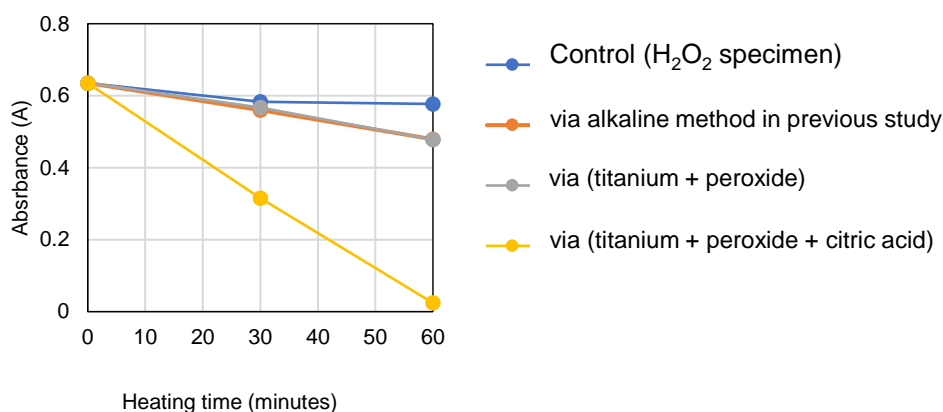


Figure 12 The Degradation of H₂O₂ specimen which was photocatalyzed by the synthesized TiO₂ via different ways.

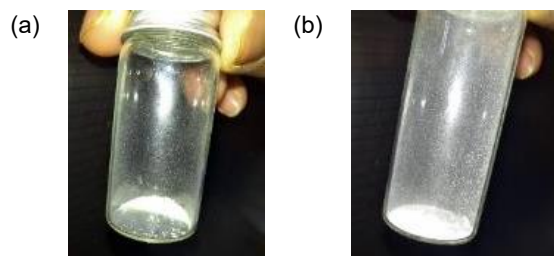


Figure 13 (a) The synthesized TiO₂ powder prepared from hot-bath of titanium peroxide. (b) The synthesized TiO₂ powder prepared from a hot-bath of titanium peroxide in addition of citric acid.

As shown in Figure 12, it represented “citric acid” plays an important role in the procedure of synthesis. As a starting material, citric acid served as a chelating ligand capable of making gentle hydrolysis of titanium. In addition, citric acid was also a reducing agent which would react to peroxide while heating in a hot-bath. Thus, the forming rate of precipitates was slower enough to give smaller particles of titanium hydroxide.

2.5 The study on the granulation of TiO₂ and their photocatalytic performance

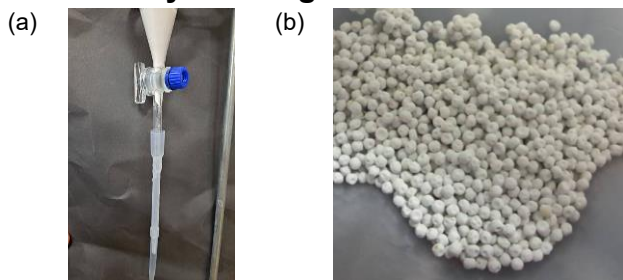


Figure 14 (a) Assembles of dropper and funnel, the former is to control the droplet size and the latter is to control the flow speed of the slurry.
(b) The appearance of the produced ball of TiO₂.

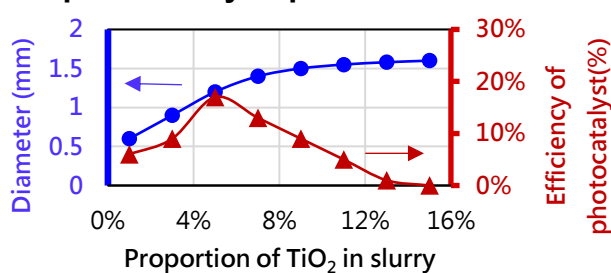


Figure 15

Blue Line : The relationship between the diameter of produced balls and the concentration of TiO₂ slurry.
Red Line : The material economy for the produced ball. (Efficiency = degradation percent of H₂O₂ / the usage weight of TiO₂)

In fact, it was not easy for powder-like TiO₂ to deal with a large amount of water because the suspended particles of TiO₂ need extra treatment such as filtering to turn clear water back. Besides, we hoped our material of photocatalyst be able to be collected for reuse, Therefore, the ball-shape catalyst was produced through alginate-based slurry and calcium solution system. **As shown in Figure 14**, we combined dropper and funnel as a device to prepare the ball of TiO₂ whose diameter was controllable by the dropper 's opening size. In addition. The diameter of TiO₂ ball was also slightly changed with the increase of TiO₂ percent in slurry **as shown in Figure 15**. Considering the material economy, it was found that the efficiency of the prepared TiO₂ balls had the highest value at 1.2 mm in diameter.

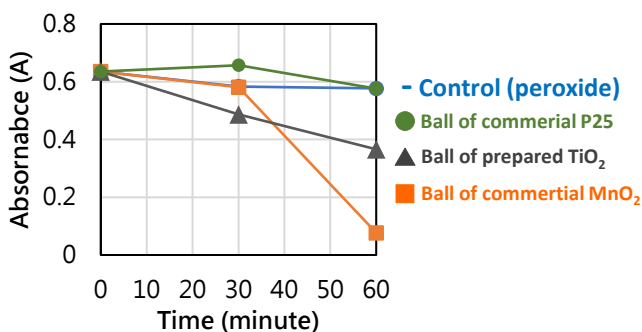


Figure 16 The photocatalytic performance of the ball-shaped TiO₂ and the balls of commercial one

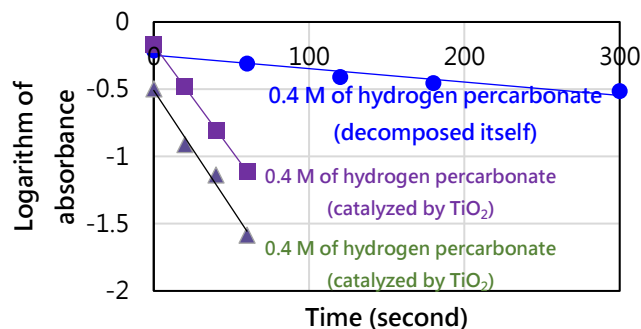


Figure 17 The degradation order of hydrogen percarbonate was first-order whether adding the TiO₂ or not.

In practical, our prepared TiO₂ ball was used for removing the hydrogen peroxide. **As shown in Figure 16**, common catalysts such as commercial P25 and manganese dioxide were in contrast for comparison of their photocatalytic performance on removal of H₂O₂. It demonstrated that our prepared TiO₂, as ball material, was more suitable than the commercial P25. In addition, **as shown in Figure 17**, the degradation order of hydrogen percarbonate was in first-order whether catalyzed by TiO₂ or not.

3 Result and Conclusion

In our study, the colorimetric reagent, which could detect sodium percarbonate, was successfully made up and its detection limit was at 1.7%. Moreover, the low cost of our colorimetric reagent was a highlight of this research. In addition, the colorimetric reagent was used for preparing fast test paper. The detection limit of test paper was 250 ppm which was lower enough to warn people and make sure they were healthy. With the help of our handmade paper, it was convenient for fishmongers or consumers to check out if the product contained peroxide or not. And our designed test paper had potential to substitute for commercial paper. Finally, it was in success to use simple materials and an easy method of hot-bath by water solvent to prepare the nano TiO₂ catalyst. And mass production was expected.

中文摘要

食安一直是當前重要課題。本研究為了偵測殘留的鹼性魚浮靈，利用檸檬酸鹽做為緩衝液，製作 $\text{Ti}^{4+}\text{-H}_2\text{O}_2$ 檢量線系統，除了可以用來快速定量殭屍蝦是否超標，實驗亦將其應用於鑑別本研究自製光觸媒分解魚浮靈的效能。

為了實際解決被檢驗出的殭屍蝦問題，實驗開發雙氧水共熱方法來製作二氧化鈦，以硫酸鈦作為水相鈦來源，並尋找最佳的檸檬酸添加比例來合成，實驗發現：在製程中添加檸檬酸有助於製作效能更好的光觸媒，分解水中的過氧化氫更加快速。實驗也進一步探討了過氧化氫的分解級數，實驗發現魚浮靈一旦殘留在水中，會存在較長一段時間。

實驗也測試了製作魚浮靈檢驗試紙的可行性，肉眼的偵測極限可及 250 ppm 左右。未來可望整合這些技術，為環境盡一份心意。

壹、前言

一、研究動機

這兩年的研究，實驗目標是從只能偵測試藥雙氧水到能夠實際用於偵測魚浮靈；另一方面，去年所開發出了雙氧水共熱法是使用檸檬酸鈦，因為今年全國四氯化鈦短缺，再尋找其他水溶性鈦來源的時候，找到硫酸鈦，希望將它與檸檬酸鈦製程做比較甚至取代前置作業麻煩的檸檬酸鈦。去年的檢量線並不完美，因此今年預期加入檢量溶液來標定，並且考慮基質效應，希望做出更合適的檢量線以及檢測液。市賽後經老師教導，要將其製作成試紙，與市售的試紙比較。

二、研究目的

1. 探討硫酸鈦的沉澱性質、吸收光譜
2. 製作過氧化氫檢量線(有無緩衝液、硫酸根干擾)
3. 探討開發雙氧水共熱法的參數
4. 探討過氧化氫共熱法製作光觸媒的可行性(硫酸鈦)
5. 探討加入檸檬酸對所合成二氧化鈦光催化活性的影響
6. 探討製作不同參數光觸媒球的合成與光催效能
7. 等重二氧化錳球為對照組探討本研究之自製光觸媒球分解魚浮靈效能
8. 探討自製光觸媒分解雙氧水的反應級數
9. 製作過氧化氫檢驗試紙並與市售的試紙比較價格、偵測極限
10. 尋找更便宜的比色試劑材料

三、文獻回顧

從參考第 18 屆科學獎(學長)、第 20 屆科學獎(第二作者本人)製作二氧化鈦球、並經 61 屆科展(第一作者本人)製作炭球、第 21 屆科學獎(第二作者本人)製作魚浮靈試紙、參考歷屆科展、國際科展有關於海藻酸鈣球製作、自製二氧化鈦等文獻。

貳、研究器材與藥品

一、藥品

名稱	學名	化學式	來源
檸檬酸	Citric acid	$C_6H_8O_7$	立統
氫氧化鈉	Sodium hydroxide	NaOH	立統
過氧化氫	Hydrogen peroxide	H_2O_2	立統
硫酸鈦	Titanium sulfate	$Ti(SO_4)_2$	立統
亞甲藍	Methylene blue	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	立統
結晶紫	Crystal violet	$C_{25}N_3H_{30}Cl$	立統
去離子水	Deion water	H_2O	立統
海藻酸鈉	Sodium alginate	$(C_6H_8O_6)_n$	立統
氯化鈣	Calcium chloride	$CaCl_2$	立統
乳酸鈣	Sodium lactate	$Ca(C_3H_5O_3)_2$	立統
魚浮靈	Sodium percarbonate	$Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$	立統
氯化鈉	Sodium chloride	NaCl	立統
過錳酸鉀	Potassium manganate	$KMnO_4$	立統

二、設備或器材

名稱	學名	名稱	學名
鍛燒爐	Calciner	分光光度計	Spectrophotometer
燒杯	Beaker	烘箱	Oven
漏斗	Funnel	洗滌瓶	Wash bottle
滴管	Drop	定量瓶	Graduated flask
濾紙	Filter paper	試管架	Tube holder
試管	Tube	酸鹼計	pH meter
磁石加熱攪拌器	Magnetic stirrer	超音波震盪器	Ultrasound oscillator
防風電子秤	Balance	濾網	Filter screen
量筒	Graduated cylinder	微量吸量管	Pipette
錐形瓶	Conical flask	分液漏斗	Separating funnel
離心機	Centrifugal	坩堝	Crucible
攪拌子	Stir bar	刮勺	Spatula

圖示					
說明	陶藝社高溫爐	分光光度計	三位數防風天平	酸鹼計	紫外光燈
圖示					
說明	烘箱	超音波震盪器	微量吸量管	離心機	攪拌器

參、研究過程與方法

一、研究方法與架構

本研究旨在建立偵測以及處理殭屍蝦的一系列實驗，包含觸媒材料的製作、檢量線的建立。實驗經由國外文獻發現水合鈦離子接觸到雙氧水會變色，我們將這個現象用來檢驗水中是否含有鈦離子存在，一開始我們是使用 H_2O_2 來偵測濾液是否仍有殘存鈦離子靈敏度很好。

由於鈦離子與 H_2O_2 會變色產生可見光吸收峰的特性，因此著手於尋找建立標準檢量線的方法。事實上以高中所學，若要偵測 H_2O_2 濃度並不困難，可以利用氧化還原滴定：雙氧水是一種氧化還原試劑：

1. 使用過錳酸鉀滴定法，是將其視為還原劑，由無色滴至紫色。
2. 使用間接碘滴定法，是將其視為氧化劑，由藍黑色滴至無色。

只是滴定法本身比較花時間(氧化還原反應速率較慢，雖然 30 內沒有變色，可能靜置後又褪色以致實驗數據產生負偏差)，而且操作上也有較大的人為誤差，除此之外，若待測液中有其他的氧化劑也會使滴定法產生正偏差，當然最重要的，就是滴定法真的是太麻煩了！因此若可以建立一套 SOP 將待測液與自製檢測液混合，只需要以適當波長偵測其吸收度就可以馬上利用經驗數學式計算出其濃度。

在配置檢測液的部分，由於研究所使用的自製檸檬酸鈦濃度常有異動，並不適合做為檢測液的原料，由衛福部提供的文獻提到可以使用試藥硫酸鈦，因此實驗做了硫酸鈦-過氧化氫的吸收光譜，發現沒有相對峰值，實驗經過許多努力才找到最大吸收波長為 410~420 nm 附近，結果與文獻符合，透過不斷調整檢測液的濃度與待測液的添加比例，可以成功製得合適的 H_2O_2 檢量線以及建立偵測微量 H_2O_2 的 SOP。

然而，這樣的 H_2O_2 檢量線並不適合直接量測殭屍蝦中的魚浮靈，魚浮靈的化學式包含碳酸鈉及過氧化氫，因為是鹼性的雙氧水溶液會使得過氧化鈦形成無色的物種型態，有鑑於文獻提到，鈦離子-過氧化氫的可見光吸收峰，會受到 pH 的影響，因此，實驗決定加入檸檬酸及其鹽類的溶液系統來使檢測液具有緩衝能力，實驗確認：緩衝液成分並不會對原 H_2O_2 檢量線造成太大影響，而 pH3 環境可以使檢量線更直且通過原點。實驗最後成功配製出滿足檢測魚浮靈需求(鹼性過氧化氫)的檢測液以及其過氧化鈦檢量線，可以用於直接檢測殭屍蝦的 H_2O_2 濃度。

本研究以實驗尋找過氧化氫檢測液最佳比例，接著將其製作成試紙，試紙與檢測液不同的地方在於它的偵測極限是用肉眼來判斷的，實驗發現，試紙用來偵測試藥級過氧化氫可以到 3 ppm，而魚浮靈只能到 6 ppm，由於魚浮靈的分解級數較高，很容易殘留，所以我們認為靈敏度已經足夠用於市面，加上製作價格低廉，有機會取代市面上的現有試紙。

除了能夠利用檢量線來抓殭屍蝦，實驗延續過去實驗經驗，改良雙氧水共熱法利用過氧化鈦來製作二氧化鈦光觸媒來分解魚浮靈。

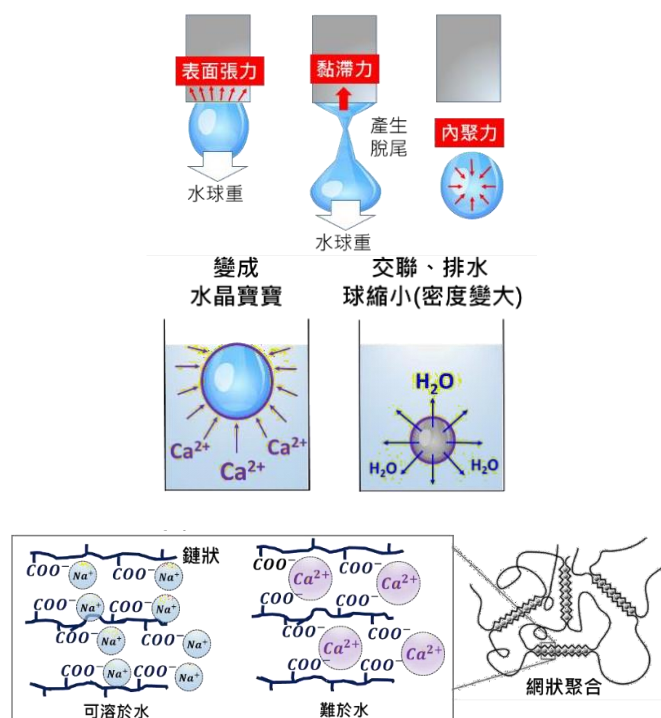
雙氧水共熱法所製成的光觸媒效能、經濟產量，可以透過調整合成法的參數，例如雙氧水/檸檬酸鈦的添加比、加熱時間等，最後找到較佳的合成條件。最後，實驗以二氧化錳球作為對照組，發現本研究以雙氧水共熱法所製成的二氧化鈦光觸媒球，此開發材料在處理殭屍蝦的工作上，相當具有發展潛力。由於研究期間遭遇全國四氯化鈦短缺，於是著手替換鈦來源，實驗開發以硫酸鈦與檸檬酸的搭配來製作良好光觸媒的 SOP。

過去合成光觸媒必須使用非水溶劑，那麼如果要合成大量的光觸媒就會伴隨著大量對環境不友善的溶劑產生，查詢到實際上大陸有檸檬酸鈦這樣的農藥產品，於是過去文獻自製檸檬酸鈦，並使用檸檬酸鈦的酒精溶液來合成光觸媒，優點是檸檬酸鈦可以溶於「水」，因此只需要使用水來進行實驗，**但我們認為檸檬酸鈦有一個缺點就是沒辦法在中性的水溶液中有效沉澱出鈦的化合物，必須使用鹼式沉澱法，而且必須要耗費大量的鹼(pH>10)**。實驗經由國外文獻發現水合鈦離子接觸到雙氧水會變色，我們將這個現象用來檢驗水中是否含有鈦離子存在，一開始我們是使用 H₂O₂ 來偵測濾液是否仍有殘存鈦離子靈敏度很好。在一次偶然的意外，發現檸檬酸鈦與雙氧水共熱後會產生黃色沉澱，實驗將這個黃色沉澱烘乾、經過煅燒後，發現也可以製作出具有光催活性的二氧化鈦粉體，但是必須調控雙氧水及加熱時間，才能使做出來的二氧化鈦越白、等重光催效果越好，利用雙氧水共熱的方法不需要額外添加大量的鹼，如果可以發展成熟，那麼就可以節省水相法來合成二氧化鈦的成本。

原理-微膠囊法(參考文獻)

海藻酸鈣的成球機制是利用分液漏斗控制漿料在管口先形成水球，水球的主要成分是水，水會帶著被海藻酸鈉分散的稠狀 TiO₂ 粉，在管口聚集成鈦漿水球，直到表面張力支撐不住水球重量而滴落，滴落的滯空期間呈水滴狀，落至水面可能是水滴狀(TiO₂ 漿黏度太高)、球狀，然後表面的海藻酸鈉會瞬間與水面的鈣離子產生交聯，原本具有水溶性的海藻酸鈉鏈狀聚合物，會變成不溶於水的網狀聚合物，化學反應為鈣離子與兩個鈉離子進行交換：**海藻酸鈉+Ca²⁺→海藻酸鈣(難溶水)+2Na⁺**

由於表面的海藻酸鈣薄膜具有良好的通透性，因此外部的鈣離子又會滲透進來，而鈉離子則會再滲透出去，最終水球中的海藻酸鹽質量會減輕，但是由於交聯後薄膜張力緣故，球體萎縮，大量的水被趕出水球，所以水球的總質量下降，體積變小，最終沉入乳酸鈣水溶液底部。※乳酸鈣可食用



原理-比爾定律(參考文獻)

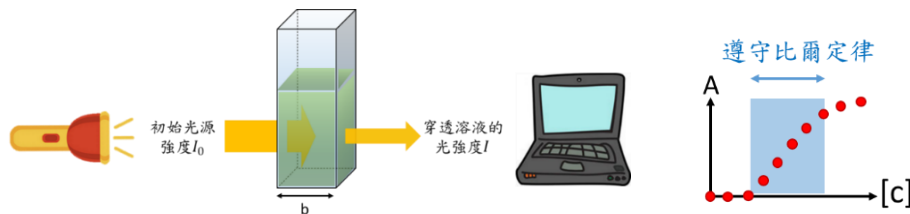
穿透率(transmittance)

$$T = I/I_0$$

經過數學轉換

$$\text{定義吸收度 } A = -\log T$$

例如 A=1 與 A=2 表示兩個不同濃度的溶液其吸光程度差 10 倍



吸收度(Absorbance)

公式 $A = \epsilon b [c]$ ：吸收度在特定濃度範圍與物質濃度成正比

ϵ 稱為吸光係數：與物質種類有關

b 稱為光徑：通常為 1 cm

[c] 是物質的濃度：單位通常為體積莫耳濃度 M

二、研究過程與步驟

實驗一、雙氧水共熱法(延續性改良)

(一) 步驟

步驟 1 秤取 1 g 硫酸鈦原液至燒杯後補蒸餾水至 100 g

步驟 2 滴入 7.5 M 檸檬酸溶液 1/0.8/0.6/0.4/0.2/0 mL

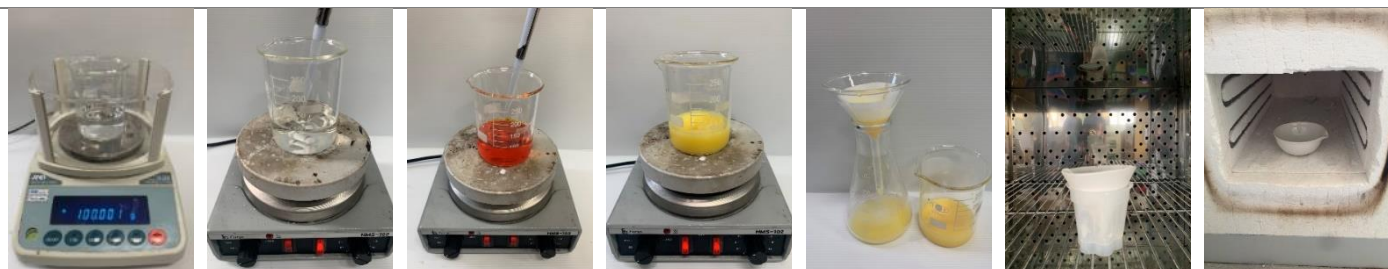
步驟 3 使用微量吸量管滴 35% 雙氧水 5/4/3/2/1/0 mL 入燒杯

步驟 4 利用磁石攪拌器攪拌並持續加熱四十分鐘

步驟 5 利用重力過濾得到濾餅並烘乾

步驟 6 將濾餅放入坩堝，使用高溫爐加熱 500°C 2 小時

(二) 圖例說明



步驟 1	步驟 2	步驟 3	步驟 4	步驟 5	步驟 5	步驟 6
秤取硫酸鈦及蒸餾水	滴入不同濃度檸檬酸溶液	滴入不同體積雙氧水	攪拌加熱四十分鐘	過濾取得濾餅	放入烘箱烘乾	加熱濾餅 500°C 2 小時

實驗二、光觸媒球的製作(延續性改良)

(一) 步驟

步驟 1 秤取海藻酸鈉(食品級)+ 二氧化鈦 (1% : 1~15%) 並將粉末攪拌均勻

步驟 2 加入蒸餾水利用磁石攪拌機攪拌到溶解

步驟 3 秤取乳酸鈣及蒸餾水配製乳酸鈣水溶液

步驟 4 將混和漿料倒入分液漏斗

步驟 5 將調配好的 5% 乳酸鈣水溶液放至分液漏斗底部

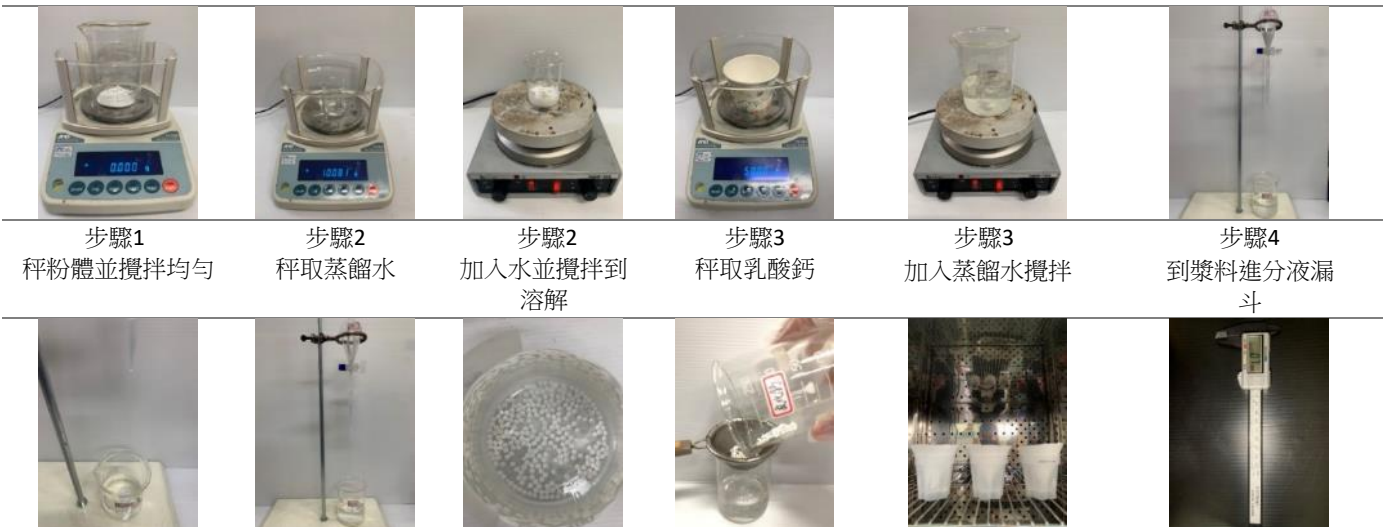
步驟 6 開啟分液漏斗開始製作光觸媒球

步驟 7 將滴入乳酸鈣水溶液的球取出

步驟 8 放入烘箱烘乾並得到成品

步驟 9 使用游標尺測量直徑

(二) 圖例說明



步驟 1	步驟 2	步驟 2	步驟 3	步驟 3	步驟 4	步驟 5	步驟 6	步驟 6	步驟 7	步驟 8	步驟 9
秤粉體並攪拌均勻	秤取蒸餾水	加入水並攪拌到溶解	秤取乳酸鈣	加入蒸餾水攪拌	到漿料進分液漏斗	放置乳酸鈣水溶液	開啟分液漏斗	滴入乳酸鈣溶液	將球倒出	放入烘箱烘乾	用游標尺量直徑

實驗三、草酸鈉標定過錳酸鉀

(一) 步驟

步驟 1 配製 0.05 M 之草酸鈉水溶液

步驟 2 將 0.05 mL (使用 pipette 吸取)草酸鈉加入適量水中並以硫酸酸化

步驟 3 加熱到 80°C

步驟 4 使用未知濃度 KMnO_4 開始滴定至當量點 (淺粉色)

步驟 5 計算 KMnO_4 的濃度 $M_1V_1n_1=M_2V_2n_2$ (當量數 n ，過錳酸根及過氧化氫分別為 $5e^-$ 、 $2e^-$)

實驗四、過錳酸鉀標定 0.5 M 雙氧水

(一) 步驟

步驟 1 配置 0.5 M 雙氧水

步驟 2 配置 0.005 M 過錳酸鉀水溶液並倒入滴定管中

步驟 3 將雙氧水酸化 (硫酸)

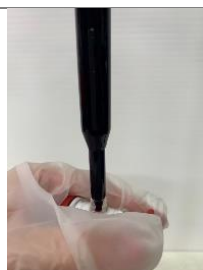
步驟 4 開始滴定至當量點 (淺粉色)

步驟 5 以所需體積換算莫爾數是否相符

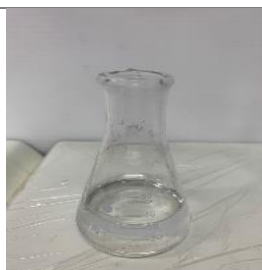
(二) 圖例說明



步驟1
配置雙氧水



步驟2
配置過錳酸鉀水溶液



步驟3
將雙氧水酸化



步驟4
開始滴定至當量點

實驗五、製作過氧化氫檢量線

(一) 步驟

步驟 1 調配 2 M 雙氧水，並使用蒸餾水連續往下稀釋 1/5，共六杯

步驟 2 在六杯小瓶子中各加入 5% 檢測液 (使用 pH3 檸檬酸緩衝液) 2 mL

步驟 3 取步驟一之雙氧水 20 mL 滴入小瓶子，並使用分光光度計檢測吸收度

步驟 4 調配 0.2 M 雙氧水，並連續往下稀釋 1/2，共六杯

步驟 5 在六杯小瓶子中各加入 5% 檢測液 (使用 pH3 檸檬酸緩衝液) 2 mL

步驟 6 取步驟四之雙氧水 20 mL 滴入小瓶子，並使用分光光度計檢測吸收度

(二) 圖例說明



步驟1
連續往下稀釋



步驟2
配製檢測液



步驟3
滴入雙氧水



步驟3
滴入分光槽後檢測



步驟1~3



步驟4~6

實驗六、移除硫酸鈦中的硫酸根

(一) 步驟

步驟 1 使用微量吸量管吸取 1 mL 硫酸鈦原液至燒杯中

步驟 2 秤取 0.36 g 硝酸鋇並加入裝有 9 mL 蒸餾水的燒杯中

步驟 3 置於磁石攪拌器上攪拌至完全溶解

步驟 4 將硝酸鋇水溶液倒入步驟一之燒杯中，並以磁石攪拌器攪拌

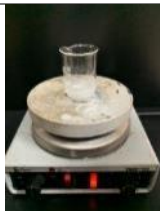
步驟 5 使用漏斗與濾紙過濾並蒐集濾液

步驟 6 取所需濾液體積至 pH3 檸檬酸緩衝液

(二) 圖例說明



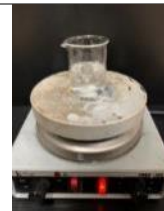
步驟1~3
配置硝酸鋇水溶液



步驟4
加入硫酸鈦



步驟5
過濾並蒐集濾液



步驟6
加入檸檬酸緩衝液

實驗七、分解亞甲藍的光催化標準流程(延續性改良)

(一) 步驟

步驟 1 以分光光度計尋找亞甲藍的最大吸收波長(以蒸餾水歸零)

步驟 2 以波長 664 nm 配製 1A 亞甲藍水溶液(蒸餾水)

步驟 3 秤取 0.002 克的產物，放入離心管中

步驟 4 使用微量吸量管吸取 2 mL 的 1A 溶液滴入裝有 0.002 g 粉末的離心管中

步驟 5 放入超音波震盪器震盪 7 分鐘

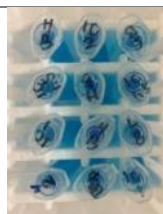
步驟 6 取出後放入離心機中離心

步驟 7 使用滴管吸取上層液滴入分光槽，以分光光度計測量吸收度

(二) 圖例說明



步驟 1、2
配製 1A 亞甲藍



步驟 2
裝入產物和亞甲藍



步驟 3
震盪與吸附



步驟 4
離心



步驟 5
取上層液測吸收度

實驗八、分解雙氧水的光催化標準流程

(一) 步驟

步驟 1 秤取光觸媒粉、光觸媒球、或二氧化錳球 0.006 g 至離心管中

步驟 2 加 0.4 M 雙氧水或魚浮靈 1.5 mL 至離心管

步驟 3 加 100 mL 1% 檢測液至離心管

步驟 4 震盪後光催 10 分鐘









步驟 5 將離心管放入離心機離心

步驟 6 使用微量吸量管取上層液至分光槽

步驟 7 使用分光光度計檢測吸收度

步驟 8 重複步驟-3 到步驟-6 五次，並以吸收度數據繪製分解時間軸

(二) 圖例說明

							
步驟 1 加入檢測物 0.006 g	步驟 2 加入待測液 1.5 mL	步驟 3 加入 100 mL 檢測液	步驟 4 超音波震盪	步驟 4 光催 10 分 鐘	步驟 5 放入離心機 離心	步驟 6 取出上層液	步驟 7 檢測分解率

實驗九、測量雙氧水分解的反應級數

(一) 步驟

步驟 1 秤取光觸媒粉、光觸媒球 0.006 g 至離心管中

步驟 2 加 0.4 M 或 0.2 M 雙氧水或魚浮靈 1.5 mL 至離心管

步驟 3 加 100 mL 1% 檢測液至離心管

步驟 4 震盪後光催 10 分鐘

步驟 5 將離心管放入離心機離心

步驟 6 使用微量吸量管取上層液至分光槽

步驟 7 使用分光光度計檢測吸收度

步驟 8 紀錄數據並繪製曲線圖

實驗十、調配過氧化氫檢測液

(一) 步驟

步驟 1 秤取 1 mL 硫酸鈦並補水至 125 mL

步驟 2 配置檸檬酸飽和水溶液

步驟 3 將檸檬酸飽和水溶液調至 pH 3 當作緩衝溶液

步驟 4 將硫酸鈦水溶液與檸檬酸緩衝溶液混合

實驗十一、製作過氧化氫試紙

(一) 步驟

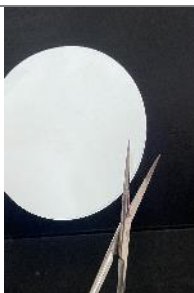
步驟 1 將濾紙裁剪成適合的大小

步驟 2 滴上配置好的檢測液(含緩衝液)

步驟 3 將試紙烘乾

步驟 4 得到成品

(二) 圖例說明



步驟 1

將濾紙裁剪成適合的
大小



步驟 2

滴上配置好的檢測液
(含緩衝液)



步驟 3

將試紙烘乾



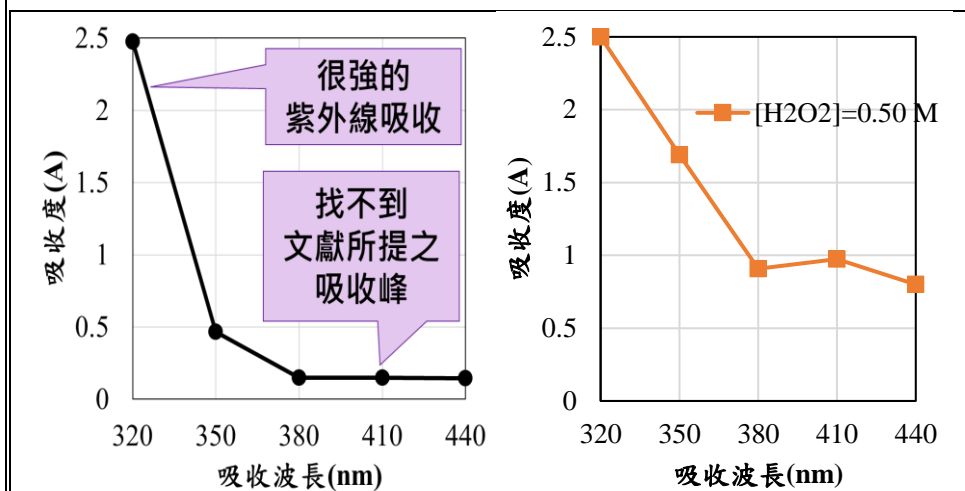
步驟 4

得到成品
(烘乾時不可鈦高溫)

肆、研究結果與討論

討論一、建立檢量線-尋找過氧化鈦離子最大吸收波長

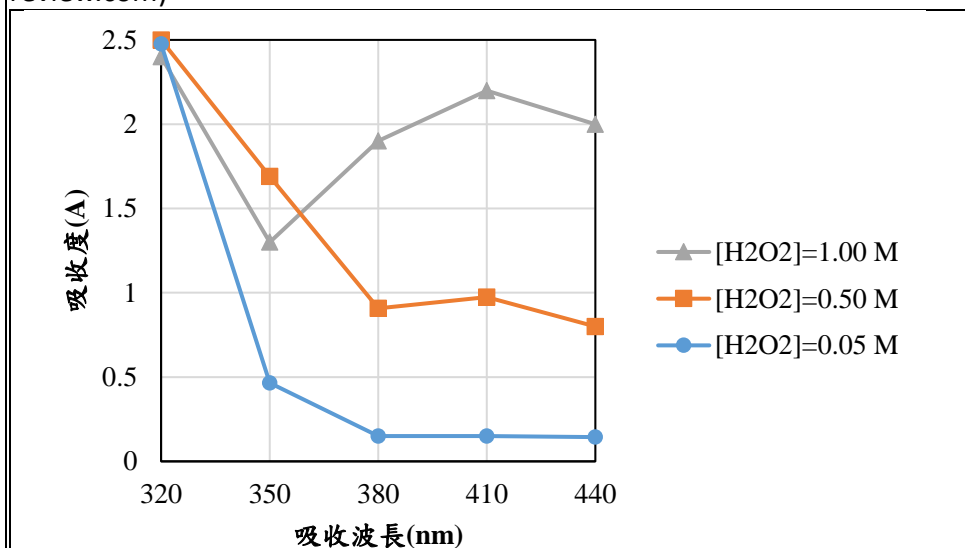
實驗為了建立檢量線，必須選擇適當的吸收波長來偵測四價鈦與過氧化氫所形成的橘色物質深淺來判斷水中過氧化氫濃度，如下圖，沒有觀察到有特別明顯的吸收峰。



【圖】低濃度硫酸鈦與雙氧水混合後的水溶液吸收光譜

實驗發現， $Ti(H_2O_2)_4^{4+}$ 過氧化鈦的訊號，在 320 nm 附近有很強的吸收，推測其具有紫外線區的吸收峰，但是選擇 320 nm 對製作檢量線毫無意義，因為分光光度計幾乎是呈現爆表的狀態。由於確信具有顏色的物質應該具有其它可見光的吸收，因此實驗改變過氧化氫濃度，發現 $[H_2O_2]$ 要到 0.5 M 以上時可見光吸收峰才會跑出來，大約在 410 nm，與文獻[1]所提的 415 nm 相符。

[1] 生物體內過氧化氫含量測定的不同方法 | 每日生物評論 (bio-review.com)



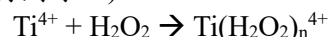
【圖】低濃度與雙氧水混合後的水溶液吸收光譜

故往後製作檢量線的波長都以 410 nm 為主。

實驗筆記：

事實上，實驗發現若四價鈦與不同濃度雙氧水混合時的吸收光譜會發生些許的變化，例如四價鈦若與雙氧水原液混合時，原 320 nm 紫外線吸收會消失，也就是吸收光譜的左側訊號會消失，這點我們並不知道是什麼原因導致的。

混合後即使濃度再調稀，原先的 320 nm 也不會再出現，由這點，實驗推測當雙氧水濃度夠高的情況下，平衡會趨於完全反應(勒沙特列原理)，



由於在真實檢驗雙氧水濃度的情況下，不可能有這麼高濃度雙氧水的情況，因此，實驗數據只放較稀雙氧水與四價鈦混合的情況。

實驗筆記：

事實上，吸收峰呈現較寬的情況，也就是 380~440 nm 其實都適合用來偵測過氧化鈦存在。

但是 380 nm 以下的部分會受到 320 nm 吸收峰的干擾，不適合作為檢量線的吸收波長。

吸收光譜的吸收峰呈現較寬的情況是一件好事，表示製作的檢量線在較低濃度時，仍可以吸收較大範圍波長的光線，顏色會比較深，能偵測到更低濃度的雙氧水。

討論二、製作過氧化氫檢量線

偵測水中 H_2O_2 並非是一件難事，根據高中所學，只要利用(1)間接碘滴定法(將 H_2O_2 當作氧化劑)，或是(2)過錳酸鉀滴定法(將 H_2O_2 當作還原劑)就能得到水中過氧化氫的濃度。但事實上，在真實情境中還必須考慮到其他事情：

1. 考慮基質效應，水中除了 H_2O_2 外還存在其他的氧化劑或是還原劑可能影響滴定結果偏差
2. 使用滴定法來測量未知液濃度的方式，實在不如檢量線快速(只要直接測吸收度代方程式即可，不需要額外配製大蘇打或是過錳酸鉀水溶液)

為了製作準確的 H_2O_2 檢量線，實驗利用草酸標定過後的過錳酸鉀來確定雙氧水的準確濃度，

實驗發現市售雙氧水在密封下、且 $\text{pH}=2$ 環境能夠維持其中過氧化氫的濃度，一旦開封暴露於空氣或被稀釋過後，水中的 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 會隨時間下降，如右圖，從這邊可知道：實驗的檢量線必須在 10 分鐘內完成。

實驗為了製作本研究之過氧化氫檢量線，將分成三個部分來討論檢測液的配製參數。

- (一) 探討硫酸根多寡對檢量線的影響
- (二) 緩衝液 pH 對實驗數據的影響
- (三) 檢測液配製的材料經濟考量

(一) 探討硫酸根多寡對檢量線的影響

首先實驗為了固定檢測液中四價鈦的量，因此不能夠使用本研究合成時所使用的檸檬酸鈦溶液，這是因為其中溶劑酒精的揮發問題。實驗選擇使用試藥硫酸鈦來進行實驗，由於只能買到 24%硫酸鈦水溶液，而且經由實驗確認藥品中除了硫酸鈦之外，還需要大量硫酸來維持四價鈦在較低的 pH 而不水解，所以若使用這個藥品的話，必須確認硫酸根的變動不會對檢量線造成影響(可能每次買來的硫酸鈦濃度固定但硫酸濃度不固定)。

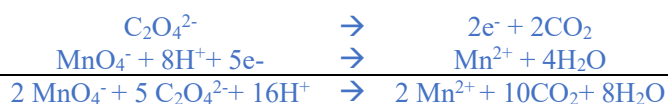
結論(一)

實驗通過不斷的測試，確定：檢測液中硫酸根多寡不會影響實驗。

實驗是利用了硝酸鋇來移除硫酸根，並做出了：有無移除硫酸根的檢量線，發現去除硫酸根的檢量線與沒有去除硫酸根的檢量線是幾乎重合的，由此可知：有無去除硫酸根對實驗結果並沒有太大的影響。

【表】使用 80°C 草酸鹽標定本實驗部分之過錳酸鉀

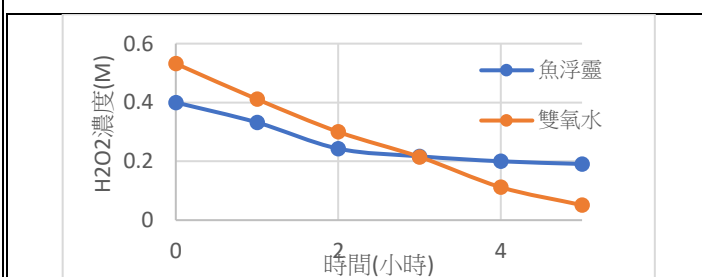
	0.05 M 草酸鹽	? M 過錳酸鉀
第一次	0.5 mL	1.9 mL
第二次	0.5 mL	2.1 mL
第三次	0.5 mL	2.0 mL
	標定之過錳酸鉀濃度為 0.005 M	



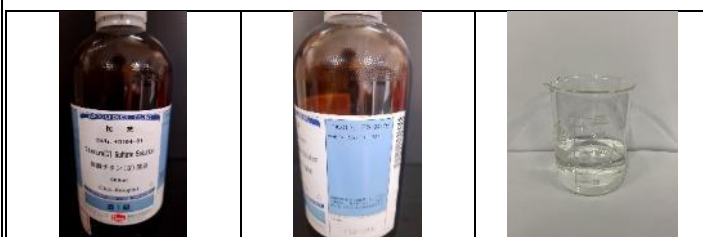
※草酸鈉是二級標準品



【圖】以過錳酸鉀滴定雙氧水(變色終點為紫色)



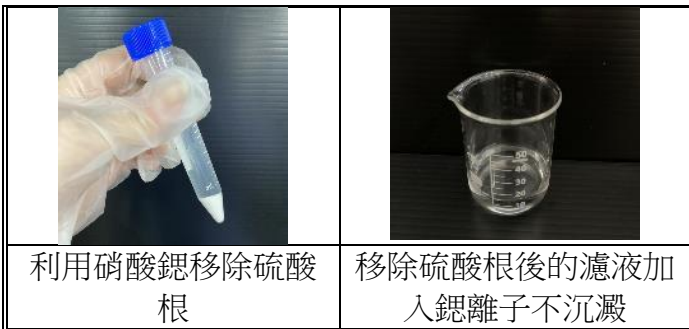
【圖】雙氧水或魚浮靈濃度隨時間遞減情況



【圖】市售 24% 硫酸鈦

【表】不同成分檢測液與過氧化氫反應之吸收度

校正後 $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{M}$	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6
無移除 SO_4^{2-}	0.084	0.284	0.462	0.758	1.500	2.600
有移除 SO_4^{2-}	0.114	0.236	0.432	0.802	1.502	2.728



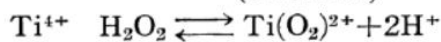
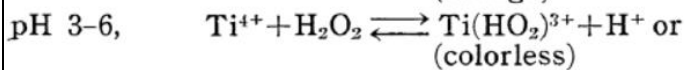
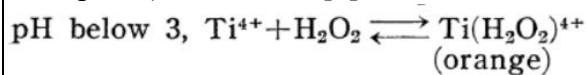
利用硝酸鋇移除硫酸根

移除硫酸根後的濾液加入鋇離子不沉澱

在實驗操作上，雖然硫酸鋇的 K_{sp} 比較小，沉澱趨勢較大，應該選硝酸鋇，但硝酸鋇的溶解度很差，在少量的硫酸鈦水溶液中即使加入飽和的硝酸鋇也無法一次將所有硫酸根移除，因此實驗選擇加入硝酸鋇是因為它的溶解度很大，可一次就移除所有水中大部分硫酸根。

(二) 緩衝液 pH 對實驗數據的影響

由於檢量線的目的是為了用來檢驗魚浮靈，但是只有使用硫酸鈦作為檢測液，是無法偵測魚浮靈中的 $[H_2O_2]$ ，這是因為魚浮靈的鹼性很強(0.1 M 可達 $pH > 9$)，根據文獻[2]：



[2]

Motoshichi MORI, Muraji SHIBATA, Eishin KYUNO and Syu ITO, Reaction of Hydrogen Peroxide with Titanium (IV) at Different pH Values, Bulletin of the Chemical Society of Japan 29(8), 904-907, 1956.

因此，實驗必須控制過氧化氫與四價鈦的環境，才能使其正常顯色，作為本研究可見光檢量線的依據。實驗所選擇的緩衝液是檸檬酸/檸檬酸鈉的共軛酸鹼對，這是因為檸檬酸的 K_{a1} 較接近 10^{-2} 。公式 $pH = pK_a + \log\left(\frac{[C_5H_7O_5COO^-]}{[C_6H_8O_7]}\right)$

緩衝液除了必須添加，可以從圖可見，加了緩衝液難免會影響一點顏色，事實上也會使檢量線產生小幅度的波動，實驗希望可以挑選出一條更接近比耳定律、且適用範圍更廣的檢量線。

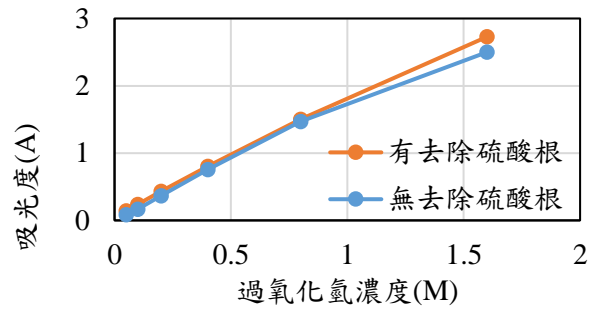
結論(二)

實驗通過不斷的測試，確定：緩衝液 $pH=3$ 最佳。

從圖可以看到 $pH=1、2$ 都在過氧化氫濃度 $> 0.5 M$ 時已經偏離直線，以下是 $pH=3、4$ 的檢量線：

pH3	$y = 1.4035x + 0.055$	$R^2=0.9945$
pH4	$y = 1.1814x + 0.0019$	$R^2=0.9997$

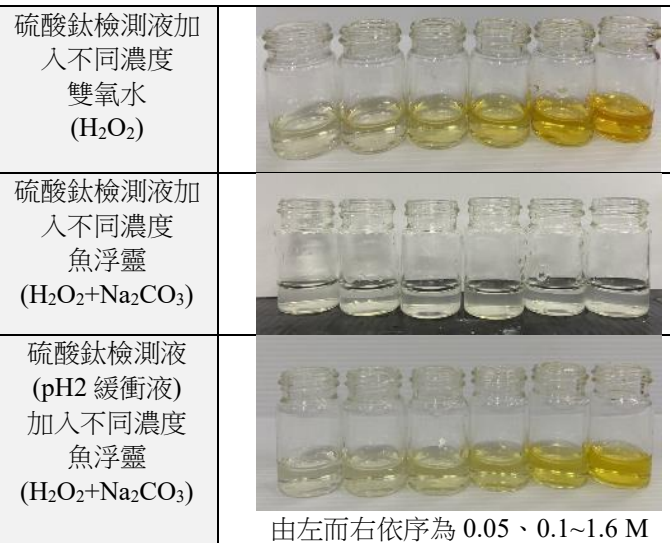
站在定量化學的角度，要選一條的話，會選擇一



【圖】有無移除硫酸根對過氧化氫檢量線的影響

【表】硝酸鋇與硝酸鈦的溶解平衡數據

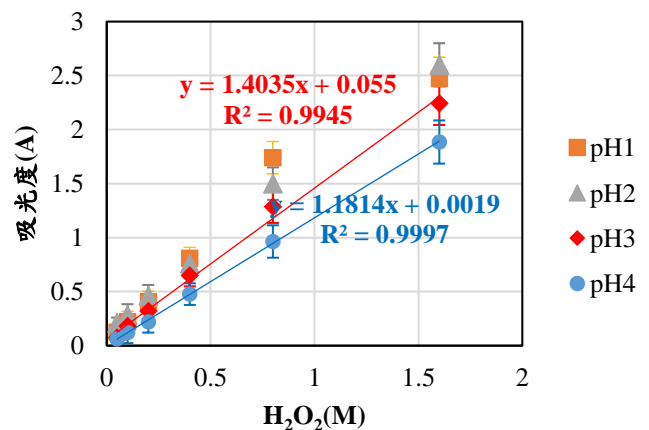
	20°C溶解度 (M)	100°C溶解度 (M)	其硫酸鹽的溶度積 K_{sp}
硝酸鋇	0.28	0.97	2.8×10^{-7}
硝酸鈦	0.04	0.13	1.5×10^{-9}



【圖】檢量線之溶液外觀顏色

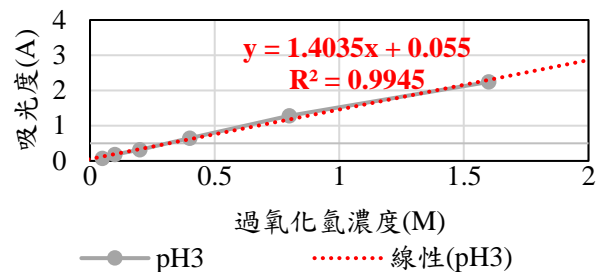
【表】不同 pH 檢測液與過氧化氫反應之吸收度

校正後 $[H_2O_2]/M$	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6
pH1	0.125	0.219	0.405	0.81	1.74	2.471
pH2	0.21	0.284	0.462	0.758	1.5	2.6
pH3	0.073	0.181	0.319	0.649	1.286	2.243
pH4	0.063	0.123	0.221	0.477	0.964	1.885



【圖】不同 pH 緩衝液之檢量線

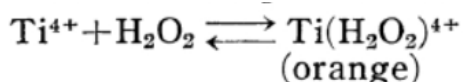
條斜率更大的、y 截距更小的。斜率更大意味著靈敏度更高，低濃度時吸收度較大；y 截距更小意味著低濃度時吸收度會通過原點，表示此檢量線適用於低濃度。由於 y 截距都相當小，因此本研究會首選 pH3 的緩衝液來配製檢測液製作檢量線。



【圖】 本研究所選用的檢量線

(三) 檢測液配製的材料經濟考量

在決定檢測液中該使用多少四價鈦的實驗劑量部分，首先，由於檢測液中的過氧化氫莫耳數很少，所以四價鈦肯定是過量試劑，所以照理來說，橘色產物的量應該是直接由限量的過氧化氫莫耳數決定，但考慮到文獻[2]所提：過氧化氫與四價鈦結合成橘色產物的方程式是一個可逆反應，也就是若要使平衡趨於向右完全反應的話，四價鈦的濃度應越高越好，故實驗先以硫酸鈦原液 1/10 倍作為對照組來實驗。



我們是利用硫酸鈦原液的十分之一倍和二十分之一倍做比較，發現兩者差異不大(幾乎完全重合)，由此可知，硫酸鈦為過量試劑，且在稀釋成 1/20 倍之內，四價鈦的濃度都足夠使此平衡趨於向右完全反應。

考量到了成本，為了降低每次檢測的花費，我們嘗試減少硫酸鈦的使用量，利用了原液的一百分之一濃度來使用，發現三者檢量線皆重合。在這之後我們嘗試了其他不同的濃度，分別為千分之一、五百分之一、兩百五十分之一和百分之一，在做千分之一時，發現千分之一的檢測液在調配時會因硫酸鈦水解沉澱的特性而產生混濁，而五百分之一也有類似的情形，所以我們最後選擇了不會產生混濁且濃度較低的兩百五十分之一當作往後實驗的檢測液。

結論(三)

實驗通過不斷的測試，確定：檢測液中可以使用 1/250 稀釋倍率的硫酸鈦作為四價鈦的來源，並得以降低每次檢測的成本。

(四) 討論檢量線的偵測極限

【表】

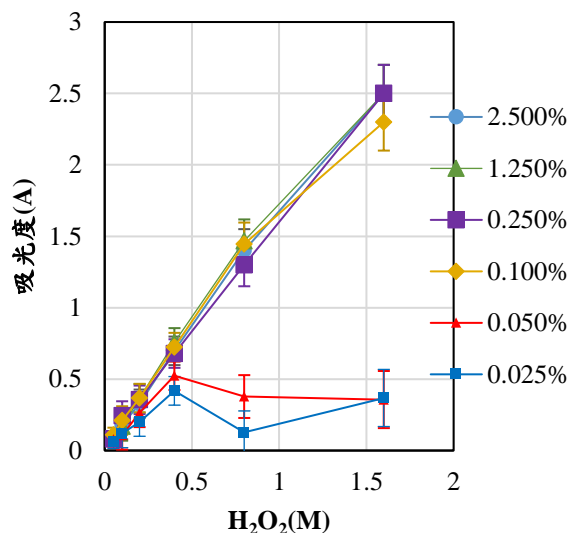
校正後 [H ₂ O ₂]/M	0.0125	0.025	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6
1/250	-0.013	-0.05	0.11	0.21	0.367	0.724	1.446	2.3

如表在 0.025 M 以下不遵守比爾定律

由此可知，本實驗所做出的檢量線偵測極限為 0.05 M。

【表】 不同[Ti⁴⁺]檢測液與過氧化氫反應之吸收度

校正後 [H ₂ O ₂]/M	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6
1/10	0.079	0.179	0.327	0.698	1.4	2.5
1/20	0.084	0.169	0.366	0.757	1.468	2.5
1/100	0.081	0.245	0.355	0.679	1.3	2.5
1/250	0.11	0.21	0.367	0.724	1.446	2.3
1/500	0.079	0.107	0.264	0.524	0.378	0.357
1/1000	0.065	0.12	0.2	0.418	0.127	0.368



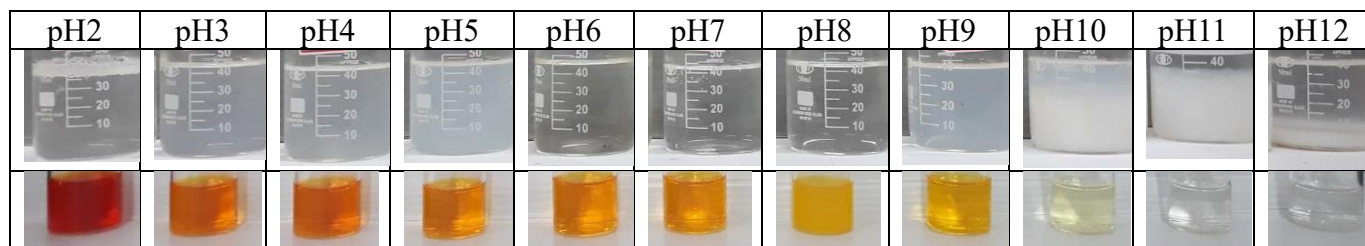
【圖】 不同稀釋倍率之硫酸鈦作為檢測液之過氧化氫檢量線



【圖】 千分之一倍稀釋的硫酸鈦檢測液產生混濁

討論三、探討以雙氧水共熱法製作光觸媒(延續去年投稿旺宏 SA20 研究)

由於鹼式沉澱法會製造許多廢液，且製作二氧化鈦的方法太麻煩，因此實驗決定測試過氧化鈦水解製作光物梅的可行性。使用雙氧水共熱法的靈感來自於仿作過去文獻時的意外收穫。



【圖】檸檬酸鈦水溶液經過不同 pH 的沉澱後的「濾液」加入雙氧水(參考過去文獻)

原本在檸檬酸鈦水溶液中加入雙氧水而變色是為了鑑定鈦離子的存在，如右圖，後來因為放置了好幾個星期都沒有倒掉，在一次意外中發現底部有出現沉澱，我們很好奇底部的沉澱物是什麼？想來想去，就只有可能是氫氧化鈦，因此為了縮短其沉澱所需的時間，實驗對檸檬酸鈦與雙氧水的混合水溶液加熱，發現溶液會逐漸變色，從紅色開始變黃，並且底部出現黃色沉澱！於是我們就拿去進行 500°C 的煅燒，發現黃色沉澱物會變成白色粉體，將其分散在亞藍液中並照射太陽光確實會使溶液褪色，證明其成分含有二氧化鈦。



【圖】檸檬酸鈦水溶液

【圖】檸檬酸鈦 + 雙氧水

【圖】共熱後

【圖】黃色沉澱物

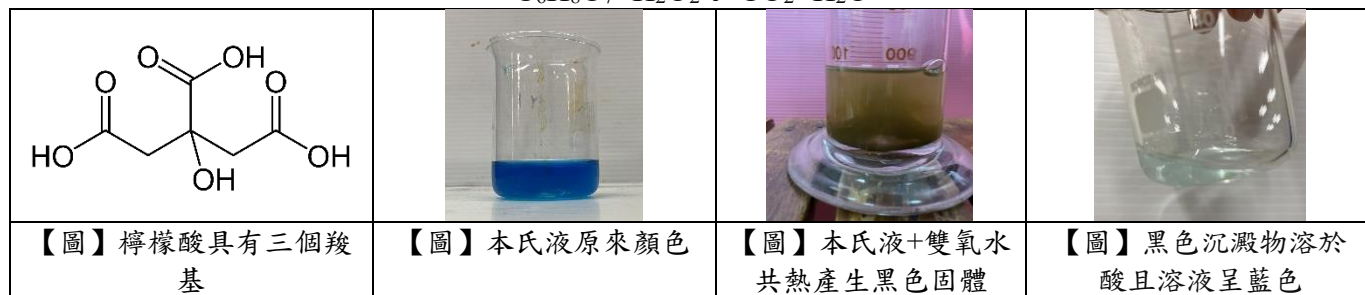
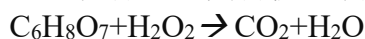
【圖】煅燒後的白色粉

【圖】分解亞甲藍

將沉澱過濾後得到的原本以為會是氫氧化鈦，白色，但是得到的是黃色的沉澱，因此實驗猜測氫氧化鈦的表面可能含有過氧化鈦，因此呈黃色。

可是為什麼這樣操作可以產生氫氧化鈦呢？實驗猜想了一個機制：如果檸檬酸可以保護鈦離子，那麼如果緩慢地破壞檸檬酸是否有機會使鈦離子水解而產生氫氧化鈦沉澱物呢？

為了證明這個猜想機制，實驗想起本氏液的設計，本氏液是透過「檸檬酸」保護「銅離子」在鹼性環境中不水解；而本研究中，檸檬酸鈦作為水相鈦源的設計也是如此，「檸檬酸」能在適當的 pH 下保護「鈦離子」不被水解。雙氧水作為氧化劑可以在高溫下分解檸檬酸，我們在本氏液中加入雙氧水並加熱，發現本氏液會沉澱出黑色，黑色的固體溶於酸變成藍色，證明是氧化銅，氧化銅(氫氧化銅遇 pH=10 以上)的出現，證明檸檬酸確實會被雙氧水在高溫中破壞。

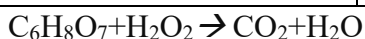


【圖】檸檬酸具有三個羧基

【圖】本氏液原來顏色

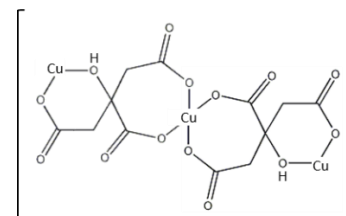
【圖】本氏液+雙氧水共熱產生黑色固體

【圖】黑色沉澱物溶於酸且溶液呈藍色



Oxidation and Decarboxylation of Citrate in the Presence of Ferrous Iron / F. H. GRAU & W. J. HALLIDAY / Nature 179, pages 733-734 (1957)

※根據上述文獻，判斷檸檬酸被氧化應該會產生 CO₂ 當銅離子失去檸檬酸根的整合後就會與本氏液中的鹼性環境作用，生呈黑色氧化銅沉澱。Cu²⁺ + 2OH⁻ → CuO ↓ + H₂O



發現檸檬酸鈦與雙氧水共熱來製造氫氧化鈦的方法可行後，接著就要探討幾個方向：

- (1) 找到最佳比例
- (2) 找到最佳加熱時間
- (3) 雙氧水共熱法製作二氧化鈦的光催效能是否較鹼式沉澱法佳呢？

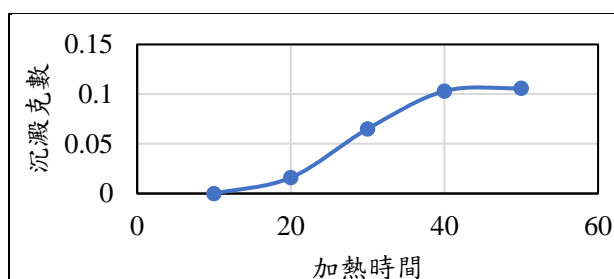
一、找到最佳雙氧水/檸檬酸鈦比例

為了找到雙氧水的適當消耗量，實驗固定 1 g 檸檬酸鈦，加入不同體積的 35% 雙氧水，觀察結果：以強鹼檢驗濾液，發現濾液在 11 滴以上為沉澱物大為下降，而濾餅則是要 10 滴以上才會呈現粉狀，由於檸檬酸的固體是晶體，所以當沉澱物變成粉狀的意義是：水中大多數的檸檬酸都被雙氧水破壞了，實驗將沉澱物加熱 500°C 趕走表面殘餘的「過氧離子」並使 $Ti(OH)_4$ 脫水後，後轉變成 TiO_2 粉體。

雙氧水	6 滴	7 滴	8 滴	9 滴	10 滴	11 滴	12 滴
反應顏色							
濾液+鹼							
沉澱物烘乾顏色							
	結晶	結晶	結晶	結晶	粉體	粉體	粉體
加熱後的顏色							
	灰塊	灰塊	灰塊	灰塊	灰塊	白色	白色

二、找到最佳雙氧水與檸檬酸鈦共熱時間

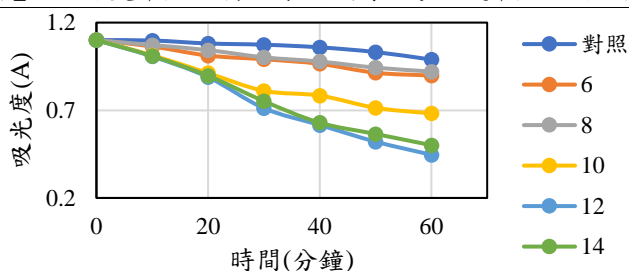
加熱的目的是為了使反應加快進行，但是加熱時間太久可能會浪費能源。



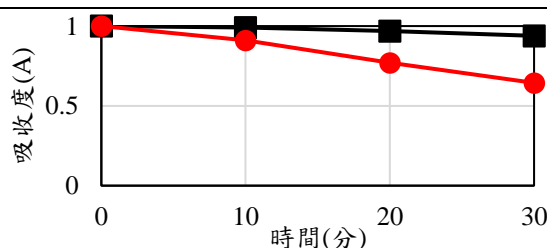
【圖】不同雙氧水共熱時間所製成的氫氧化鈦產量



實驗發現，隨著加熱時間增加，得到的固體會越來越多，而且濾液顏色也越來越淡。



【圖】在不同比例雙氧水/檸檬酸鈦共熱法製成之二氧化鈦光觸媒的光催效能(0.002 g/1.5 mL 亞甲藍，紫外光燈)
















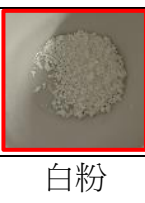

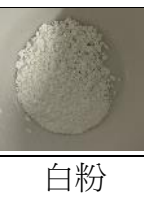
【圖】本研究開發之三種水相合成法製得二氧化鈦光觸媒效能鹼式沉澱法(黑色)、雙氧水共熱法(紅色)(0.002 g/1.5 mL 亞甲藍，紫外光燈)

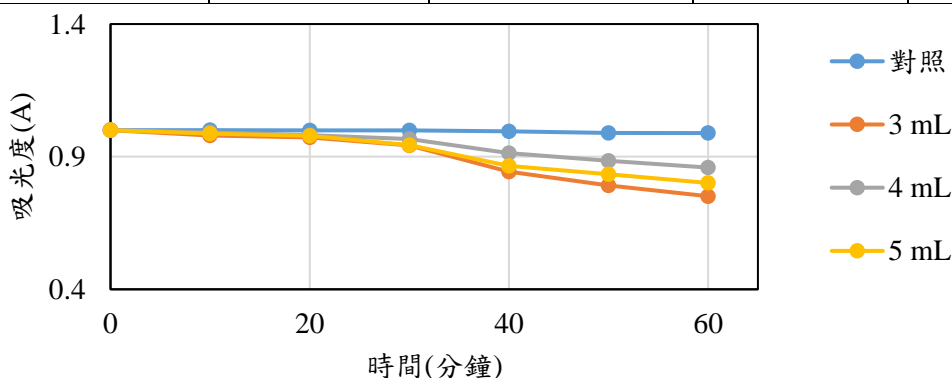
討論四、探討以硫酸鈦作為鈦源進行雙氧水共熱法

選擇改變不同鈦源進行研究的動機：

1. 從去年到今年因為疫情緣故， TiCl_4 全國短缺(買不到)，我們有寄信給網路負責四氯化鈦通路的公司，他來信告訴我們目前只能從日本進口，我們與老師只好打消念頭，沒辦法獲得製作檸檬酸鈦繼續研究其他實驗變因，因此便思考是否有其他的水相鈦來源可以進行替代。
2. 在第 20 屆旺宏科學獎的報告書 SA20-193 有提到，檸檬酸作為保護基的存在，是雙氧水共熱法製作二氧化鈦光觸媒的優勢。為了探討檸檬酸鈦作為反應物的優勢性，實驗想研究「檸檬酸」在雙氧水共熱法中是不是一個獨特的存在，以及其對我們實驗的影響，於是我們找到了可以溶於水並且可以買得到的「硫酸鈦」來作為沒有檸檬酸存在的水相鈦源，並參考之前以檸檬酸鈦經由雙氧水共熱方法的經驗參數，我們順利地利用雙氧水共熱法做出硫酸鈦所製成的光觸媒。

參考 SA20-193 當時建立的雙氧水共熱法，延續將檸檬酸鈦替換成硫酸鈦進行實驗：

雙氧水(35%)	1 mL	2 mL	3 mL	4 mL	5 mL
反應顏色					
濾液+鹼					
沉澱物烘乾顏色	當雙氧水添加體積少於 3 mL 進行雙氧水共熱時，持續加熱攪拌溶液仍呈紅色，無法像雙氧水 3 mL 以上時溶液由紅轉黃且產生沉澱物。因此將溶液過濾時，無法取得濾餅，且濾液加鹼有沉澱物。				
加熱後的顏色					
轉換率 光觸媒/黃粉	0%	0%	75%	74%	76%

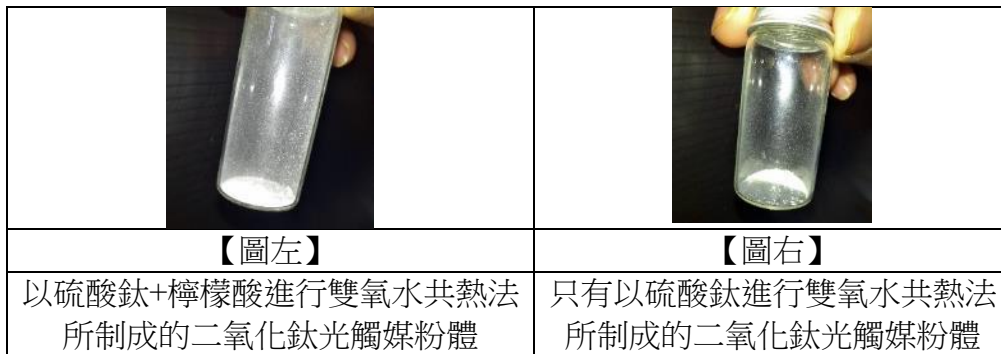


【圖】在不同比例雙氧水/硫酸鈦共熱法製成之二氧化鈦光觸媒的光催化效能(0.002 g/1.5 mL 亞甲藍，紫外光燈)

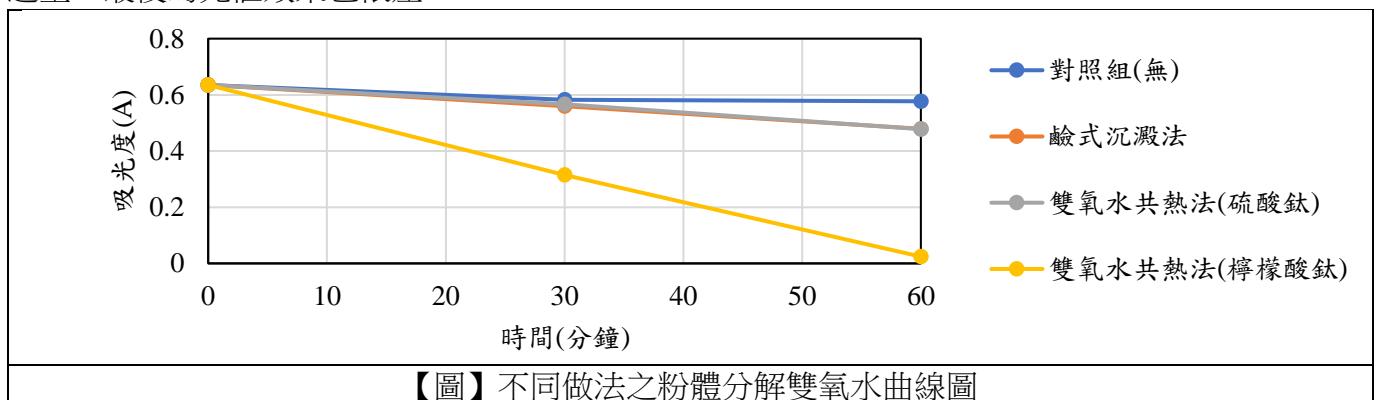
實驗發現

1. 硫酸鈦也可以成功利用雙氧水共熱法得到二氧化鈦光觸媒
2. 硫酸鈦與雙氧水混合後發生水解的速率較快
3. 當雙氧水添加量過高時（如同添加 5 mL 雙氧水時）分解能力變差，推測是因為沉澱速度太快導致顆粒較大，此結果與檸檬酸鈦的雙氧水共熱法相符

我們聯想到實驗使用的檸檬酸鈦當中有檸檬酸的成分，主要是可以保護鈦離子，先跟雙氧水反應，鈦離子再跟氫氧根離子結合，因為有檸檬酸的保護，降低四價鈦水解反應速率，可以得到顆粒較小的二氧化鈦，使得光觸媒的特性得以提升，所以我們在想，如果改成使用硫酸鈦加入檸檬酸進行雙氧水共熱法時，會不會有類似的效果，提升光觸媒的能力。



如圖(左)可以看見，硫酸鈦有添加檸檬酸所作成的光觸媒粉體較黏，老師說這是奈米材料的特性，因為容易帶有電荷，很容易附著在邊壁上；反之圖(右)是只有使用硫酸鈦來合成，幾乎無法附著在邊壁，最後的光催效果也很差。



討論五、二氧化鈦錠球之製作(延續)

為了便於回收重複使用，實驗嘗試將二氧化鈦粉體作成光觸媒錠，實驗參考過去研究、並且重複實驗尋找最佳參數，在過去文獻中，並沒有討論如何控制球錠的大小。經過研究實驗發現：

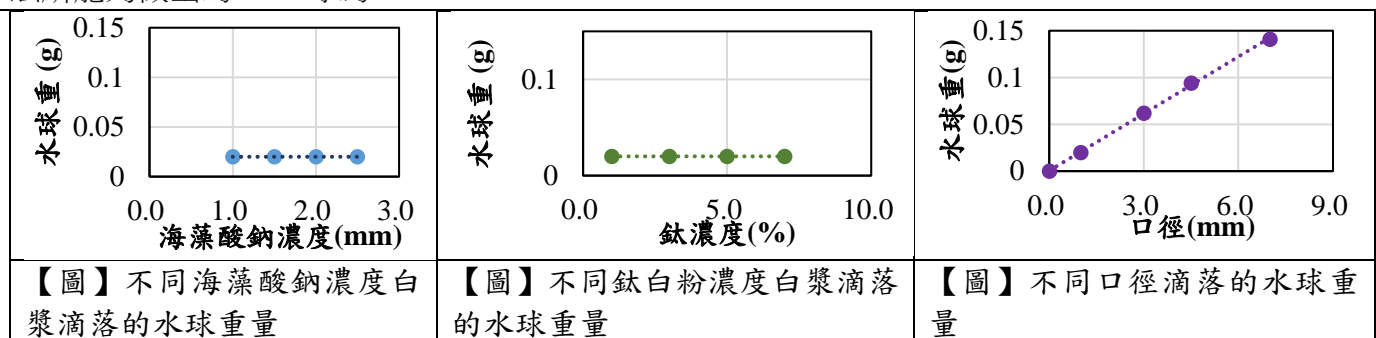
- (1) 海藻酸鈉/乳酸鈣確實可以幫助二氧化鈦粉體成錠，我們測試了1~2%海藻酸鈉水溶液(超過2%則太黏稠，不易流動)、5%則可以使水球先浮起，待交聯後沉下可收集球。
- (2) 實驗使用微量吸管的吸嘴來作為開口，改變不同管口大小
- (3) 實驗固定海藻酸鈉水溶液的比例，改變粉體分散濃度，觀察結果，發現當作吸嘴的管口太小，即使粉體分散濃度高，做成的球錠尺寸仍然很小，只有當管口與粉體分散濃度同時提高，才能做出較大尺寸的球。
- (4) 實驗將控制得到的不同大小光觸媒球錠作等重催化亞甲藍分解實驗，發現：等重光催效率最佳之 TiO₂ 球合成比為 1%海藻酸鈉+5% 二氧化鈦粉



使用游標尺量直徑

從物理的觀點，我們得知，水球脫離滴管，並滴落至乳酸鈣水溶液接觸的瞬間，水球就會被定型，水球內部的鈦白粉就會被海藻酸鈣鎖住，因此水球內部鈦白粉的量越多，待水分蒸乾後剩下的鈦白粉集結成的球就會越大，因此，鈦白粉的分散濃度越低，就能夠做出越小的 TiO_2 球，經過實驗測試，本實驗部分做出最小的球徑是 0.60 mm (使用 1% 自製鈦白粉)。

實驗發現，提高鈦白粉分散濃度可以使球變大，但是會有一個上限。這樣做出的 TiO_2 球會有一個球徑限制是 1.6 mm (15% 極限鈦白粉濃度)，於是實驗也探討了不同滴管口徑所能夠製作出 TiO_2 球的上下限，實驗發現，雖然口徑的影響大於鈦白粉濃度，雖然如此，口徑必須與鈦白粉的分散濃度相配合，這是因為口徑大到一定程度，白漿不會注滿整個口徑，而是從側壁滴下的話， TiO_2 球的球徑無法獲得提升。實驗發現鈦白粉濃度與口徑能互相配合的極限下，使用 7 mm 口徑一般重力法所能夠做出的 TiO_2 球為 3 mm。



【圖】不同海藻酸鈉濃度白漿滴落的水球重量

【圖】不同鈦白粉濃度白漿滴落的水球重量

【圖】不同口徑滴落的水球重量

(參考結果自去年的作品：61 屆科展-合成生物炭吸附光解膠囊)

表面張力×管口圓周長($2\pi r$)=水球最大重量

口徑決定了水球重，水球重也決定了水球中的 TiO_2 粉量上限，是主要控制 TiO_2 球大小的因素。並且口徑與水球重大致成正比(符合物理定律)。因此

- 1、不管如何改變實驗參數，只要 TiO_2 球是以注滿管口的方式滴落，則 TiO_2 球的大小可以利用表面張力關係式及本實驗部分結果進行預測。
- 2、口徑太大的缺點是，滴落時有較明顯的牽絲斷裂，落下產生其他小尺寸水球。

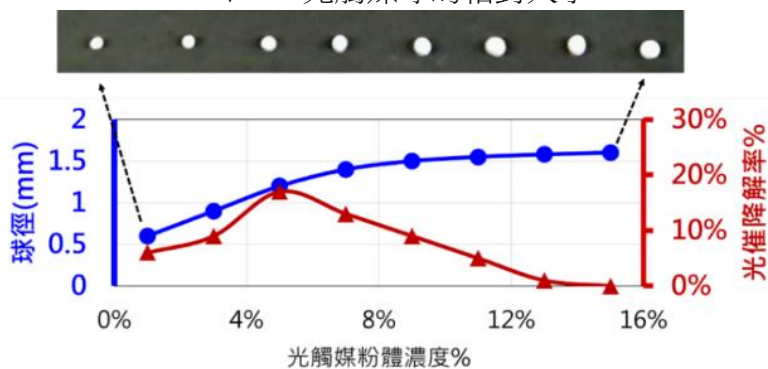
【表】改變光觸媒漿料濃度對光觸媒球的影響

口徑(mm)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
海藻酸鈉濃度	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
TiO_2 粉分散濃度	1%	3%	5%	7%	9%	11%	13%	15%	
TiO_2 球大小	0.60 mm	0.90 mm	1.20 mm	1.40 mm	1.50 mm	1.55 mm	1.58 mm	1.6 mm	
TiO_2 球重量	0.0006	0.0011 g	0.0015 g	0.0018 g	0.0020 g	0.0023 g	0.0025 g	0.0026 g	
等重光催效率(150分)	6%	9%	17%	13%	9%	5%	-	-	

鈦白粉的分散濃度越高，則鈦白粉相對於海藻酸鈉的重量比提升，也就是在等重水球中分配到的鈦白粉量較多(海藻酸鈉越少)，當水分烘乾後會形成較大的 TiO_2 球。

鈦白粉分散濃度是控制 TiO_2 球大小的次要因子。而且在海藻酸鈉濃度固定的情況下，鈦白粉分散濃度也控制了成球的 TiO_2 比例，因此，以光催功能來說，海藻酸鈣比例越低越好，鈦白粉比例就要提高，但鈦白粉比例提高，球就會變大，而大球的等重光催效率就會變差，實驗藉此找到了黃金交叉 (等重光催效率最佳)。

▼P25 光觸媒球的相對大小



【圖】固定管徑、海藻酸鈉濃度 1%，改變不同自製粉體分散濃度 1%~15% 的二氧化鈦球的球徑，以及 0.026 g 球/1.5 mL 亞甲藍進行紫外線照射 150 分鐘結果

討論六、使用檢量線監控魚浮靈催化分解時的反應級數

如右圖是魚浮靈水溶液或市售雙氧水接觸空氣時 H_2O_2 自行分解的趨勢圖(使用本研究檢量線偵測)，可知魚浮靈一旦殘留在水中，分解速率會趨於緩慢(試藥級雙氧水接近零級分解；市售魚浮靈接近一級分解)，在 5 小時之後，含有魚浮靈的水中仍留有約 0.6% 的過氧化氫，同一時間 5 小時後，試藥雙氧水已經剩下 0.01% 左右。

我與老師也討論過造成此現象的原因，可能是由於過氧化氫在「不同 pH 環境」進行分解有關係。

老師拿出之前指導的學生作品提供我參考。他說：

魚浮靈中的 Na_2CO_3 提供鹼性環境使成分中的過氧化氫在鹼性下進行分解，如右圖，隨著 pH 上升，過氧化氫的分解速率有越快的趨勢；而市售的試藥級雙氧水通常設計成 pH2，(因為 $pH < 2$ 時雙氧水與二氧化錳的反應會消耗二氧化錳，而 $pH > 2$ 的環境二氧化錳都是擔任催化劑，符合國中所學)。

沒想到過氧化氫在不同 pH 環境下，可能還有不同的反應級數。

根據高中的一級反應數學表示方式

$$r = \frac{-d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2]$$

$$\int \frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]} = \int -k dt$$

$$\log_e[H_2O_2] = \log_e[H_2O_2]_0 - kt$$

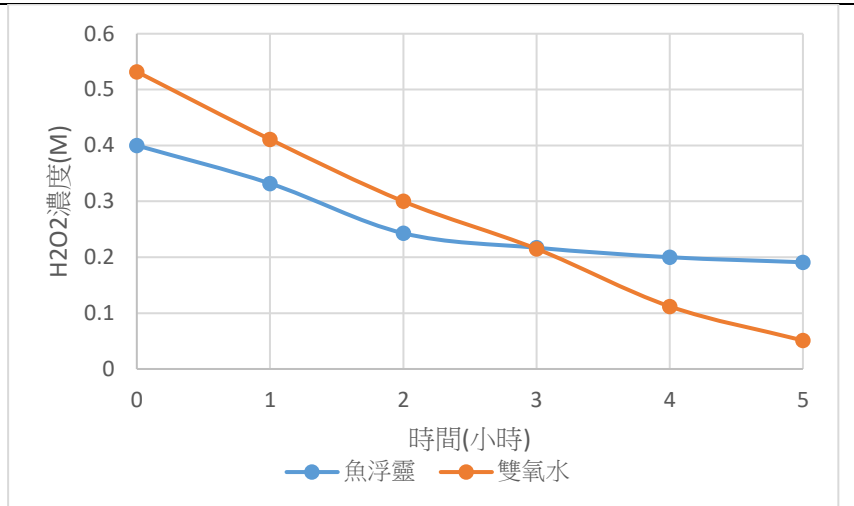
① 未加催化劑魚浮靈 0.4 M

② 有加催化劑魚浮靈 0.4 M

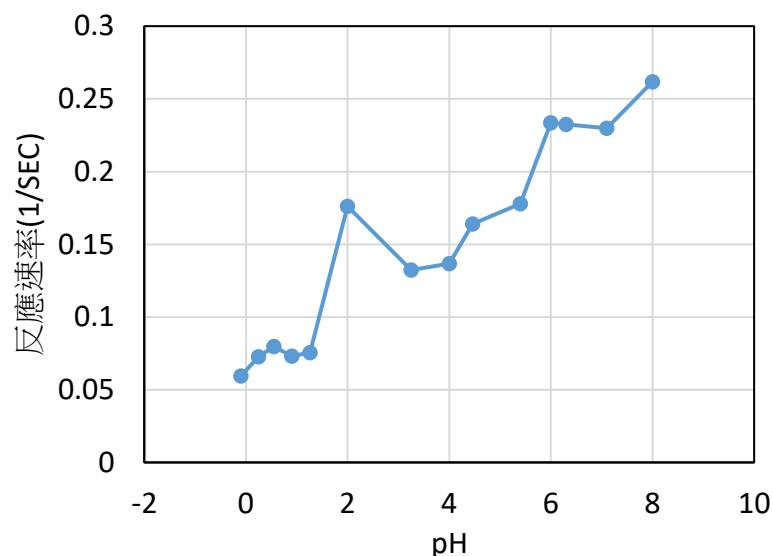
③ 有加催化劑魚浮靈 0.2 M

斜率	①	②	③
$k \times \log(e)$	0.001	0.0157	0.0174

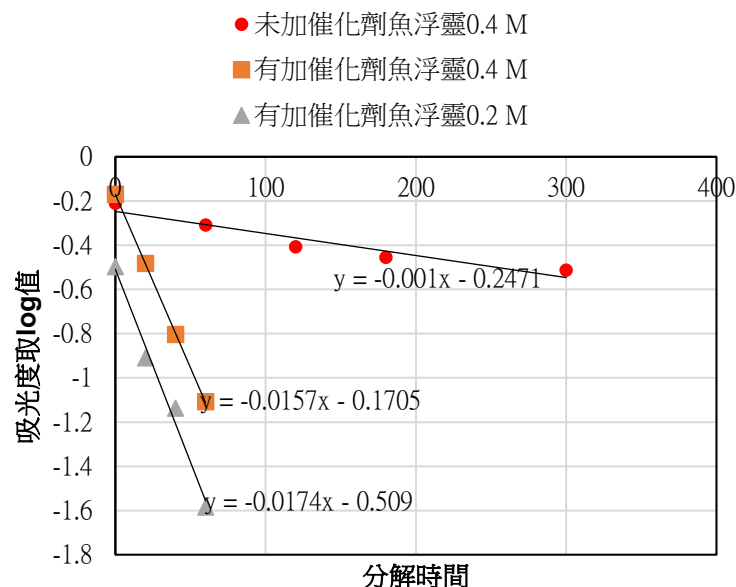
由實驗數據可得知，未添加光觸媒催化劑時魚浮靈本身的分解為一級反應，添加催化劑後仍為一級反應，速率常數會變大，且變大 15 倍左右。



【圖】利用本研究檢量線監控 0.4 M 試藥級雙氧水或市售魚浮靈水溶液濃度隨放置時間遞減情況(沒有加入催化劑)



【圖】 MnO_2 在不同 pH 下催化 H_2O_2 分解的製氧平均速率(參考第 59 屆國中縣市科展-探討雙氧水在不同條件的分解速率並活用)



【圖】有無添加光觸媒進行催化分解之吸光度取 log 值趨勢圖

討論七、使用檢量線監控各式催化劑分解魚浮靈的綜合探討與比較

一、不同做法之光觸媒分解雙氧水比較
將鹼式沉澱法所做出的粉體和雙氧水共熱法所做出的粉體拿去分解雙氧水後，我們可以看出由硫酸鈦的雙氧水共熱法所做出的粉體和鹼式沉澱法其實差不多，但是檸檬酸鈦雙氧水共熱法所做出的粉體效果極好，這個結果符合前面我們所說，有添加檸檬酸可提升光觸媒的能力。

二、自製光觸媒球之比較

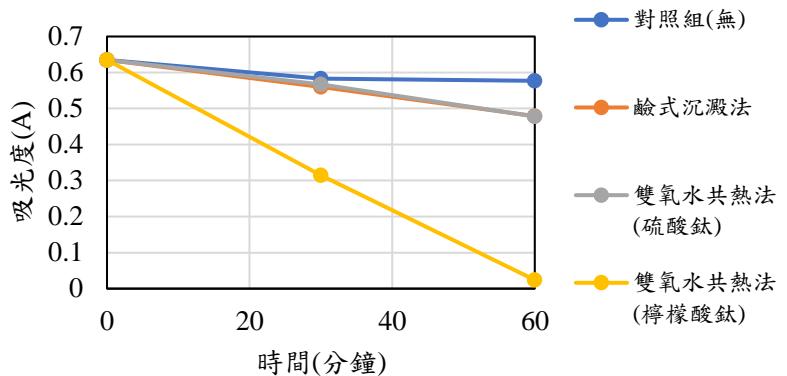
由於光觸媒粉體在回收上較不方便，所以我們想嘗試將它做成球(實驗參考本人原創作品-第 20 屆旺宏科學獎 SA20-193-以水相氧化法製備二氧化鈦並做成光觸媒球應用於殭屍蝦。最佳參數來製作各種球形催化劑，將等重的 P25、MnO₂ 也作成球作對照組，並且將不同方式合成的粉體也作成二氧化鈦球)，我們將市售的 P25 光觸媒做成球，和自製的檸檬酸鈦光觸媒球做比較，並將二氧化錳同樣的做成球當作我們實驗上的第二個對照組，由右圖可以看出，我們自製的光觸媒做成球較市售的光觸媒效果來得好，但和二氧化錳比的話還有一段距離，不過我們的光觸媒球優點是具有生物相容性，對於環境較無汙染，且分解完殭屍蝦後可放心的食用。

以上兩張圖我們可以得知:

1. 在粉體的方面是由檸檬酸鈦的雙氧水共熱法為最佳。
2. 而檸檬酸鈦自製球的效果比市售的光觸媒做成球效果來得好，推測是因為我們自製的光觸媒球吸附效果較市售的 P25 做成球吸附效果來的好，在有限的時間內，我們的自製光觸媒球可以達到較好的效果。

【表】不同做法之粉體分解雙氧水吸收度

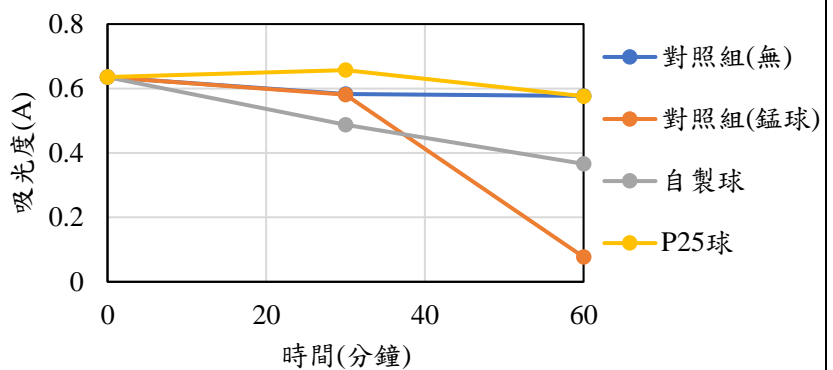
吸光度	0 分鐘	30 分鐘	60 分鐘
對照組	0.635	0.583	0.577
鹼式沉澱法	0.635	0.560	0.479
雙氧水共熱法(硫酸鈦)	0.635	0.567	0.478
雙氧水共熱法(檸檬酸鈦)	0.635	0.315	0.024



【圖】不同做法之粉體分解 0.4 M 雙氧水曲線圖

【表】自製光觸媒球分解雙氧水曲吸收度

吸光度	0 分鐘	30 分鐘	60 分鐘
對照組	0.635	0.583	0.577
二氧化錳球	0.635	0.581	0.077
雙氧水共熱法(檸檬酸鈦)光觸媒球	0.635	0.487	0.366
P25 球	0.635	0.657	0.576



【圖】自製光觸媒球分解雙氧水曲線圖

討論八、未來展望與試紙製作、試紙價格

一、殭屍蝦實作以及未來實驗設計

將我們所自製的光觸媒實際應用於殭屍蝦，在此我們與釣蝦場拿來了已死亡的蝦子進行初步研究，在進行的過程中我們發現已死亡的蝦子會慢慢變紅，這是因為包裹蝦紅素的蛋白質受到氧化碰壞的關係而蝦紅素釋放出來，所以如果蝦子變紅的速度過快，我們就可以推測牠在生前可能有服用過魚浮靈，在初步研究的部分，我們嘗試將已死亡的蝦子抽取體液，模擬檢測殭屍蝦。

在我們實驗可以得到兩個檢測魚浮靈的方法：

1. 若有添加魚浮靈的蝦子，死亡後變紅的速度會變快。
2. 抽取體液去檢測過氧化氫的殘留量。

從蝦子體色快速變紅得知，殭屍蝦並不是指能夠存活較久的蝦子，而是使蝦子提早死亡，在死亡前因為魚浮靈的關係，會呈現活跳跳的樣子，商人將正處於這個情況中的蝦子販賣給顧客，使他們認為蝦子很新鮮，卻不知道這些看似活動力強的蝦子不但服用了對他們有害的魚浮靈，且即將面臨死亡。

我們希望能透過檢測魚浮靈的方法，得知哪些蝦子曾服用過魚浮靈，並抓出傷害小動物的不肖業者。

檢驗魚浮靈的時機是會影響檢測的結果的。

根據討論五的數據結果，實驗發現，魚浮靈在水中原本就會隨時間消退，數據顯示他是屬於較高級的分解級數，根據高二所學的反應級數可以知道，所以魚浮靈一旦被加入水中，濃度越稀時分解速率越慢，以至於即使經過一段時間，只要在還是有機會可以測得到魚浮靈的！



【圖】蝦子剛死亡時仍為青色

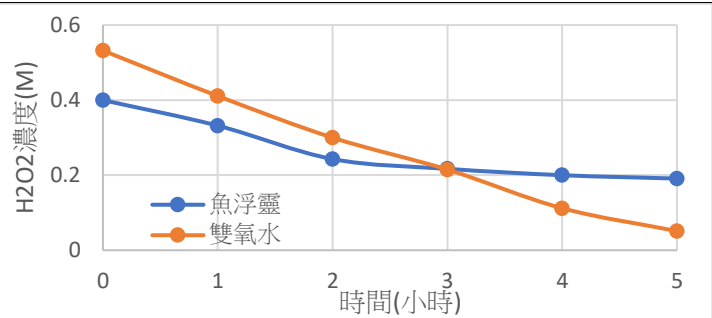


【圖】蝦子死亡後會變成紅色

備註：蝦子死亡後若接觸魚浮靈會使變紅的時間縮短，一般蝦子死亡要過非常久時間才變紅



【圖】模擬：嘗試將已死亡的蝦子抽取體液並檢測體液中殘存[H₂O₂]



【圖】討論五結果，利用本研究檢量線監控雙氧水或魚浮靈水溶液濃度隨時間遞減情況(沒有加入任何催化劑)

備註：但事實上考慮基質效應，血青素中的 Cu²⁺對過氧化氫的分解也有催化效果。

二、試紙實作

(一)試紙實測

雖然直接以水溶液採檢較準確，但是並不方便。

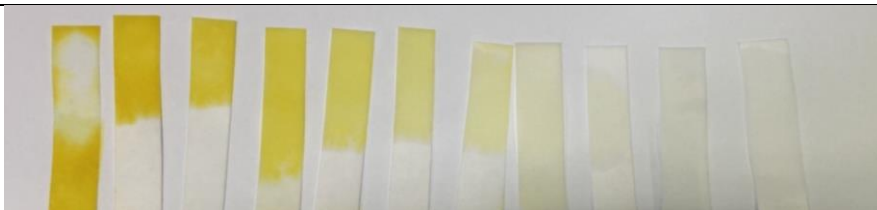
老師建議我可以將其作成試紙，方法是將試紙浸泡於討論二的檢測液(含檸檬酸鹽的 pH3 緩衝液的硫酸鈦原液的 1/10)中，待其烘乾後再以不同濃度的 H_2O_2 檢量溶液作為待測液滴上去，進行顯色。

如圖，以肉眼無法看出自製過氧化氫試紙變色為依據，試紙的「肉眼偵測極限」大約是 0.025% (250 ppm)附近。



【圖】浸泡檢測液(硫酸鈦原液的 1/10)所製成的試紙上滴加不同濃度雙氧水 (1.6 M、0.8 M、0.4 M、0.2 M、0.1 M、0.05 M、0.025 M、0.0125 M、0.00625 M、0.003125 M、0.0015625 M、0.00078125 M)

以上是用於偵測試藥級雙氧水，接著要處理的是鹼性的魚浮靈(受限於魚浮靈的溶解度，最濃只能配到 0.8 M~1.0 M)，發現本研究開發的試紙也呈現有效，肉眼偵測極限變成 0.05% (500 ppm)附近



【圖】浸泡檢測液(硫酸鈦原液的 1/10)所製成的試紙上滴加不同濃度魚浮靈 (0.8 M、0.4 M、0.2 M、0.1 M、0.05 M、0.025 M、0.0125 M、0.00625 M、0.003125 M、0.0015625 M、0.00078125 M)

利用試紙檢測的便利性高，直接將待測液滴上試紙即可。

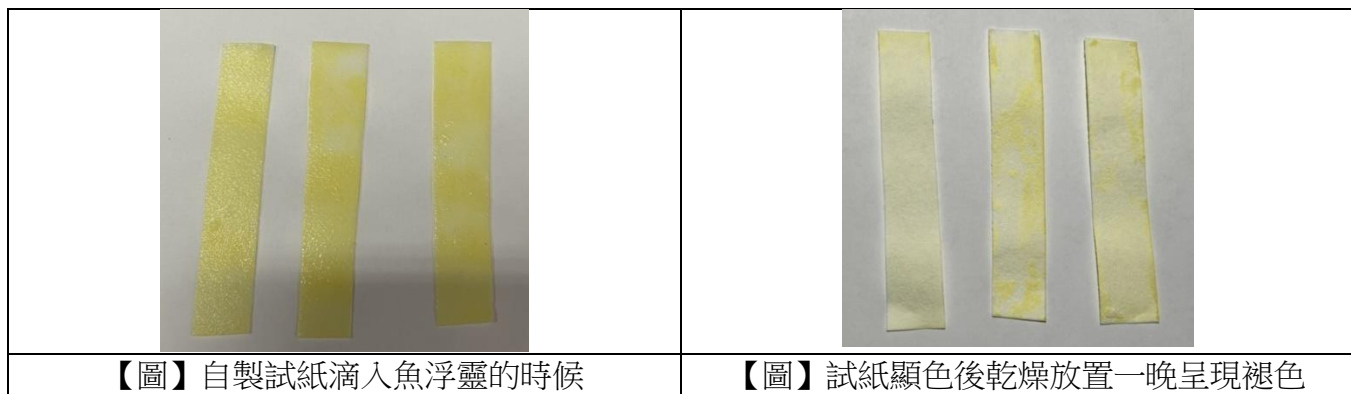
在附近的魚市進行實測，並未呈現陽性反應。



(二)濾紙特性探討

實驗每一種參數都會同時做三次(以三張試紙呈現)。時效性分成檢驗時效性及保存時效性，前者是指試紙的實驗結果是否能保存，後者是指試紙被製作出來後能放多久還能保有檢驗魚浮靈的效果。

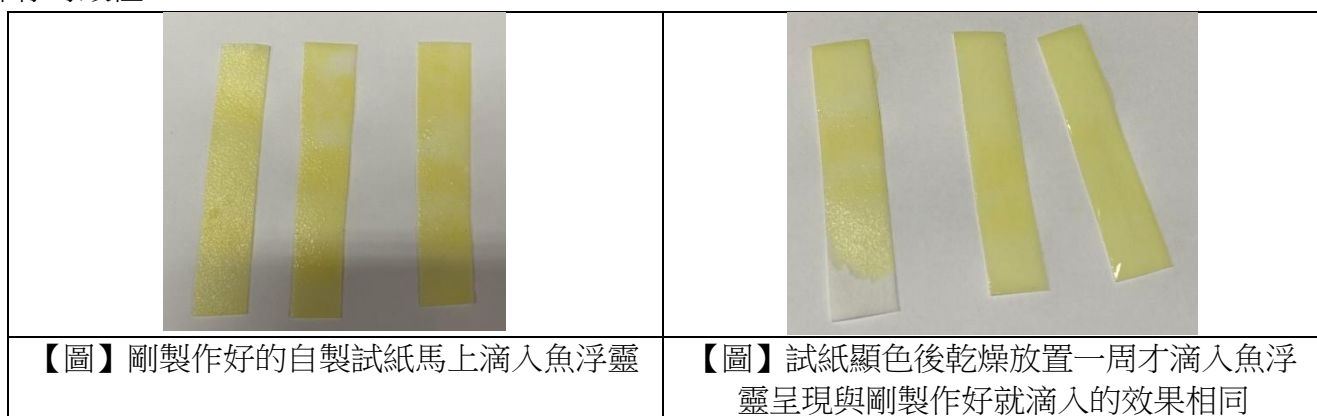
1.檢驗時效性



解釋：

推測是由於試紙上的 H_2O_2 汽化或是隨時間分解，但由於硫酸鈦仍在濾紙上，因此再滴入仍會再變色。

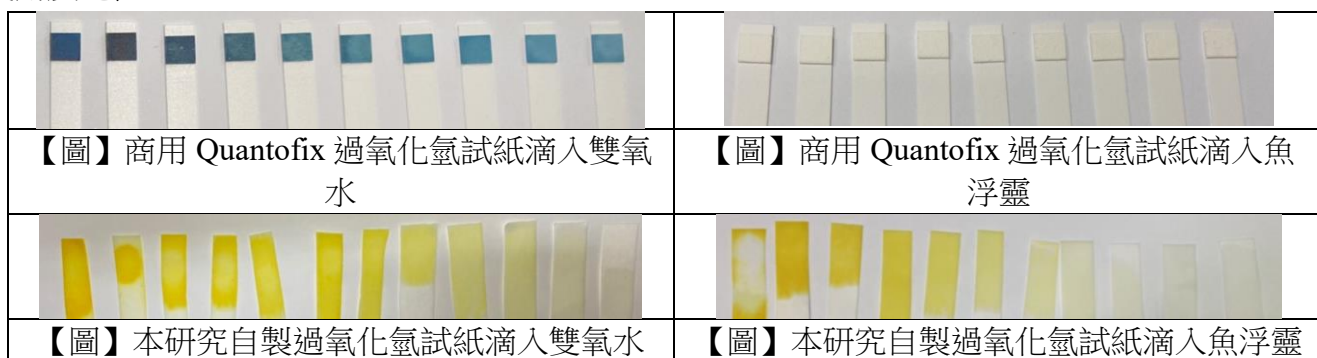
2.保存時效性



解釋：

實驗使用 Picklor 的 RGB 軟體每張試紙都測 10 次色碼，並且看數字，實驗發現三張試紙的平均值幾乎相同，這表示魚浮靈試紙應該可以存放很久，推測當試紙乾燥後，緩衝液中的成分仍可以保留在試紙上，這也很合理，因為檸檬酸、檸檬酸鈉都是非揮發性酸或鹽。所以試紙顯色效果才能不受到存放時間影響。



3.使用廣泛性



可以比較得知：市售的一般過氧化氫試紙無法檢測魚浮靈，而本研究之自製試紙無論是雙氧水或魚浮靈都可以檢測。

(三)新法檢測價格評估

	偵測極限	價格/測一次
[微杏食安檢驗站]出產之過氧化氫殘留測試劑/3~5 滴	未知(肉眼)	~1.25 元
本研究開發之檢測液/2 mL(配合分光光度計)	1.7 % (遵守比爾定律)	< 0.05 元
Quantofix 過氧化氫試紙	0.5 ppm (實測 0.1 ppm)	~12 元
本研究開發之試紙/張	250 ppm(肉眼)	< 0.05 元

 <p>微杏食安檢驗站【過氧化氫殘留測試劑】10 ml (雙氧水含量測定液)</p> <p>▶ 微杏過氧化氫快速檢測套組： 判別食品中過氧化氫殘留快速又方便，適合用於一般家庭、餐館業者與食品製造業者之品質自主檢驗</p> <p>▶ 本產品適用於： 豆類製品、魚肉燥製品、麵粉類及其製品、乾貨與可能添加過氧化氫之食品等</p> <p>一次付清特價 49 元 加購品名 【PChome超惠取貨付款 - 贈送運費加購】</p>	
<p>[微杏食安檢驗站]出產之過氧化氫殘留測試劑</p> <p>參考資料 https://www.pcstore.com.tw/vaccigen/M40004803.htm</p>	<p>Quantofix 過氧化氫試紙</p> <p>參考資料 https://www.ritaichemical.com.tw/product-detail-592122.html</p>



【圖】購買市售試紙使用情形

嘗試使用市售的試紙來檢測過氧化氫，由實驗結果可得知，在它說明書所說的範圍內(圖 1 中左側前十張)會呈現漸層的變化，超出所限定的範圍的話則會不規則的變色，市售試紙的價格較高昂且能夠漸層變色的範圍也較小，能夠檢驗出有過氧化氫的存在，但無法偵測出準確能度為多少。

總結來說，市售的試紙偵測極限比較低，為 0.5 ppm，但對人體有害的過氧化氫濃度為 3%，不需要偵測到那麼低的濃度，所以我們可利用我們自製的試紙來檢測濃度(偵測極限 0.025%)是否含有對人體有害的濃度。

(四)試紙與試劑的比較

實驗發現將試劑做成試紙後，可以用肉眼偵測到更低濃度的過氧化氫殘留，所以在實用上，製作成試紙不僅民眾較方便檢測，也可以避免每次都要在檢測前才進行試劑配製(因為硫酸鈦若長時間在 pH3 的緩衝液中長時間仍會隨時間沉澱)。

	試劑	試紙
檢測性	可定量	易操作 不可定量
偵測極限	高	低
檢測後保存性	會發生沉澱	會發生褪色
重複使用	不能	可以

伍、未來展望

在衛福部公布檢驗過氧化氫的方法中有三個：一個是使用碘離子及澱粉混合物(高中學過)、一個是使用鈦離子(本研究方法)，還有一個是使用鈎離子。

由於鈦離子的價格昂貴，本研究嘗試探討以鈎離子作為比色試劑的可行性。

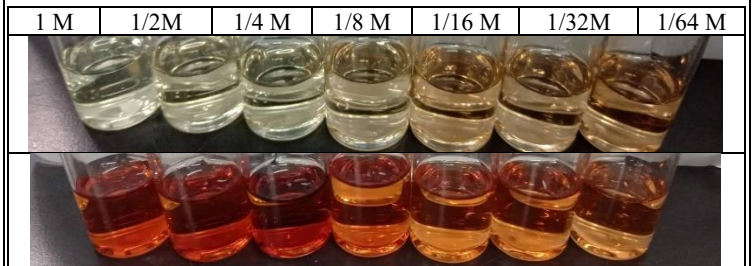
我們參考文獻作法將五氧化二鈎(有毒性，須小心操作)經鹽酸溶解成飽和溶液呈現金黃色澄清液，接著將其稀釋並與 1 M、0.5 M、... 等濃度的過氧化氫混合而呈現濃度漸層系列。但顏色順序卻與過氧化氫的濃度趨勢相反(如圖 1)。我們認為原因有兩項：

1. 鈎離子不是過量
2. 有色物種的顏色受到 pH 影響

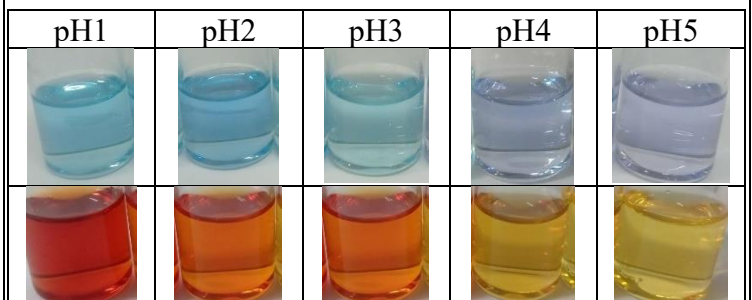
因此，比色溶液中提高鈎離子的含量就大致可以呈現正確的顏色系列(如圖 1)，但事實上，這些濃度檢量系列不遵守比爾定律，因此我們認為鈎離子的比色試劑也需要緩衝溶液來控制其有色物種存在的 pH 環境。

我們嘗試使用 pH1~5 的檸檬酸鹽緩衝液來配製比色試劑，發現 pH2~3 最合適，而且意外發現成分含有檸檬酸鹽可以使比色試劑的顏色從暖色系轉成冷色系(如圖 2)，經查詢 $\text{pH} \leq 3$ 環境所得到是藍色的四價鈎，而 $\text{pH} \geq 4$ 得到的為靛色的二價鈎。實驗發現：二價鈎與過氧化氫作用時不太能變色，而四價鈎變色效果則很明顯。

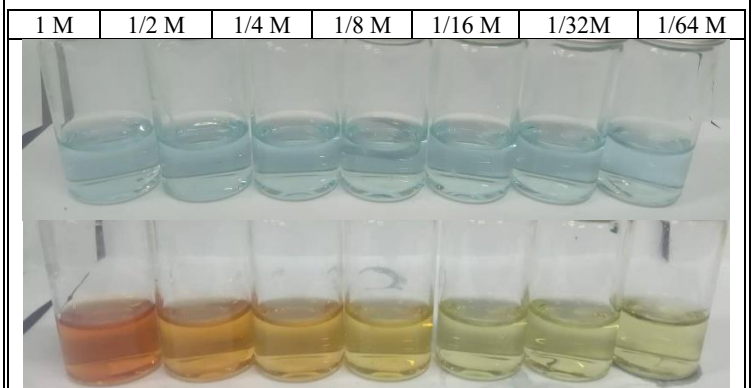
在 pH3 比色試劑中加入適量的過氧化氫後，可以呈現合理的顏色序列(如圖 3)。將檢量系列以 461 nm 最大吸收波長(如圖 5)進行偵測，可以畫出檢量線(如圖 4)，推測在較低濃度過氧化氫有較大偏差是由於固有藍色對產生之黃棕色進行混色的結果。



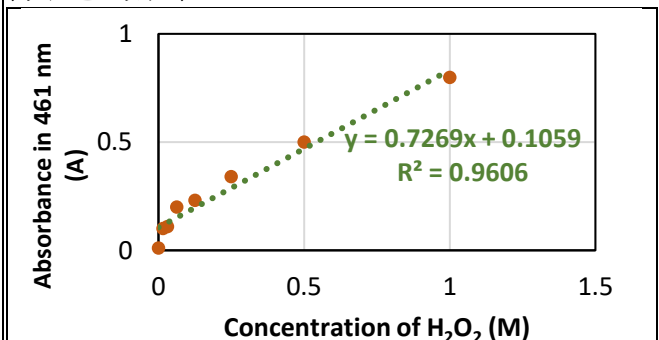
【圖 1】無緩衝液之比色試劑加入不同量鈎離子



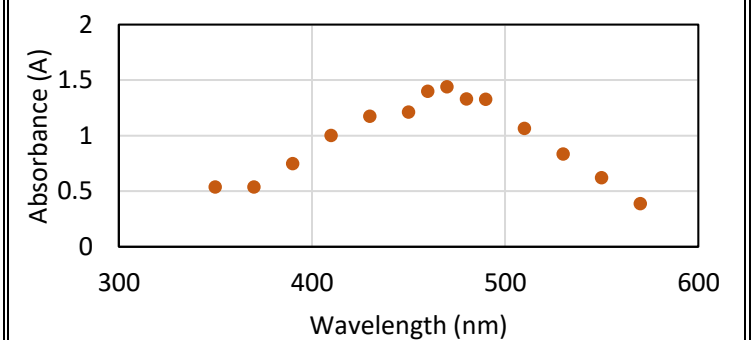
【圖 2】不同 pH 比色試劑加入 1 M 過氧化氫前後



【圖 3】pH3 比色試劑加入不同濃度過氧化氫前後



【圖 4】過氧化鈎的檢量線



【圖 5】過氧化鈎的吸收光譜在 461 nm 最大吸收

陸、結論

1. 在合成光觸媒的部分，實驗發現：控制雙氧水共熱法加入雙氧水的最佳比例(最佳比例為 1 毫升的硫酸鈦原液配 3 毫升的雙氧水)、一起共熱 40 分鐘時間並後並鍛燒沉澱物 500°C 可以得到產量最多、效能最好的二氧化鈦。實驗證明在合成過程中額外添加檸檬酸的效果更佳。利用雙氧水與檸檬酸鈦共熱產生沉澱的機制與本氏液與雙氧水反應的機制可能相同，檸檬酸在高溫雙氧水中被破壞可以使鈦離子緩慢水解。
2. 在製作光觸媒球的部分，實驗發現，二氧化鈦：在海藻酸鈉= 5%：1%為漿料製成的二氧化鈦球之材料經濟最高，光催效果好、成本低。利用光觸媒球就可以改善原本粉體不易回收的缺點。
3. 實驗建立了雙氧水檢量線可以快速偵測水中的過氧化氫濃度。發現檢測液中硫酸根多寡不會影響到檢量線的準確度，實測魚浮靈後，發現魚浮靈的鹼性很強(0.1 M 可達 pH>9)，所以在檢測時必須控制其 pH 值，而我們選用 pH3 的檸檬酸緩衝液。實驗過程中得知：過氧化氫檢量線中由調整檢測液不同濃度可知硫酸鈦為限量試劑。通過不斷的測試，確定：檢測液中可以使用 1/250 稀釋倍率的硫酸鈦作為四價鈦的來源，並得以降低每次檢測的成本。多次實驗後發現：一旦開封暴露於空氣或被稀釋過後，水中的[H₂O₂]會隨時間下降，實驗的檢量線必須在 10 分鐘內完成。
4. 發現自製光觸媒在光照下具有促進雙氧水分解的可能性，以 0.05 g 自製光觸媒照射紫外線 1 hr，1 mL、3%過氧化氫的分解率為 50%。
5. 未添加催化劑時魚浮靈本身的分解為一級反應，添加光觸媒作為催化劑後仍為一級反應，速率常數會變大，從 0.001 變為 0.0157，變大為 15 倍左右。
6. 過氧化氫檢驗試紙具有發展潛力。本研究自製試紙對於試藥級雙氧水以及魚浮靈的肉眼偵測極限分別為 3 ppm、6 ppm 左右。自製的過氧化氫試紙成本低廉(< 0.35 元)且具有檢驗有害過氧化氫的效果，能夠取代市售試紙。

柒、參考文獻

1. 第 52 屆全國科展鈦神奇—二氧化鈦光觸媒的製備及應用
第 54 屆全國科展新式光觸媒奈米磁鐵(TiO₂ @ Fe₃O₄) 分解玫瑰紅染料之研究
第 56 屆全國科展目不轉「晶」—探討海藻酸鈉薄膜的形成與其相關應用
第 54 屆全國科展「泡膜」雲起「膜」登寶「澱」—澱粉起泡、成膜性質的探討及應用
第 58 屆全國科展鈣多晶球
第 58 屆全國科展 Ooho! 「內」個「膜」法—凝膠薄膜性質之探討
第 59 屆全國科展「混」是「膜」王—探討海藻酸鈉及澱粉混和薄膜的特性
第 59 屆全國科展蛋蛋的幸福-探討以蛋殼製造光觸媒在可見光照下將 CO₂ 還原為 CH₃OH 之效率
第 61 屆全國科展碳為觀止-合成生物炭吸附光解膠囊
2. 周淑金，葉信宏，1999，光觸媒技術應用簡介，工業材料，150：168-172.
3. 周開平、陳郁文(2005)。二氧化鈦光觸媒的應用。科學發展，395，66-69，2013 年
4. 第 18 屆旺宏科學獎-開發室溫水相法-控制具 Anatase 晶形之二氧化鈦空心球合成並量產
5. 第 20 屆旺宏科學獎- Synthesis of TiO₂ via Oxidation Method In Water Applied For Catalyst Ball Dealt With Zombie Shrimp
6. 第 21 屆旺宏科學獎- Designing A Cheaper Test Paper for Detecting Sodium Percarbonate

【評語】 030020

本研究利用檸檬酸鹽做為緩衝液，製作 $\text{Ti}_{(4+)}\text{-H}_2\text{O}_2$ 檢量線，用以偵測殭屍蝦所含之魚浮靈是否超標。實驗內容詳實，具有環保與食安的概念。針對研究內容有下列建議：

1. 此作品為多年延續性研究，從報告中很難看出新的研究進展，建議應做區分。
2. 每項實驗的實驗次數太少，影響數據的可信度及再現性。另外，應注意實驗的有效位數。
3. 報告中英文夾雜，應該避免，且英文寫作有待加強。
4. 結論應闡述此次研究的重要發現，不是整理實驗結果。