

中華民國第 62 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 環境學科

第二名

052603

過氧化鈦應用於檢量線及光觸媒之合成

學校名稱：臺南市私立瀛海高級中學

作者： 高二 隋乙安 高一 高苡瑄	指導老師： 曾子耘 陳奕宏
-------------------------	---------------------

關鍵詞：雙氧水、檸檬酸、殭屍蝦

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 $Ti^{4+}-H_2O_2$ 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 6 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. 探討矽藻土-光觸媒複合材料的合成與材料經濟優勢
8. 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
9. 探討自製光觸媒分解雙氧水的反應級數
10. 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

三、文獻回顧

從參考第 18 屆科學獎(學長)、第 20 屆科學獎(第一作者本人)製作二氧化鈦球、並經 61 屆科展(第二作者本人)製作炭球、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。

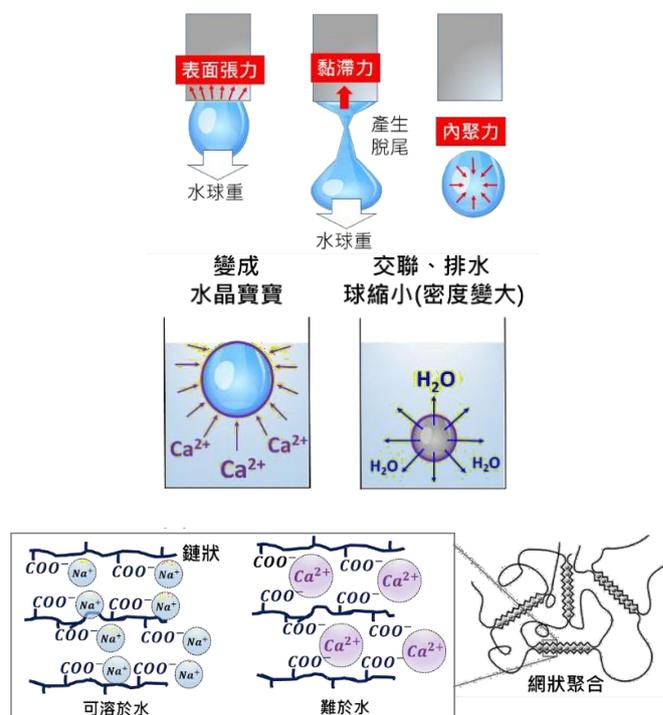
雙氧水共熱法所製成的光觸媒效能、經濟產量，可以透過調整合成法的參數，例如雙氧水/檸檬酸鈦的添加比、加熱時間等，最後找到較佳的合成條件。最後，實驗以二氧化錳球作為對照組，發現本研究以雙氧水共熱法所製成的二氧化鈦光觸媒球，此開發材料在處理殭屍蝦的工作上，相當具有發展潛力。由於研究期間遭遇全國四氯化鈦短缺，於是著手替換鈦來源，實驗開發以硫酸鈦與檸檬酸的搭配來製作良好光觸媒的 SOP。

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)

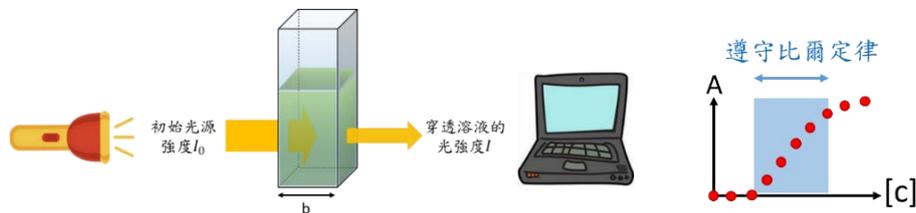
穿透率(transmittance)

$$T = I/I_0$$

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

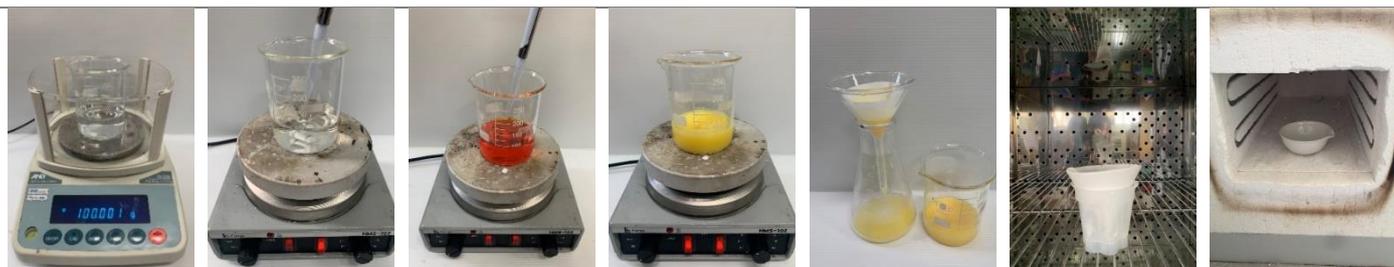
步驟 3 使用微量吸量管滴 35% 雙氧水 5/4/3/2/1/0 mL 入燒杯

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 秤取硫酸鈦 及蒸餾水	步驟 2 滴入不同濃 度檸檬酸溶 液	步驟 3 滴入不同體 積雙氧水	步驟 4 攪拌加熱四 十分鐘	步驟 5 過濾取得濾 餅	步驟 5 放入烘箱烘 乾	步驟 6 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

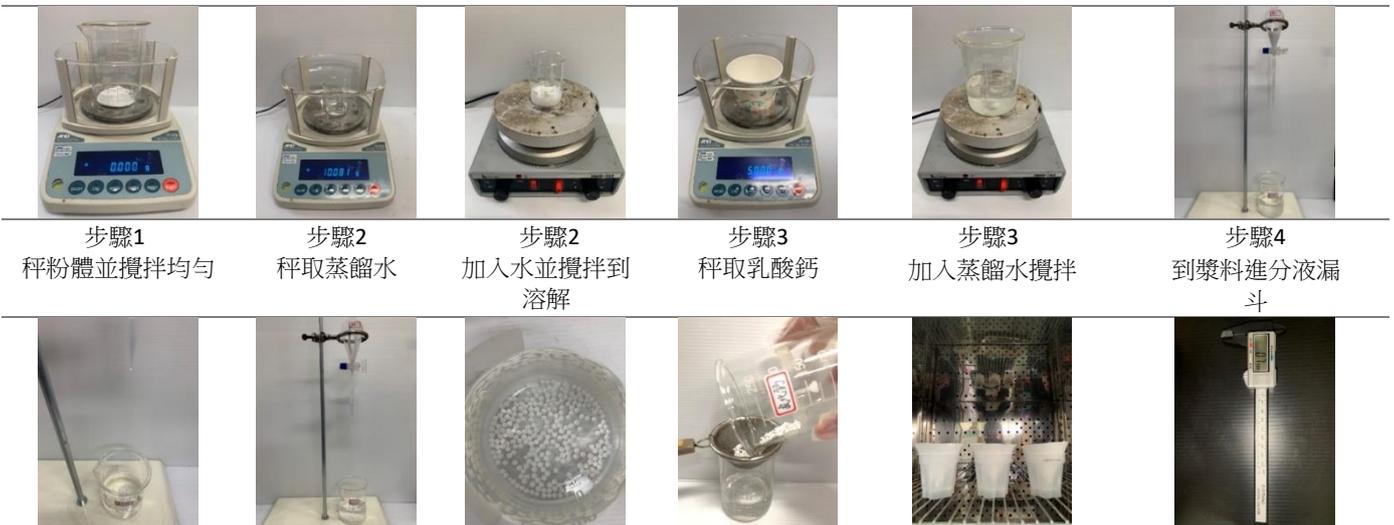
步驟 6 開啟分液漏斗開始製作光觸媒球

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

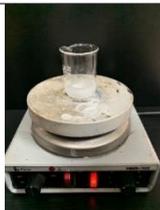
步驟 5 使用漏斗與濾紙過濾並蒐集濾液

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

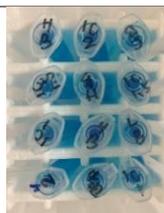
步驟 6 取出後放入離心機中離心

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

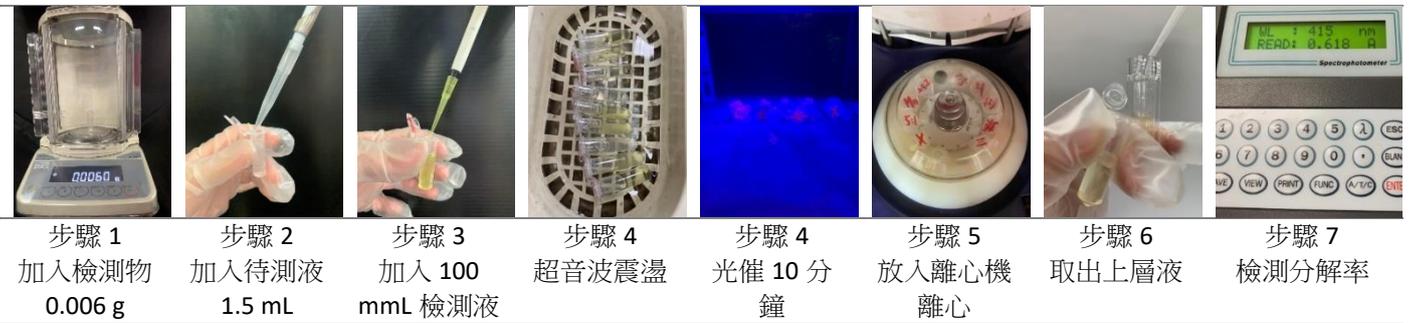
步驟 5 將離心管放入離心機離心

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



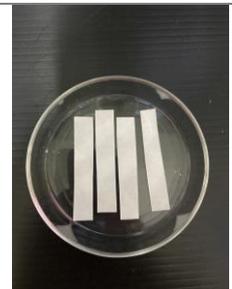
步驟 1
將濾紙裁剪成適合的
大小



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

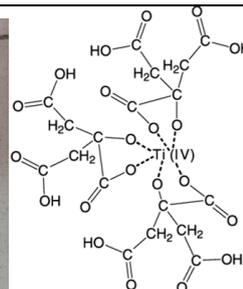
討論一、探討以鹼式沉澱法來收集含鈦(參考文獻重製)

實驗參考第 18 屆旺宏科學獎學長文獻，利用以下列方程式來自製檸檬酸鈦。方法是先配製飽和的檸檬酸酒精溶液，再將四氯化鈦加入，會發生複分解反應，底部會出現 HCl 氣體表示正在反應，當底部不再出現氣體表示完成。

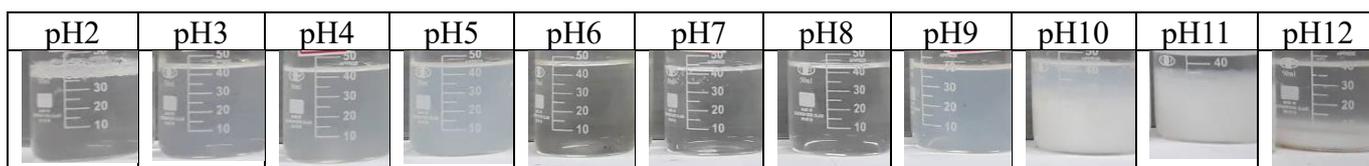


部分乙醇揮發後，做出來的檸檬酸鈦呈現膠狀，將膠態的檸檬酸鈦溶於水後，呈現無色。

由過去文獻(第 18 屆旺宏科學獎)參考：
檸檬酸鈦的沉澱區間分成兩部分，pH=3~5，pH=9~12，值得一提的是，pH=6~8 溶液為澄清，也就是說檸檬酸鈦水溶液在中性附近不沉澱，並且 pH=10 以下溶液膠體會穿過濾紙，當 pH=11(含)以上時才能有效以過濾法取得濾餅，並且在 pH=11(含)以上過濾後的濾液經強鹼檢驗呈現澄清。



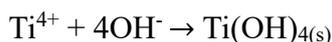
【圖】後來重製的檸檬酸鈦外觀



【圖】檸檬酸鈦水溶液經過不同 pH 處理生成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 沉澱情形(參考過去文獻)



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



想法：利用加鹼的方式來將檸檬酸鈦水溶液中大部分的鈦離子都變成鈦的沉澱物(使濾液澄清)，至少必須將原本約 pH2 的原溶液調整的 pH10 以上，也就是必須要額外花費很多的鹼成本，並且再收集鈦的沉澱物後，廢棄的濾液還會呈現強鹼性，還要額外花一筆酸鹼中和的費用來中合廢液才能流放，因此鹼式沉澱法，在用來製造大量二氧化鈦上必須面臨汙染環境的問題。

如下是氫氧化鈦經過加熱變成二氧化鈦的產物外觀(參考過去文獻)



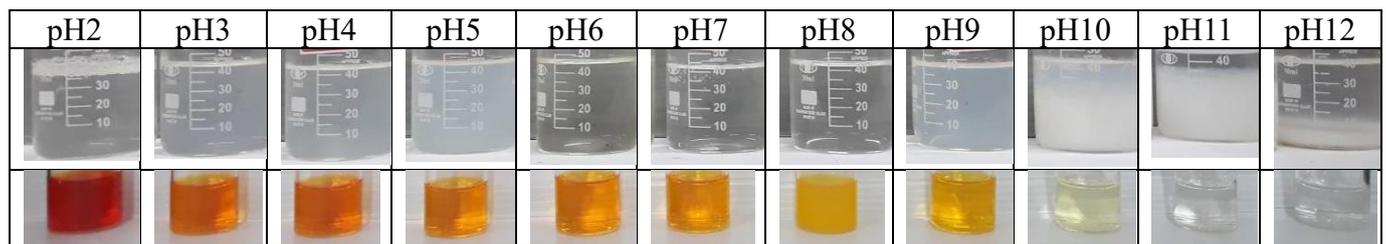
【圖】加熱前的濾餅



【圖】加熱後的二氧化鈦粉體

討論二、探討以雙氧水共熱法製作光觸媒(延續)

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酶的可行性。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

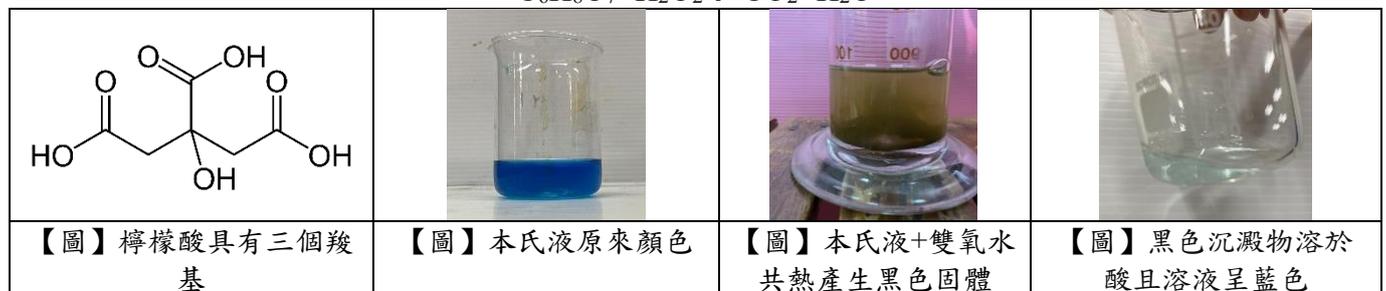
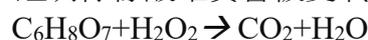
【圖】煅燒後的白色粉

【圖】分散亞甲藍

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。

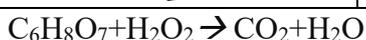


【圖】檸檬酸具有三個羧基

【圖】本氏液原來顏色

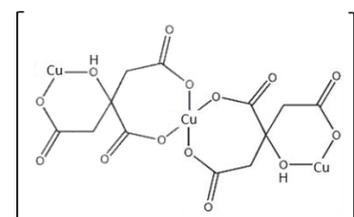
【圖】本氏液+雙氧水共熱產生黑色固體

【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

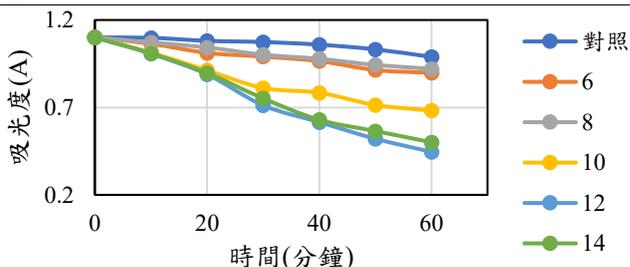
加熱的目的是為了使反應加快進行，但是加熱時間太久可能會浪費能源。



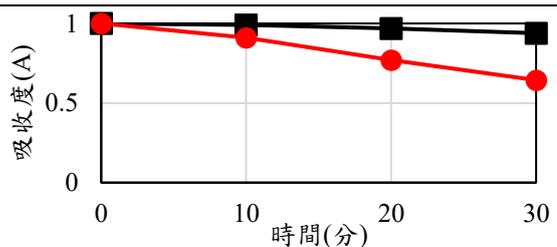
【圖】不同雙氧水共熱時間所製成的氫氧化鈦產量



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。



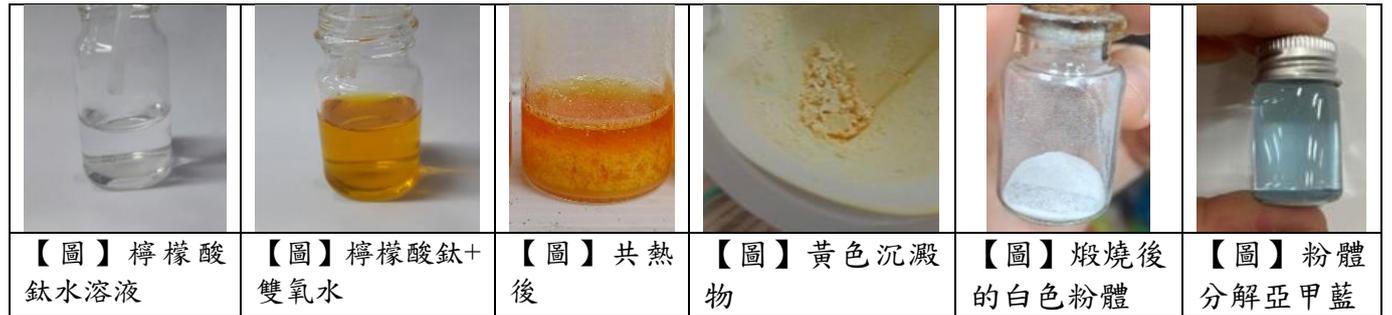
【圖】在不同比例雙氧水/檸檬酸鈦共熱法製成之二氧化鈦光觸媒的光催效能(0.002 g/1.5 mL 亞甲藍，紫外光燈)



【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)

討論三、探討以硫酸鈦作為鈦源進行雙氧水共熱法

如圖是去年以檸檬酸鈦為水相鈦源，並成功使用雙氧水共熱法製作出 TiO_2 光觸媒。

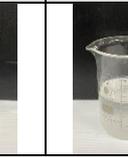


選擇改變不同鈦源進行研究的動機：

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。

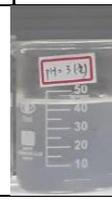
為了比較兩者在合成上的差異，實驗初步比較了「硫酸鈦」以及「檸檬酸鈦」在水中發生水解的沉澱性質。

如下表是硫酸鈦水溶液進行稀釋時發生的情況：

稀釋比例	原液	1/10	1/20	1/100	1/250	1/500	1/1000
酸鹼值	0.88	1.23	1.28	1.34	1.48	1.74	2.08
沉澱情形							
	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	發生沉澱	無法過濾

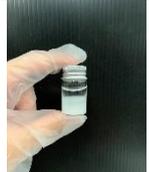
從上表可以得知硫酸鈦約在 $\text{pH}1.5\sim2$ 之間產生氫氧化鈦沉澱，產生的沉澱物無法過濾。這點與檸檬酸鈦發生沉澱的情況類似，比較不同的地方是，硫酸鈦沒有複溶的情況，也就是加鹼沉澱後，沉澱在 $\text{pH}7$ 時不會再溶解，濾紙也無法過濾任何 pH 沉澱的沉澱物，沉澱物會穿透濾紙，這也意味著硫酸鈦也不適用鹼式沉澱方法來作為製作二氧化鈦的步驟，會太浪費鈦的原料。

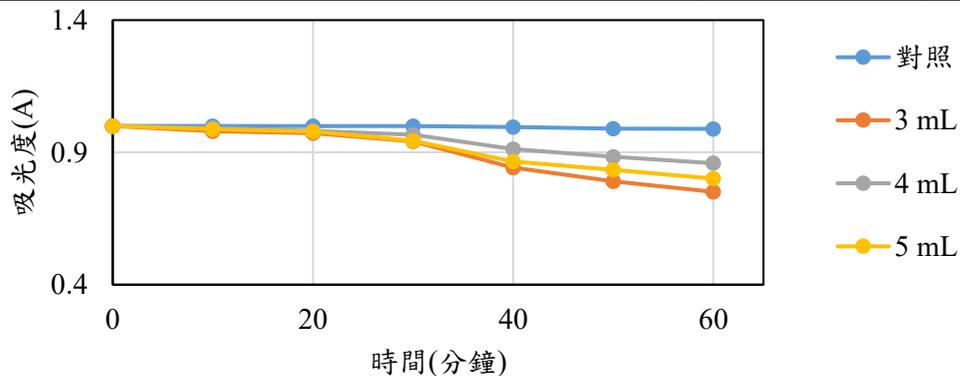
附表是討論一中檸檬酸鈦水溶液不同 pH 值時發生的情況：(源自 SA20-193)

pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11	pH12
										
澄清	沉澱	沉澱	沉澱	澄清	澄清	澄清	沉澱	沉澱	沉澱	沉澱
	無法過濾						無法過濾(仍有部分會穿透濾紙)			

討論四、探討添加檸檬酸在雙氧水共熱法中的意義

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			粉體	粉體	粉體
					
			白粉	白粉	白粉
轉換率 光觸媒/黃粉	0%	0%	75%	74%	76%

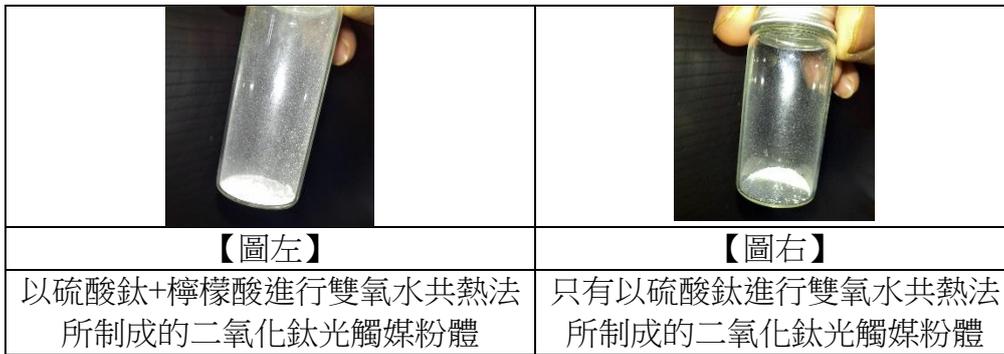


【圖】在不同比例雙氧水/硫酸鈦共熱法製成之二氧化鈦光觸媒的光催化效能(0.002 g/1.5 mL 亞甲藍，紫外光燈)

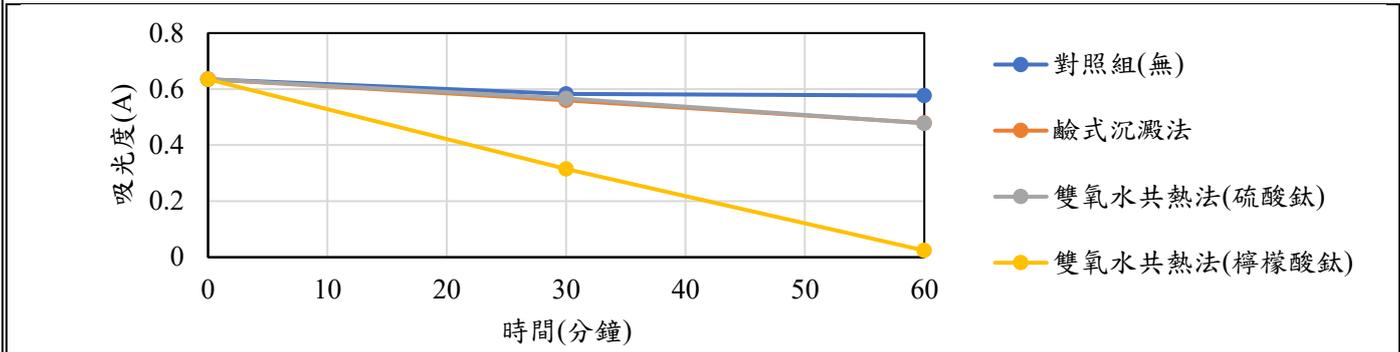
實驗發現

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。



【圖】 不同做法之粉體分解雙氧水曲線圖

實驗發現有添加檸檬酸的效果確實比較好，而我們推測這是因為檸檬酸會與四價鈦螯合，當有檸檬酸時，鈦水解產生 $Ti(OH)_4$ 的速率會變慢，速率慢的話可以使產生出的顆粒較小，不同的顆粒大小可導致光催效果的差異，顆粒大的話在等重光催時總表面積較小，反之顆粒小等重總表面積較大，較大的表面積光催的降解效果會較好。且添加 0.2 mL 檸檬酸飽和水溶液一起反應時效果最佳。

【表】 實測以雙氧水共熱法(檸檬酸)合成光觸媒之分解雙氧水的效果

飽和檸檬酸水溶液體積(mL)	0 (對照組)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
分解 0 分	0.621 A	0.621 A	0.621 A	0.621 A	-	-
分解 30 分	0.450 A	0.315 A	0.373 A	0.322 A	-	-
分解 60 分	0.422 A	0.024 A	0.109 A	0.047 A	-	-
說明	沒有添加檸檬酸，直接使用硫酸鈦(1 g/100 mL)進行雙氧水(35%、3 mL)共熱(加熱 40 分鐘)法所得固體經 500°C 鍛燒 2 小時之粉體與 1.5 mL、0.4 M 雙氧水進行催化分解的效果不好。	加了 0.2 mL 飽和檸檬酸水溶液(7.5 M)一起共熱所得光觸媒粉體的催化效果很好。	當檸檬酸添加量高於 0.2 mL 分解雙氧水的能力變差，其中添加檸檬酸 0.4 mL 時光催效果比 0.6 mL 還要差。	添加 0.8 毫升的飽和檸檬酸溶液，在雙氧水共熱法中在 40 分鐘內，是無法產生產物沉澱的，產物沉澱大約在 90 分鐘後產生(這表示檸檬酸正在消耗雙氧水，此時雙氧水不能跟四價鈦反應)，太耗時，因此 0.8 mL 之後就不考慮。		

1. 添加檸檬酸後，發現加熱時間會變長。
推測：是因檸檬酸會保護鈦，導致在水解過程中會消耗較多的時間
2. 添加檸檬酸的最佳比例為 1 g 的硫酸鈦、3 mL 的雙氧水配上 0.2 mL 的檸檬酸。
0.2 mL~3 mL 檸檬酸之間會發現，添加檸檬酸極多或極少時的光催活性會較強，但是檸檬酸在 0.8 mL 毫升以上之後會因為沒辦法在加熱時間內產生沉澱，所以我們就不採納。

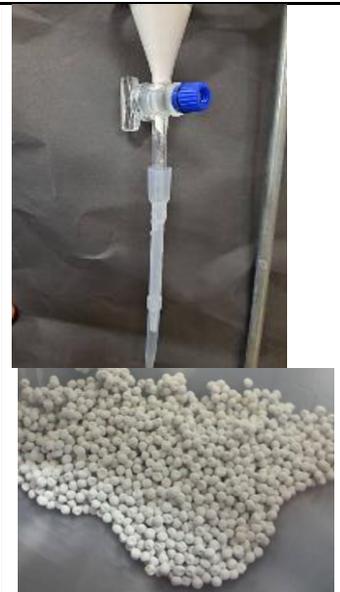
討論五、二氧化鈦錠球之製作(延續)

參考歷屆科展作品	吸取的經驗
第 43 屆全國科展小小晶球真奇妙！	海藻酸鈉的濃度以 1%、3%、5% 最為合適 本研究看法：但事實上要考慮的不是%，而是海藻酸鈉的黏度，因為不同來源的海藻酸鈉，黏度不同
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	(1) 正二價陽離子進行交聯，發現鈣離子的穩定性最高。 (2) 室溫是晶球穩定的最適宜溫度。 本研究看法：本研究採納便宜的氯化鈣及室溫環境
第 57 屆全國科展不「球」「滲」「解」	晶球可包覆多種物質的特性且具有通透性 本研究看法：想利用通透性，維持染料或過氧化氫擴散進入晶球的能力
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	(1) 此研究旨在透過一系列的實驗，觀察各種澱粉在不同濃度下的起泡情形並探討澱粉成膜的原理。 (2) 此實驗成功地在實驗中發現了由於支鏈澱粉與直鏈澱粉的重新規則的排列，澱粉會成膜，韌性高。 本研究看法：澱粉反會滋養細菌，不適加入光觸媒
第 58 屆全國科展鈣多晶球	(1) 晶球成形及膜厚度由鈣鹽種類、濃度及作用時間控制。(2) 鈣離子濃度高，浸泡間長，膜會越厚，愈容易成球狀。
第 58 屆全國科展 Ooho! 「內」個「膜」法—凝膠薄膜性質之探討	(1) 晶球可改製平面薄膜 (2) 低溫烘乾對薄膜性質變異較小，可承受較大的拉力。 本研究看法：未來可考慮製作光觸媒薄膜
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	(1) 添加支鏈澱粉，黏性高易破、薄膜厚度最薄； (2) 添加澱粉量愈多的薄膜愈硬脆，若提高海藻酸鈉濃度可使膜較為平整柔軟；與氯化鈣交聯成膜則會使薄膜厚度增加、面積縮小； (3) 添加澱粉的海藻酸鈣薄膜吸水率提高 本研究看法：本研究希望製作的鈦白球易乾燥，才容易秤取正確的 TiO ₂ 克數進行光催，不宜加入澱粉

為了便於回收，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) 實驗使用了微量吸管的吸嘴來作為自製儀器的開口，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

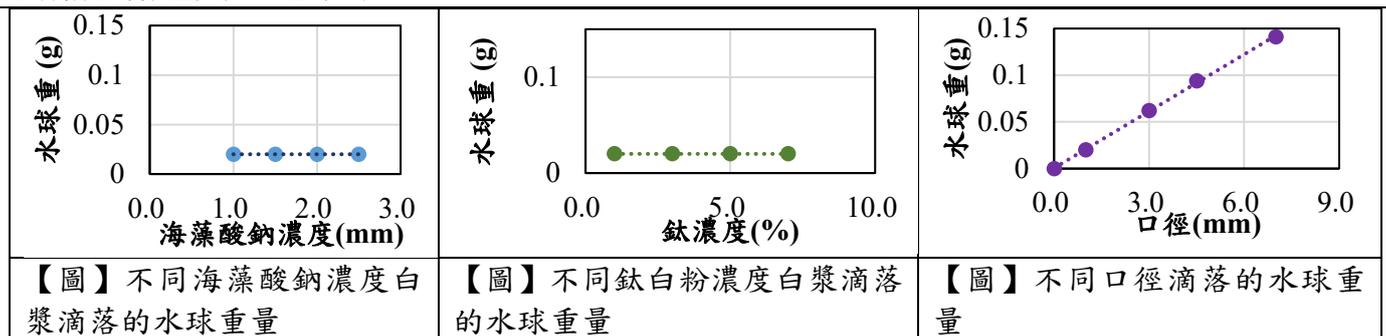


使用游標尺量直徑

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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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，TiO₂ 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 TiO₂ 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)

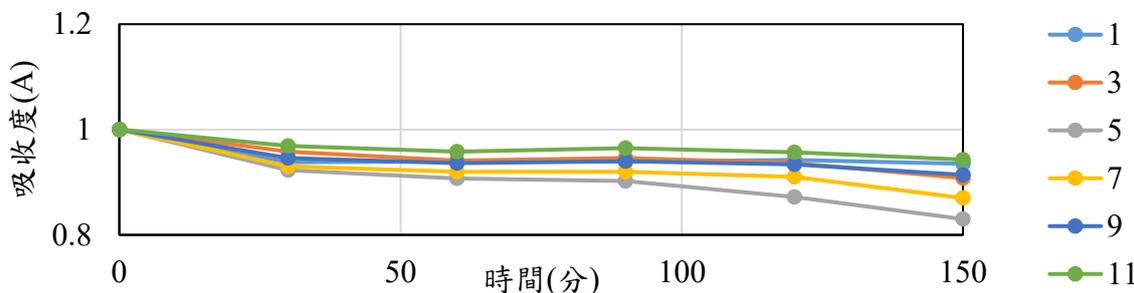
表面張力×管口圓周長(2πr)=水球最大重量

口徑決定了水球重，水球重也決定了水球中的 TiO₂ 粉量上限，是主要控制 TiO₂ 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 TiO₂ 球是以注滿管口的方式滴落，則 TiO₂ 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
海藻酸鈉濃度	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%	-	-

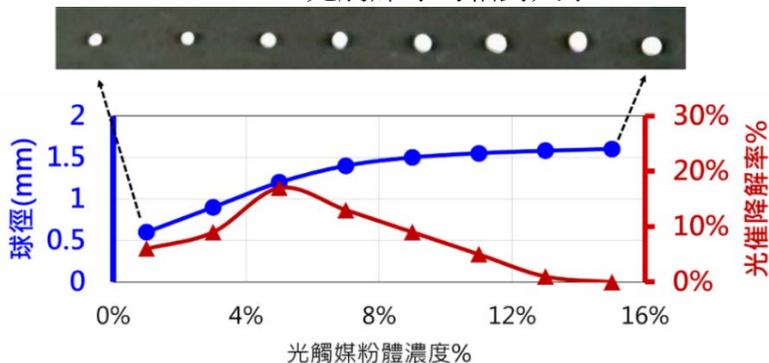


【圖】固定管徑、海藻酸鈉濃度 1%，改變不同鈦粉分散濃度 1%、3%、5%、7%、9%、11%、13%、15% 的觸媒球大小及等重光催率(吸附 7 分鐘)

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 TiO₂ 球。

鈦白粉分散濃度是控制 TiO₂ 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 TiO₂ 比例，因此，以光催功能來說，海藻酸鈉比例越低越好，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)。

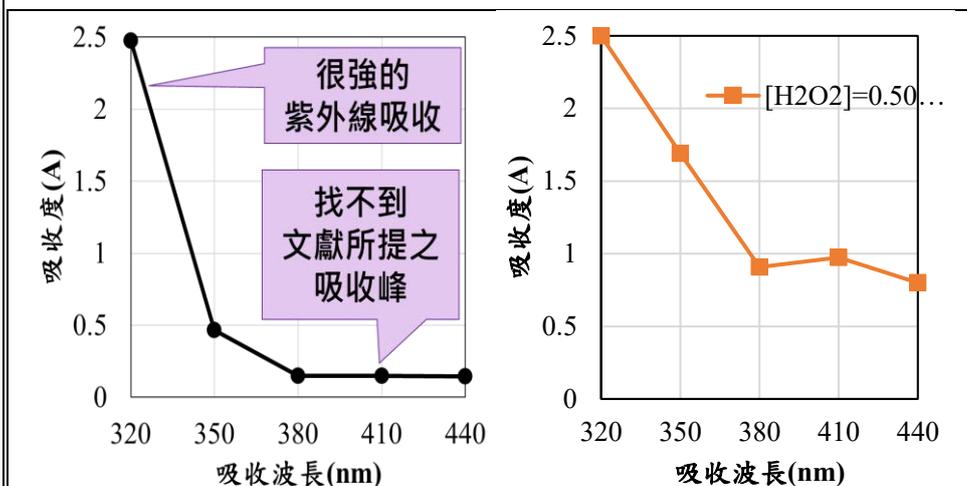
▼P25 光觸媒球的相對大小



【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、建立檢量線-尋找過氧化鈦離子最大吸收波長

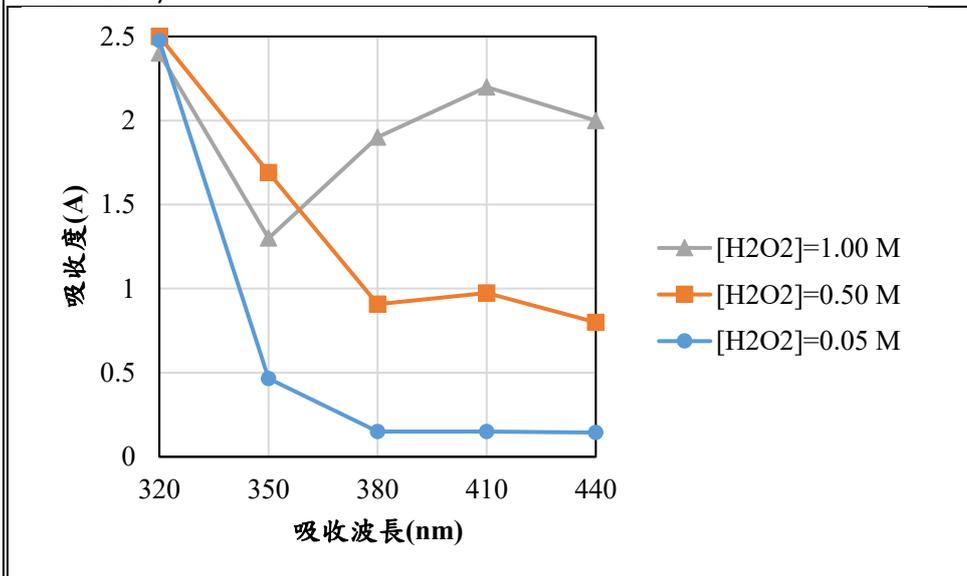
實驗為了建立檢量線，必須選擇適當的吸收波長來偵測四價鈦與過氧化氫所形成的橘色物質深淺來判斷水中過氧化氫濃度，如下圖，沒有觀察到有特別明顯的吸收峰。



【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)



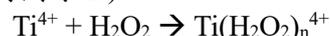
【圖】低濃度與雙氧水混合後的水溶液吸收光譜

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。

討論七、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)。

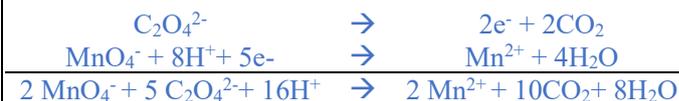
結論(一)

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。

實驗是利用了硝酸鋁來移除硫酸根，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

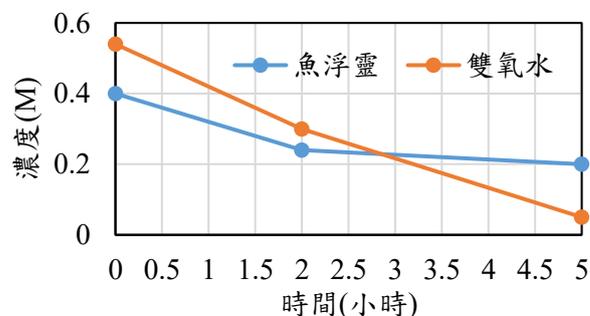
	0.05 M 草酸鹽	? M 過錳酸鉀
第一次	0.5 mL	1.9 mL
第二次	0.5 mL	2.1 mL
第三次	0.5 mL	2.0 mL
標定之過錳酸鉀濃度為 0.005 M		



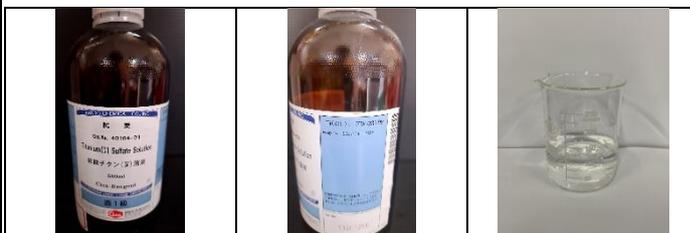
※草酸鈉是二級標準品



【圖】以過錳酸鉀滴定雙氧水(變色終點為紫色)



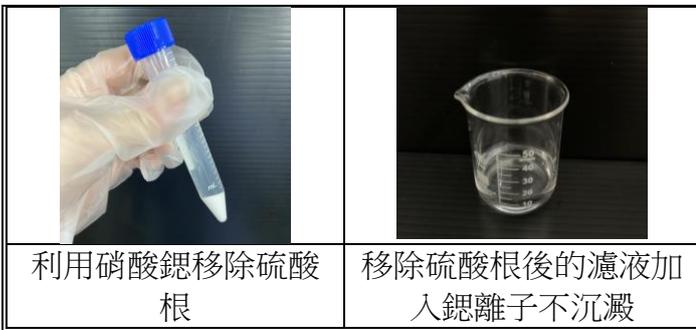
【圖】雙氧水或魚浮靈濃度隨時間遞減情況



【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



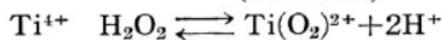
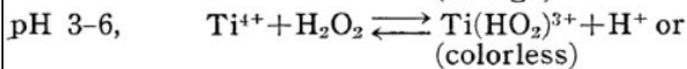
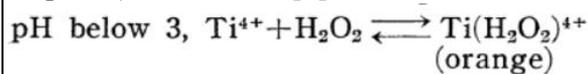
利用硝酸鋇移除硫酸根

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。

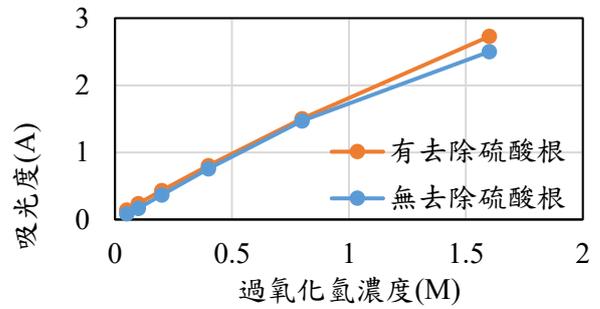
結論(二)

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	$y = 1.1814x + 0.0019$	$R^2 = 0.9997$

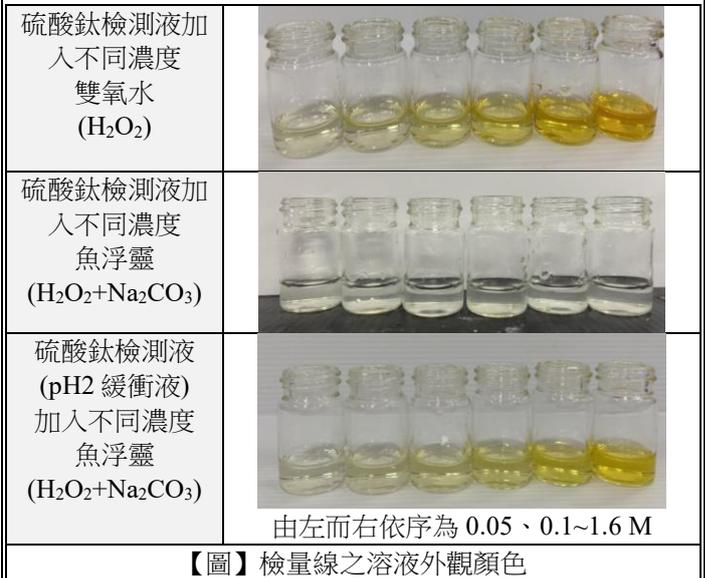
站在定量化學的角度，要選一條的話，會選擇一條斜率更大的、y 截距更小的。斜率更大意味著



【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

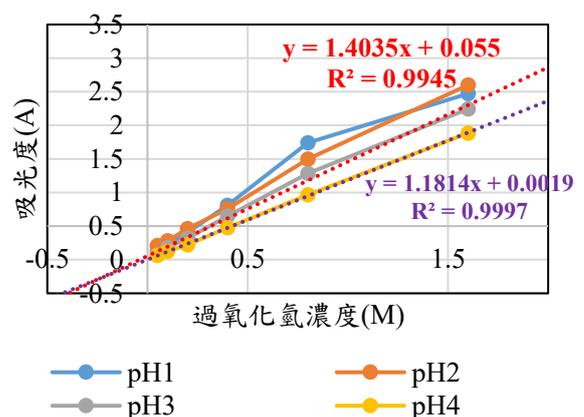
	20°C溶解度 (M)	100°C溶解度 (M)	其硫酸鹽的溶度積 K_{sp}
硝酸鋇	0.28	0.97	2.8×10^{-7}
硝酸鈦	0.04	0.13	1.5×10^{-9}



【圖】檢量線之溶液外觀顏色

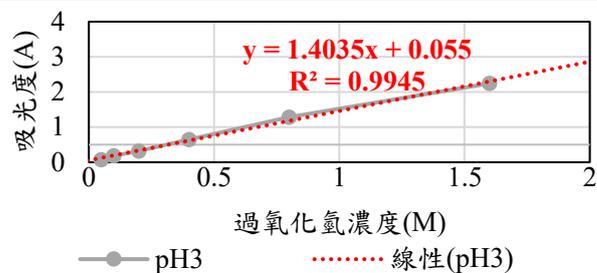
【表】不同 pH 檢測液與過氧化氫反應之吸收度

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

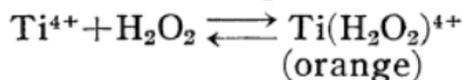
靈敏度更高，低濃度時吸收度較大；y 截距更小意味著低濃度時吸收度會通過原點，表示此檢量線適用於低濃度。由於 y 截距都相當小，因此本研究會首選 pH3 的緩衝液來配製檢測液製作檢量線。



【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】

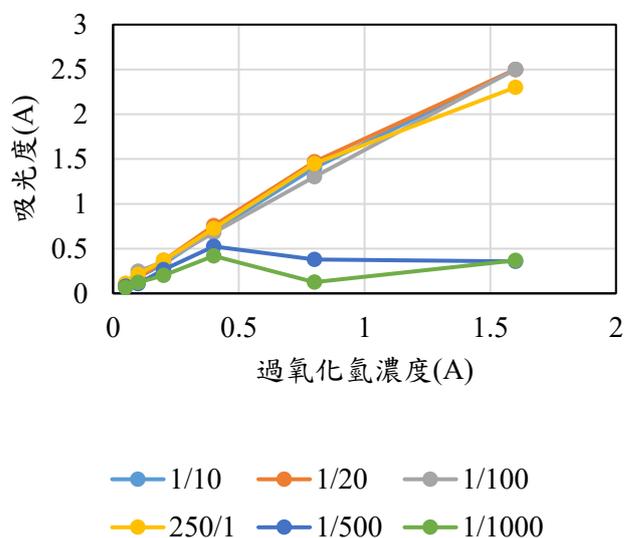
校正後 [H ₂ O ₂]/M	0.0125	0.025	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6
1/250	-0.013	-0.05	0.11	0.21	0.367	0.724	1.446	2.3

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

討論八、使用檢量線監控魚浮靈分解時的反應級數(市賽後研究)

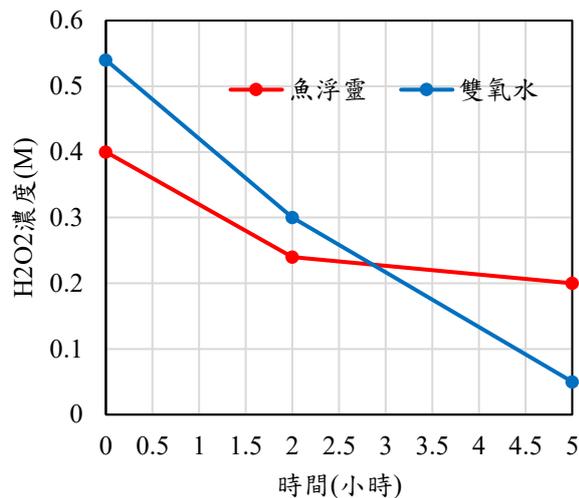
如右圖是魚浮靈水溶液或市售雙氧水接觸空氣時 H_2O_2 自行分解的趨勢圖(使用本研究檢量線偵測)，可知魚浮靈一旦殘留在水中，分解速率會趨於緩慢(試藥級雙氧水接近零級分解；市售魚浮靈接近一級分解)，在 5 小時之後，含有魚浮靈的水中仍留有約 0.6% 的過氧化氫，同一時間 5 小時後，試藥雙氧水已經剩下 0.01% 左右。

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。

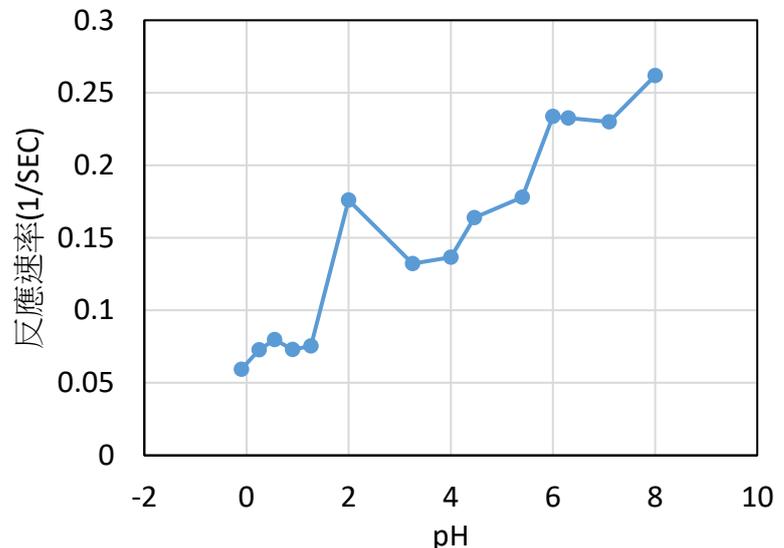
老師拿出之前指導的學生作品提供我參考。他說：

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 pH 2，(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。



【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)

根據高中的一級反應數學表示方式

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

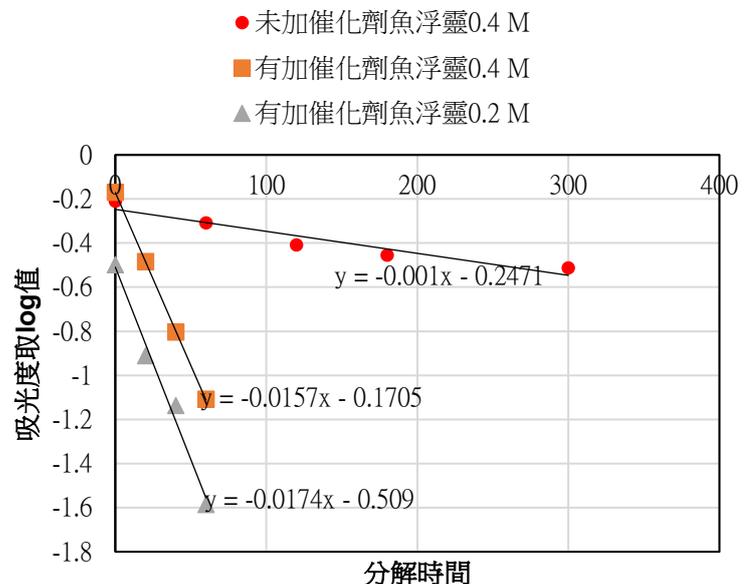
$$\int \frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]} = \int -k dt$$

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

- 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】有無添加光觸媒進行催化分解之吸光度取 log 值趨勢圖

討論九、檢驗殘餘魚浮靈可行性與實用性(延續)

過碳酸鈉化學式： $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ，又稱過氧碳酸鈉，俗稱固體雙氧水，是一種無機鹽，呈白色顆粒狀粉末，其水溶液呈鹼性，與水產生化學反應生成碳酸鈉和過氧化氫。

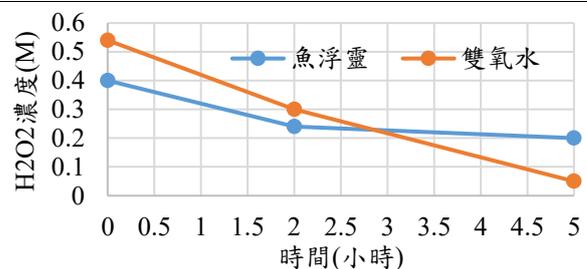
「魚浮靈」的主要成分是過氧碳酸鈉，在水中水解為過氧化氫、碳酸鈉，水解產物中：碳酸鈉會導致水中 pH 值上升，而過氧化氫在鹼性條件下，更容易釋放氧氣，從而提高水體的溶解氧。將「魚浮靈」撒入養殖池或者水產品運輸水槽後，能迅速為魚蝦提供呼吸所必須的溶解氧，因為缺氧而萎靡的魚蝦也會因此活躍起來，這樣可以使即將因缺氧將死的魚暫時延長生命。正規廠家生產的「魚浮靈」在水中溶解後，產物是碳酸鈉、過氧化氫，但是如果是工業級的原料所產生的過碳酸鈉是不能做為魚浮靈使用的。

原文網址：節錄自維基百科

資料顯示：人體若食入 3%過氧化氫會造成腸胃不適，甚至急性腸胃炎，經過查詢，過氧化氫沸點為 152°C ，因此若食物中含有過氧化氫也不容易透過煮沸來消除。

(本研究中也有實際測試，煮沸確實可以趕走水中過氧化氫，但是當過氧化氫濃度較低時，利用煮沸來移除過氧化氫的效果並不好)

如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(雙氧水接近零級分解；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。



【圖】雙氧水或魚浮靈濃度隨時間遞減情況

3%過氧化氫在本研究的檢量線大約是 1 M 附近(見討論十)，存在 1 A 以上的吸收度。可以直接由肉眼觀察，因此簡單來說，本研究之檢量線的偵測極限約可偵測 0.05% 之過氧化氫存在。



【圖】由左至右分別約為 0.0096%(0.032M)、0.048%(0.16M)、0.24%(0.08M)、1.2%(0.4M)、6%(2M)雙氧水濃度

目前衛福部用來檢驗過氧化氫殘留的試劑是使用硫酸鈦，硫酸鈦本身價格昂貴，並且對於食品檢驗可能會有偽陽性存在(節錄自 Airiti Library 華藝線上圖書館_乙基麥芽醇造成魚丸之過氧化氫偽陽性探討)，有關於硫酸鈦與雙氧水作用發生變色並且是在 415 nm 特徵吸收在大陸的網站上有找到(節錄自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))，

但是並沒有詳細的比色法步驟。因此本研究建立具有高度線性($R^2 > 0.99$)之檢量線，適用範圍在偵測人體毒性區間。

討論十、探討自製光觸媒分解雙氧水的可行性(延續)

我們不太可能將二氧化錳加入食物當中來去除過氧化氫。考慮到二氧化鈦本身無毒(許多麻糬中會添加)且海藻酸鈣食用級，因此本研究的光觸媒球也許可以取代二氧化錳來分解食物中殘留的過氧化氫。

之所以會有想要利用光觸媒搭配光照來分解雙氧水的想法是因為查到相關文獻[3]

[3] Photocatalytic Decomposition of H_2O_2 on Different TiO_2 Surfaces Along with the Concurrent Generation of $\text{HO}_2\cdot$ Radicals Monitored Using Cavity Ring Down Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 18, 10090–10097, 2012.

ADVERTISEMENT

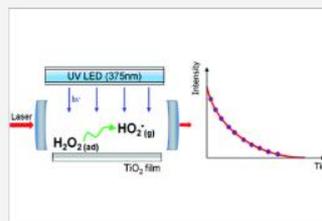
RETURN TO ISSUE | < PREV ARTICLE NEXT >

Photocatalytic Decomposition of H₂O₂ on Different TiO₂ Surfaces Along with the Concurrent Generation of HO₂ Radicals Monitored Using Cavity Ring Down Spectroscopy

Jaeseon Yi[†], Chiheb Bahrimi[†], Coraïe Schoenmaecker[†], Christa Fittschen[†], and Wonyong Choi^{†*}

Abstract

Hydrogen peroxide (H₂O₂) is an important reactive oxygen species (ROS) involved in photocatalysis. To study the photocatalytic behavior of H₂O₂, the decomposition of H₂O₂ on illuminated TiO₂ films was investigated using cavity ring down spectroscopy (CRDS). A mixture of H₂O₂ and O₂ gas was flowed through a cavity reactor which contained a TiO₂-coated plate. The removal of H₂O₂ and the accompanying production of HO₂ radicals were monitored in the gas phase just above the TiO₂ film which was irradiated by a UV light-emitting diode (LED) (375 nm). The TiO₂ films tested in this study were mainly Degussa P25 TiO₂ (DP), Aldrich anatase (AA), and Aldrich rutile (AR). The photocatalytic production of HO₂ was observed only in the presence of H₂O₂, which indicates that the HO₂ radicals were generated from the decomposition of H₂O₂, not from the photocatalytic reduction of O₂. The direct photolysis of H₂O₂ in the absence of TiO₂ was not observed at all under the present irradiation conditions. The degradation of H₂O₂ and the accompanying production of HO₂ was not retarded at all in the absence of O₂ (a common electron acceptor), which implies that H₂O₂ itself should serve as an electron acceptor. Although the HO₂ radicals were originated from the decomposition of H₂O₂, the removal of H₂O₂ and the production of HO₂ were not correlated. H₂O₂ could be rapidly degraded on illuminated DP with little production of HO₂, whereas H₂O₂ was photodegraded much more slowly over AA and AR but with a marked production of HO₂. On illuminated DP, the in situ generated HO₂ radicals seem to be rapidly degraded with little chance of desorption into the gas phase, while those on AA and AR are long-lived enough that some desorb into the gas phase. This implies that the fate of HO₂ radicals, which are universally involved in all photocatalytic reactions in the presence of O₂, should be sensitively influenced by and dependent on the kind of TiO₂. The photocatalytic decomposition of H₂O₂ with different TiO₂ films was investigated with varying the experimental parameters such as light intensity, [H₂O₂], carrier gas composition (O₂ vs N₂), and alternative electron donor and acceptor (methanol, EDTA, silver ions). The result implications for photocatalytic mechanism and atmospheric chemistry are discussed.



當然，如果直接使用紫外線來照射食物也擔心會有危害性。後來查詢到資料[4]顯示，會破壞生物體 DNA 的是紫外線 UVB(280–315 nm)，因此，我們認為可行有兩點：首先是光觸媒的工作範圍 (Band Gap) 是落在 UVA(315–400 nm)，我們只會使用約 380 nm 來照射；此外，若真的要使用光觸媒來處理僵屍蝦，被照射的會是已經死去的生物體，不會對其造成突變影響。事實上 DNA 非營養物質，紫外光也不會對食物造成加熱效果，目前也有許多紫外線殺菌的食品在市面。

[4] 節錄自維基百科 https://en.wikipedia.org/wiki/Direct_DNA_damage

但是是否真的可以利用光觸媒照光來分解雙氧水，則必須經過測試。實驗以對照組(未添加光觸媒)，來對照有加光觸媒分解雙氧水，照射紫外光後有添加光觸媒的雙氧水溶液明顯氣泡較多。



【圖】上為對照組，下為實驗組(產生氣泡)

對照組是 0.1 M 雙氧水，照射紫外線 1 hr

實驗組是 0.1 M 雙氧水，加入 0.05 g 自製二氧化鈦，照射 380 nm 紫外線 1 hr

產生的氣泡應為氧氣，溶液仍無色

初步測試中發現，自製二氧化鈦光觸媒能夠以光催化分解過氧化氫，使用本研究配製之檢測液方法偵測過氧化氫濃度，當過氧化氫被分解，顏色更淡。

【表】待測液的吸光度偵測

	待測液吸收度(A)
對照組	0.304
實驗組	0.157

由數據可知，1 hr 後的分解率約為 50% 左右。



待測液

【圖】左為對照組，右為實驗組(照射紫外光後)

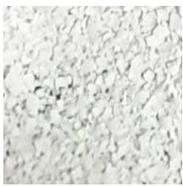
討論十一、探討矽藻土-光觸媒複合材料的合成與材料經濟優勢

參考第 60 屆國中化學科展-最佳鄉土教材獎的作品，他們是使用鹼式沉澱法來使光觸媒能分散在二氧化矽上，由於本研究開發了雙氧水共熱法來取代鹼式沉澱法，所以想要來嘗試看看是否此新方法。

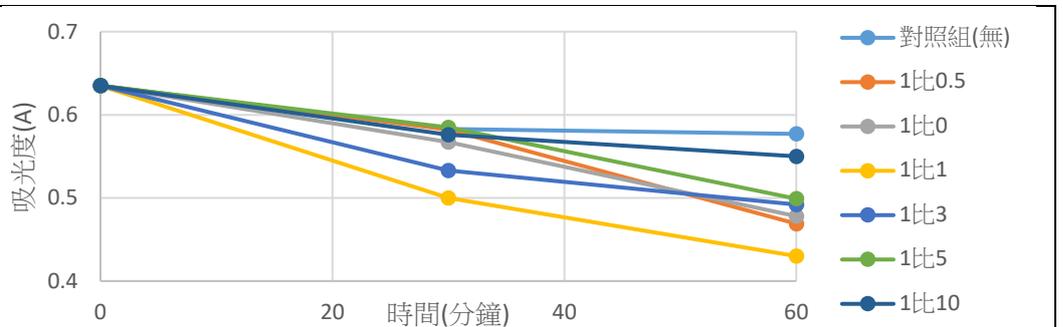
為製作光觸媒的成本較高，所以我們想到可以在雙氧水共熱法時加入矽藻土，讓光觸媒分布在其表面，使光觸媒更能夠分散，有效利用光觸媒的表面具有活性的部分，此外，若能夠使整體的複合光觸媒的等重光催效率維持原來純自製光觸媒粉體的分解水平，就能夠降低成本。

然而光觸媒負責光催，所以載體的比例不能太高，但光觸媒比例太高時會使成本提升，且使用率有限，因此我們需要找到一個符合材料經濟的最佳比例，也就是光觸媒恰好均勻分散在載體表面時效果最佳，我們嘗試以不同比例結合，比較分解雙氧水的能力、轉換率、和成本。

【表】 添加不同比例矽藻土所製成的複合光觸媒分解雙氧水曲線圖(固定使用 0.006 g 材料總重來分解 0.4 M 之雙氧水 1.5 mL)

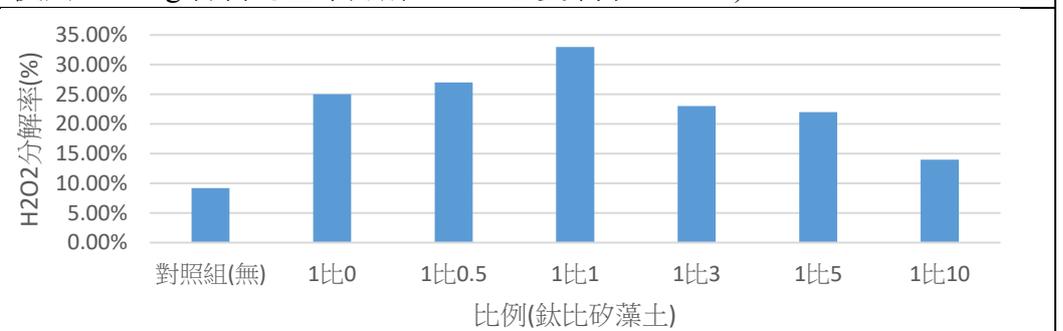
比例	1:0	1:0.5	1:1	1:3	1:5	1:10
粉體						
轉換率	75%	84%	81%	84%	33%	84%
光催 30 分	0.576	0.582	0.515	0.533	0.585	0.576
光催 60 分	0.478	0.469	0.433	0.492	0.499	0.55

解說:
在矽藻土所製成的複合光觸媒方面，我們可以看出由 1:1 的粉體效果最好，添加越多的話反而會導致效果更差，所以最佳比例為 1:1。



【圖】 添加不同比例矽藻土所製成的複合光觸媒分解雙氧水曲線圖(固定使用 0.006 g 材料總重來分解 0.4 M 之雙氧水 1.5 mL)

吸光度	30 分鐘	60 分鐘
無	0.583	0.577
1:0	0.567	0.478
1:0.5	0.582	0.469
1:1	0.500	0.430
1:3	0.533	0.492
1:5	0.585	0.499
1:10	0.576	0.550



【圖】 添加不同比例矽藻土所製成的複合光觸媒分解雙氧水光催 60 分鐘分解率圖 (固定使用 0.006 g 材料總重來分解 0.4 M 之雙氧水 1.5 mL)

討論十二、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

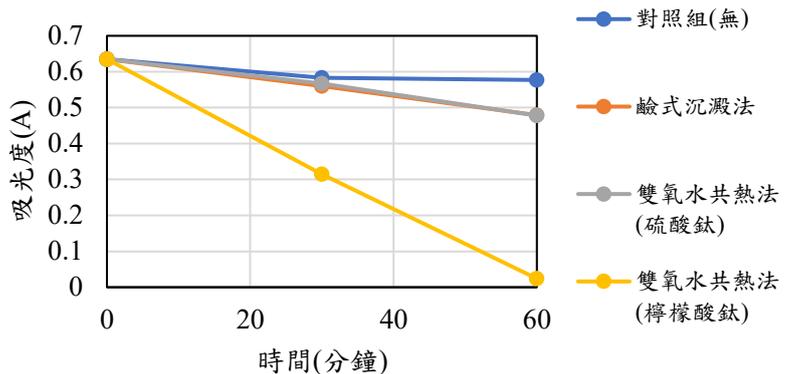
由於光觸媒粉體在回收上較不方便，所以我們想嘗試將它做成球(實驗參考本人原創作品-第 20 屆旺宏科學獎 SA20-193-以水相氧化法製備二氧化鈦並做成光觸媒球應用於殭屍蝦。最佳參數來製作各種球形催化劑，將等重的 P25、MnO₂ 也作成球作對照組，並且將不同方式合成的粉體也作成二氧化鈦球)，我們將市售的 P25 光觸媒做成球，和自製的檸檬酸鈦光觸媒球做比較，並將二氧化錳同樣的做成球當作我們實驗上的第二個對照組，由右圖可以看出，我們自製的光觸媒做成球較市售的光觸媒效果來得好，但和二氧化錳比的話還有一段距離，不過我們的光觸媒球優點是具有生物相容性，對於環境較無汙染，且分解完殭屍蝦後可放心的食用。

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

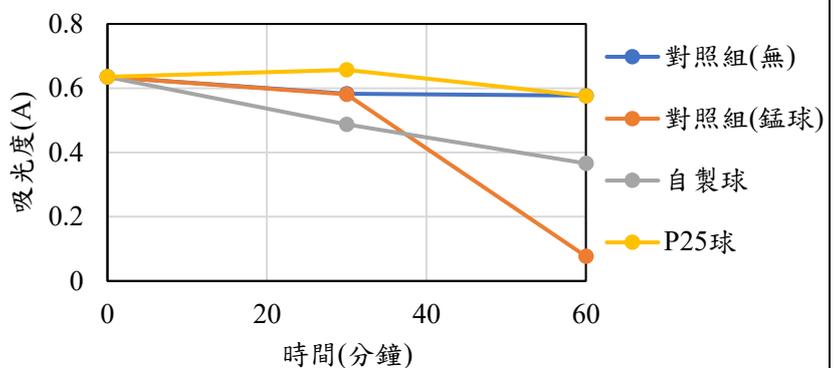
吸光度	0 分鐘	30 分鐘	60 分鐘
對照組	0.635	0.583	0.577
鹼式沉澱法	0.635	0.560	0.479
雙氧水共熱法(硫酸鈦)	0.635	0.567	0.478
雙氧水共熱法(檸檬酸鈦)	0.635	0.315	0.024



【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

討論十三、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

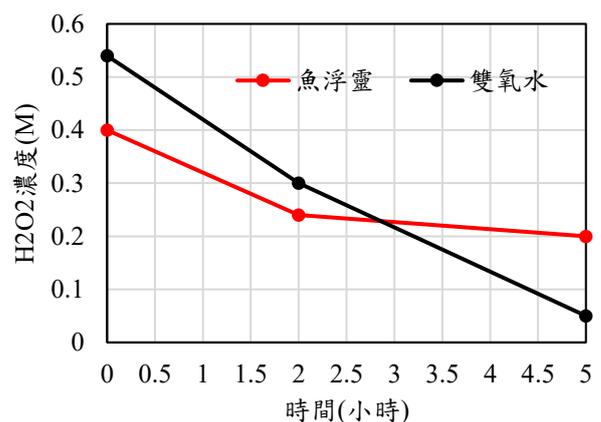


【圖】蝦子死亡後會變成紅色

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、試紙方法實作(市賽後研究)

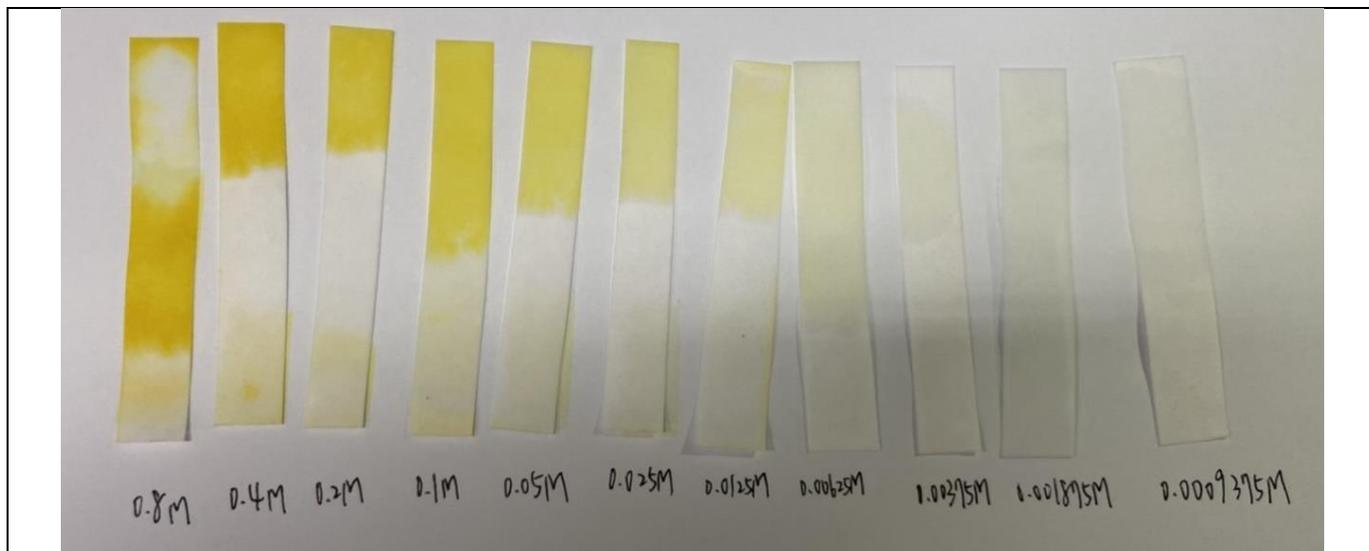
雖然直接以水溶液採檢，檢驗吸光度較準確，但是並不方便。

老師建議我們可以將其作成試紙，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 3 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……0.00375 M、0.001875 M、0.0009375 M)



【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……0.00375 M、0.001875 M、0.0009375 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 6 ppm 附近

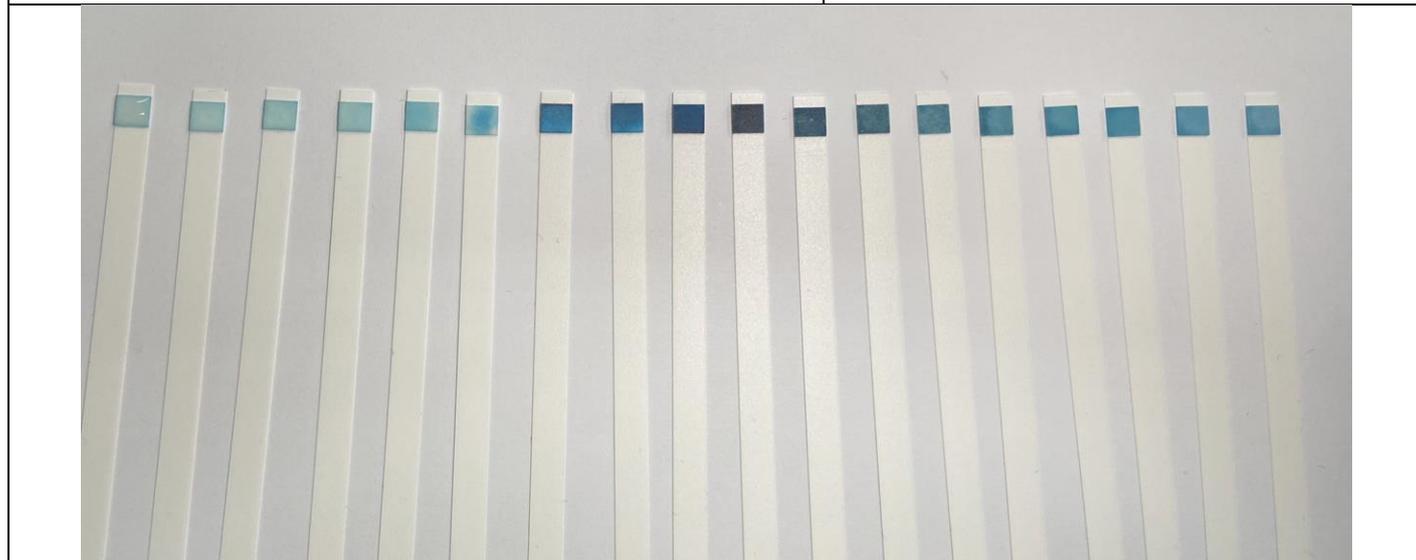
利用試紙檢測的便利性高，直接將待測液滴上試紙即可。

三、新法檢測價格評估(市賽後研究)

	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	3 ppm(肉眼)	< 0.35 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、魚肉類製品、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 加精品名 【PChome 超取貨付款 - 數量運費加購】</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 微杏食安檢驗站 https://www.pcstore.com.tw/vaccigen/M40004803.htm</p>	<p>Quantofix 過氧化氫試紙</p> <p>參考資料 利泰化學原料儀器行 https://www.ritaichemical.com.tw/product-detail-592122.html</p>
--	---



【圖】使用市售試紙檢測過氧化氫(1.6 M、0.8 M、0.4 M……0.00011719 M、0.00005859 M、0.0000293 M)

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，但無法偵測出準確程度為多少。

總結來說，市售的試紙偵測極限比較低，為 0.1 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過氧化氫，降低檢測的成本，也可得知我們大概檢測的濃度是否含有對人體有害的濃度。



【圖】購買市售試紙使用情形

伍、結論

1. 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. 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。
3. 合成過程中添加檸檬酸的效果較佳，由此可見雙氧水共熱法中添加檸檬酸的必要性，證明過去使用檸檬酸鈦的優點。
4. 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)。
5. 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。
6. 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。
7. 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。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。
8. 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。
9. 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%。
10. 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。
11. 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。
12. 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。

陸、參考文獻

1. 過去科展文獻

- 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

柒、附錄-原始數據

<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="7">雙氧水共熱法</th> </tr> <tr> <th>鈦原</th> <th>方法</th> <th>雙氧水</th> <th>檸檬酸</th> <th>載體比例</th> <th>加熱溫度</th> <th>轉換率</th> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>1</td> <td>0</td> <td></td> <td>500</td> <td>0%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>2</td> <td>0</td> <td></td> <td>500</td> <td>0%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0</td> <td></td> <td>500</td> <td>75%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>4</td> <td>0</td> <td></td> <td>500</td> <td>74%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>5</td> <td>0</td> <td></td> <td>500</td> <td>76%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0.2 1 比 0.5</td> <td></td> <td>500</td> <td>84%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0.2 1 比 1</td> <td></td> <td>500</td> <td>81%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0.2 1 比 3</td> <td></td> <td>500</td> <td>89%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0.2 1 比 5</td> <td></td> <td>500</td> <td>99%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0.2 1 比 10</td> <td></td> <td>500</td> <td>96%</td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th>鈦原</th> <th>方法</th> <th>雙氧水</th> <th>檸檬酸</th> <th>載體比例</th> <th>加熱溫度</th> <th>雙氧水分解率</th> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0.2 1 比 0</td> <td></td> <td>500</td> <td>25%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0.2 1 比 0.5</td> <td></td> <td>500</td> <td>27%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0.2 1 比 1</td> <td></td> <td>500</td> <td>33%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0.2 1 比 3</td> <td></td> <td>500</td> <td>23%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0.2 1 比 5</td> <td></td> <td>500</td> <td>22%</td> </tr> <tr> <td>硫酸鈦</td> <td>雙氧水共熱</td> <td>3</td> <td>0.2 1 比 10</td> <td></td> <td>500</td> <td>14%</td> </tr> <tr> <td colspan="6">對照組</td> <td>9.20%</td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="8">檸檬酸鈦雙氧水共熱法分解亞甲藍時間軸</th> </tr> <tr> <th>雙氧水</th> <th>0</th> <th>10</th> <th>20</th> <th>30</th> <th>40</th> <th>50</th> <th>60</th> </tr> <tr> <td>對照</td> <td>1.1</td> <td>1.098</td> <td>1.081</td> <td>1.074</td> <td>1.059</td> <td>1.032</td> <td>0.989</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>1.1</td> <td>1.064</td> <td>1.012</td> <td>0.991</td> <td>0.965</td> <td>0.914</td> <td>0.898</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>1.1</td> <td>1.072</td> <td>1.043</td> <td>1.002</td> <td>0.978</td> <td>0.943</td> <td>0.921</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>1.1</td> <td>1.014</td> <td>0.912</td> <td>0.811</td> <td>0.784</td> <td>0.714</td> <td>0.682</td> </tr> <tr> <td>12</td> <td>1.1</td> <td>1.007</td> <td>0.889</td> <td>0.712</td> <td>0.616</td> <td>0.521</td> <td>0.446</td> </tr> <tr> <td>14</td> <td>1.1</td> <td>1.009</td> <td>0.897</td> <td>0.752</td> <td>0.629</td> <td>0.565</td> <td>0.501</td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="8">硫酸鈦雙氧水共熱法分解亞甲藍時間軸</th> </tr> <tr> <th>雙氧水</th> <th>0</th> <th>10</th> <th>20</th> <th>30</th> <th>40</th> <th>50</th> <th>60</th> </tr> <tr> <td>對照</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0.999</td> <td>0.999</td> <td>0.996</td> <td>0.99</td> <td>0.989</td> </tr> <tr> <td>3 mL</td> <td>1</td> <td>0.98</td> <td>0.973</td> <td>0.942</td> <td>0.843</td> <td>0.791</td> <td>0.751</td> </tr> <tr> <td>4 mL</td> <td>1</td> <td>0.992</td> <td>0.981</td> <td>0.967</td> <td>0.913</td> <td>0.884</td> <td>0.859</td> </tr> <tr> <td>5 mL</td> <td>1</td> <td>0.987</td> <td>0.979</td> <td>0.944</td> <td>0.865</td> <td>0.834</td> <td>0.801</td> </tr> </table>	雙氧水共熱法							鈦原	方法	雙氧水	檸檬酸	載體比例	加熱溫度	轉換率	硫酸鈦	雙氧水共熱	1	0		500	0%	硫酸鈦	雙氧水共熱	2	0		500	0%	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0		500	75%	硫酸鈦	雙氧水共熱	4	0		500	74%	硫酸鈦	雙氧水共熱	5	0		500	76%	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 0.5		500	84%	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 1		500	81%	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 3		500	89%	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 5		500	99%	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 10		500	96%	鈦原	方法	雙氧水	檸檬酸	載體比例	加熱溫度	雙氧水分解率	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 0		500	25%	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 0.5		500	27%	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 1		500	33%	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 3		500	23%	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 5		500	22%	硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 10		500	14%	對照組						9.20%	檸檬酸鈦雙氧水共熱法分解亞甲藍時間軸								雙氧水	0	10	20	30	40	50	60	對照	1.1	1.098	1.081	1.074	1.059	1.032	0.989	6	1.1	1.064	1.012	0.991	0.965	0.914	0.898	8	1.1	1.072	1.043	1.002	0.978	0.943	0.921	10	1.1	1.014	0.912	0.811	0.784	0.714	0.682	12	1.1	1.007	0.889	0.712	0.616	0.521	0.446	14	1.1	1.009	0.897	0.752	0.629	0.565	0.501	硫酸鈦雙氧水共熱法分解亞甲藍時間軸								雙氧水	0	10	20	30	40	50	60	對照	1	1	0.999	0.999	0.996	0.99	0.989	3 mL	1	0.98	0.973	0.942	0.843	0.791	0.751	4 mL	1	0.992	0.981	0.967	0.913	0.884	0.859	5 mL	1	0.987	0.979	0.944	0.865	0.834	0.801	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="7">分解雙氧水</th> </tr> <tr> <th>載體比例</th> <th>0</th> <th>30</th> <th>60</th> <th colspan="3"></th> </tr> <tr> <td>對照組</td> <td>0.635</td> <td>0.583</td> <td>0.577</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>1 比 0.5</td> <td>0.635</td> <td>0.582</td> <td>0.469</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>1 比 0</td> <td>0.635</td> <td>0.567</td> <td>0.478</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>1 比 1</td> <td>0.635</td> <td>0.5</td> <td>0.43</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>1 比 3</td> <td>0.635</td> <td>0.533</td> <td>0.492</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>1 比 5</td> <td>0.635</td> <td>0.585</td> <td>0.499</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>1 比 10</td> <td>0.635</td> <td>0.576</td> <td>0.55</td> <td colspan="3"></td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="7">雙氧水共熱法沉澱</th> </tr> <tr> <th>分鐘</th> <th>10</th> <th>20</th> <th>30</th> <th>0</th> <th>50</th> <th></th> </tr> <tr> <td>克數</td> <td>0</td> <td>0.016</td> <td>0.065</td> <td>0.103</td> <td>0.106</td> <td></td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="7">分解雙氧水</th> </tr> <tr> <th>方法</th> <th>0</th> <th>30</th> <th>60</th> <th colspan="3"></th> </tr> <tr> <td>對照組(無)</td> <td>0.635</td> <td>0.583</td> <td>0.577</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>鹼式沉澱法</td> <td>0.635</td> <td>0.56</td> <td>0.479</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>雙氧水共熱法(硫酸鈦)</td> <td>0.635</td> <td>0.567</td> <td>0.478</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>雙氧水共熱法(檸檬酸鈦)</td> <td>0.635</td> <td>0.315</td> <td>0.024</td> <td colspan="3"></td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="7">分解雙氧水</th> </tr> <tr> <th>球</th> <th>0</th> <th>30</th> <th>60</th> <th colspan="3"></th> </tr> <tr> <td>對照組(無)</td> <td>0.635</td> <td>0.583</td> <td>0.577</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>對照組(錳球)</td> <td>0.635</td> <td>0.581</td> <td>0.077</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>自製球</td> <td>0.635</td> <td>0.487</td> <td>0.366</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>0.635</td> <td>0.657</td> <td>0.576</td> <td colspan="3"></td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="7">光觸媒球</th> </tr> <tr> <th>P25</th> <th>海藻酸鈉</th> <th>管徑</th> <th>直徑 1</th> <th>水球重</th> <th>乾球重</th> <th>等重吸附率</th> <th>大小極限</th> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>1% 1mm</td> <td></td> <td>0.02g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>1.50% 1mm</td> <td></td> <td>0.02g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>2% 1mm</td> <td></td> <td>0.02g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>2.50% 1mm</td> <td></td> <td>0.02g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>1% 1mm</td> <td></td> <td>0.02g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>3%</td> <td>1% 1mm</td> <td></td> <td>0.02g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>5%</td> <td>1% 1mm</td> <td></td> <td>0.02g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>5%</td> <td>1% 1mm</td> <td></td> <td>0.02g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>1% 1mm</td> <td></td> <td>0.02g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>1% 3mm</td> <td></td> <td>0.062g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>1% 4.5mm</td> <td></td> <td>0.094g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>1% 7mm</td> <td></td> <td>0.141g</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>1% 1mm</td> <td>0.075mm</td> <td>0.0006g</td> <td></td> <td>17.90%</td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>3%</td> <td>1% 1mm</td> <td>1mm</td> <td>0.0011g</td> <td></td> <td>14.80%</td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>5%</td> <td>1% 1mm</td> <td>1.25mm</td> <td>0.0015g</td> <td></td> <td>39%</td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>7%</td> <td>1% 1mm</td> <td>1.5mm</td> <td>0.0018g</td> <td></td> <td>39.40%</td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>9%</td> <td>1% 1mm</td> <td>1.6mm</td> <td>0.002g</td> <td></td> <td>34.90%</td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>11%</td> <td>1% 1mm</td> <td>1.65mm</td> <td>0.0023g</td> <td></td> <td>35.50%</td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>13%</td> <td>1% 1mm</td> <td>1.68mm</td> <td>0.0025g</td> <td></td> <td>37.90%</td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>15%</td> <td>1% 1mm</td> <td>1.7mm</td> <td>0.0026g</td> <td></td> <td>19.30%</td> <td></td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1~15%</td> <td>1~15%</td> <td>1mm</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.75mm-1.7mm</td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1.50%</td> <td>1.50%</td> <td>1mm</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.75mm</td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>2%</td> <td>2% 1mm</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>太黏</td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>1% 3mm</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>1mm</td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1.50%</td> <td>1.50% 3mm</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>1.4mm</td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>2%</td> <td>2% 3mm</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>1.6mm</td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1%</td> <td>1% 5mm</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>1.25mm</td> </tr> <tr> <td>P25 球</td> <td>1.50%</td> <td>1.50% 5mm</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>1.6mm</td> </tr> </table>	分解雙氧水							載體比例	0	30	60				對照組	0.635	0.583	0.577				1 比 0.5	0.635	0.582	0.469				1 比 0	0.635	0.567	0.478				1 比 1	0.635	0.5	0.43				1 比 3	0.635	0.533	0.492				1 比 5	0.635	0.585	0.499				1 比 10	0.635	0.576	0.55				雙氧水共熱法沉澱							分鐘	10	20	30	0	50		克數	0	0.016	0.065	0.103	0.106		分解雙氧水							方法	0	30	60				對照組(無)	0.635	0.583	0.577				鹼式沉澱法	0.635	0.56	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				分解雙氧水							球	0	30	60				對照組(無)	0.635	0.583	0.577				對照組(錳球)	0.635	0.581	0.077				自製球	0.635	0.487	0.366				P25 球	0.635	0.657	0.576				光觸媒球							P25	海藻酸鈉	管徑	直徑 1	水球重	乾球重	等重吸附率	大小極限	P25 球	1%	1% 1mm		0.02g				P25 球	1%	1.50% 1mm		0.02g				P25 球	1%	2% 1mm		0.02g				P25 球	1%	2.50% 1mm		0.02g				P25 球	1%	1% 1mm		0.02g				P25 球	3%	1% 1mm		0.02g				P25 球	5%	1% 1mm		0.02g				P25 球	5%	1% 1mm		0.02g				P25 球	1%	1% 1mm		0.02g				P25 球	1%	1% 3mm		0.062g				P25 球	1%	1% 4.5mm		0.094g				P25 球	1%	1% 7mm		0.141g				P25 球	1%	1% 1mm	0.075mm	0.0006g		17.90%		P25 球	3%	1% 1mm	1mm	0.0011g		14.80%		P25 球	5%	1% 1mm	1.25mm	0.0015g		39%		P25 球	7%	1% 1mm	1.5mm	0.0018g		39.40%		P25 球	9%	1% 1mm	1.6mm	0.002g		34.90%		P25 球	11%	1% 1mm	1.65mm	0.0023g		35.50%		P25 球	13%	1% 1mm	1.68mm	0.0025g		37.90%		P25 球	15%	1% 1mm	1.7mm	0.0026g		19.30%		P25 球	1~15%	1~15%	1mm				0.75mm-1.7mm	P25 球	1.50%	1.50%	1mm				0.75mm	P25 球	2%	2% 1mm					太黏	P25 球	1%	1% 3mm					1mm	P25 球	1.50%	1.50% 3mm					1.4mm	P25 球	2%	2% 3mm					1.6mm	P25 球	1%	1% 5mm					1.25mm	P25 球	1.50%	1.50% 5mm					1.6mm
雙氧水共熱法																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
鈦原	方法	雙氧水	檸檬酸	載體比例	加熱溫度	轉換率																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	1	0		500	0%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	2	0		500	0%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0		500	75%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	4	0		500	74%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	5	0		500	76%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 0.5		500	84%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 1		500	81%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 3		500	89%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 5		500	99%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 10		500	96%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
鈦原	方法	雙氧水	檸檬酸	載體比例	加熱溫度	雙氧水分解率																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 0		500	25%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 0.5		500	27%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 1		500	33%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 3		500	23%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 5		500	22%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
硫酸鈦	雙氧水共熱	3	0.2 1 比 10		500	14%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
對照組						9.20%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
檸檬酸鈦雙氧水共熱法分解亞甲藍時間軸																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
雙氧水	0	10	20	30	40	50	60																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
對照	1.1	1.098	1.081	1.074	1.059	1.032	0.989																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
6	1.1	1.064	1.012	0.991	0.965	0.914	0.898																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
8	1.1	1.072	1.043	1.002	0.978	0.943	0.921																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
10	1.1	1.014	0.912	0.811	0.784	0.714	0.682																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
12	1.1	1.007	0.889	0.712	0.616	0.521	0.446																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
14	1.1	1.009	0.897	0.752	0.629	0.565	0.501																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
硫酸鈦雙氧水共熱法分解亞甲藍時間軸																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
雙氧水	0	10	20	30	40	50	60																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
對照	1	1	0.999	0.999	0.996	0.99	0.989																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
3 mL	1	0.98	0.973	0.942	0.843	0.791	0.751																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
4 mL	1	0.992	0.981	0.967	0.913	0.884	0.859																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
5 mL	1	0.987	0.979	0.944	0.865	0.834	0.801																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
分解雙氧水																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
載體比例	0	30	60																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
對照組	0.635	0.583	0.577																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1 比 0.5	0.635	0.582	0.469																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1 比 0	0.635	0.567	0.478																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1 比 1	0.635	0.5	0.43																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1 比 3	0.635	0.533	0.492																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1 比 5	0.635	0.585	0.499																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1 比 10	0.635	0.576	0.55																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
雙氧水共熱法沉澱																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
分鐘	10	20	30	0	50																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
克數	0	0.016	0.065	0.103	0.106																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
分解雙氧水																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
方法	0	30	60																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
對照組(無)	0.635	0.583	0.577																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
鹼式沉澱法	0.635	0.56	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																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
分解雙氧水																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
球	0	30	60																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
對照組(無)	0.635	0.583	0.577																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
對照組(錳球)	0.635	0.581	0.077																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
自製球	0.635	0.487	0.366																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
P25 球	0.635	0.657	0.576																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
光觸媒球																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
P25	海藻酸鈉	管徑	直徑 1	水球重	乾球重	等重吸附率	大小極限																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
P25 球	1%	1% 1mm		0.02g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	1%	1.50% 1mm		0.02g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	1%	2% 1mm		0.02g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	1%	2.50% 1mm		0.02g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	1%	1% 1mm		0.02g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	3%	1% 1mm		0.02g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	5%	1% 1mm		0.02g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	5%	1% 1mm		0.02g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	1%	1% 1mm		0.02g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	1%	1% 3mm		0.062g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	1%	1% 4.5mm		0.094g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	1%	1% 7mm		0.141g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
P25 球	1%	1% 1mm	0.075mm	0.0006g		17.90%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
P25 球	3%	1% 1mm	1mm	0.0011g		14.80%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
P25 球	5%	1% 1mm	1.25mm	0.0015g		39%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
P25 球	7%	1% 1mm	1.5mm	0.0018g		39.40%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
P25 球	9%	1% 1mm	1.6mm	0.002g		34.90%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
P25 球	11%	1% 1mm	1.65mm	0.0023g		35.50%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
P25 球	13%	1% 1mm	1.68mm	0.0025g		37.90%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
P25 球	15%	1% 1mm	1.7mm	0.0026g		19.30%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
P25 球	1~15%	1~15%	1mm				0.75mm-1.7mm																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
P25 球	1.50%	1.50%	1mm				0.75mm																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
P25 球	2%	2% 1mm					太黏																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
P25 球	1%	1% 3mm					1mm																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
P25 球	1.50%	1.50% 3mm					1.4mm																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
P25 球	2%	2% 3mm					1.6mm																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
P25 球	1%	1% 5mm					1.25mm																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
P25 球	1.50%	1.50% 5mm					1.6mm																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th>P25</th> <th>海藻酸鈉</th> <th>時間 (秒)</th> <th>P25</th> <th>海藻酸鈉</th> <th>時間 (秒)</th> <th>P25</th> <th>海藻酸鈉</th> <th>時間 (秒)</th> </tr> <tr> <td>1%</td> <td>1%</td> <td>100s</td> <td>1%</td> <td>0.10%</td> <td>4s</td> <td>1%</td> <td>1.50%</td> <td>225s</td> </tr> <tr> <td>3%</td> <td>1%</td> <td>125s</td> <td>1%</td> <td>0.50%</td> <td>18s</td> <td>1%</td> <td>2%</td> <td>699s</td> </tr> <tr> <td>5%</td> <td>1%</td> <td>185s</td> <td>1%</td> <td>1%</td> <td>100s</td> <td>1%</td> <td>2.50%</td> <td>1597s</td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="7">檢量線</th> </tr> <tr> <th colspan="3">低濃度</th> <th colspan="2">中濃度</th> <th colspan="2">高濃度</th> </tr> <tr> <td colspan="3">沒移除硫酸根</td> <td colspan="2">沒移除硫酸根</td> <td colspan="2">沒移除硫酸根</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.05</td> </tr> <tr> <td>320</td> <td>2.859</td> <td>320</td> <td>2.2</td> <td>320</td> <td>2.5</td> <td>0.1</td> </tr> <tr> <td>350</td> <td>1.533</td> <td>350</td> <td>0.796</td> <td>350</td> <td>3.3</td> <td>0.2</td> </tr> <tr> <td>380</td> <td>0.158</td> <td>380</td> <td>0.948</td> <td>380</td> <td>2.4</td> <td>0.4</td> </tr> <tr> <td>410</td> <td>0.084</td> <td>410</td> <td>1.127</td> <td>410</td> <td>2.5</td> <td>0.8</td> </tr> <tr> <td>440</td> <td>0.068</td> <td>440</td> <td>0.979</td> <td>440</td> <td>2.2</td> <td>1.6</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>2.728</td> </tr> <tr> <th colspan="3">低濃度</th> <th colspan="2">中濃度</th> <th colspan="2">高濃度</th> </tr> <tr> <td colspan="3">有移除硫酸根</td> <td colspan="2">有移除硫酸根</td> <td colspan="2">有移除硫酸根</td> </tr> <tr> <td>320</td> <td>2.476</td> <td>320</td> <td>2.5</td> <td>320</td> <td>2.4</td> <td>0.0625</td> </tr> <tr> <td>350</td> <td>0.465</td> <td>350</td> <td>1.69</td> <td>350</td> <td>1.3</td> <td>0.125</td> </tr> <tr> <td>380</td> <td>0.151</td> <td>380</td> <td>0.908</td> <td>380</td> <td>1.9</td> <td>0.2</td> </tr> <tr> <td>410</td> <td>0.151</td> <td>410</td> <td>0.975</td> <td>410</td> <td>2.2</td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td>440</td> <td>0.144</td> <td>440</td> <td>0.8</td> <td>440</td> <td>2</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>2.327</td> </tr> <tr> <td>1/10</td> <td>1/20</td> <td>1/100</td> <td>250/1</td> <td>1/500</td> <td>1/1000</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>0.079</td> <td>0.084</td> <td>0.081</td> <td>0.11</td> <td>0.079</td> <td>0.065</td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.179</td> <td>0.169</td> <td>0.245</td> <td>0.21</td> <td>0.107</td> <td>0.12</td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.327</td> <td>0.366</td> <td>0.355</td> <td>0.367</td> <td>0.264</td> <td>0.2</td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.698</td> <td>0.757</td> <td>0.679</td> <td>0.724</td> <td>0.524</td> <td>0.418</td> <td></td> </tr> <tr> <td>1.4</td> <td>1.468</td> <td>1.3</td> <td>1.446</td> <td>0.378</td> <td>0.127</td> <td></td> </tr> <tr> <td>2.5</td> <td>2.5</td> <td>2.5</td> <td>2.3</td> <td>0.357</td> <td>0.368</td> <td></td> </tr> <tr> <th colspan="3">pH1</th> <th colspan="2">pH2</th> <th colspan="2">pH3</th> </tr> <tr> <td>0.05</td> <td>0.125</td> <td>0.21</td> <td>0.073</td> <td>0.063</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.1</td> <td>0.219</td> <td>0.284</td> <td>0.181</td> <td>0.123</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.2</td> <td>0.405</td> <td>0.462</td> <td>0.319</td> <td>0.221</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.4</td> <td>0.81</td> <td>0.758</td> <td>0.649</td> <td>0.477</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.8</td> <td>1.74</td> <td>1.5</td> <td>1.286</td> <td>0.964</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>1.6</td> <td>2.471</td> <td>2.6</td> <td>2.243</td> <td>1.885</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.0625</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.125</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.25</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>1</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>2</td> </tr> </table>	P25	海藻酸鈉	時間 (秒)	P25	海藻酸鈉	時間 (秒)	P25	海藻酸鈉	時間 (秒)	1%	1%	100s	1%	0.10%	4s	1%	1.50%	225s	3%	1%	125s	1%	0.50%	18s	1%	2%	699s	5%	1%	185s	1%	1%	100s	1%	2.50%	1597s	檢量線							低濃度			中濃度		高濃度		沒移除硫酸根			沒移除硫酸根		沒移除硫酸根								0.05	320	2.859	320	2.2	320	2.5	0.1	350	1.533	350	0.796	350	3.3	0.2	380	0.158	380	0.948	380	2.4	0.4	410	0.084	410	1.127	410	2.5	0.8	440	0.068	440	0.979	440	2.2	1.6							2.728	低濃度			中濃度		高濃度		有移除硫酸根			有移除硫酸根		有移除硫酸根		320	2.476	320	2.5	320	2.4	0.0625	350	0.465	350	1.69	350	1.3	0.125	380	0.151	380	0.908	380	1.9	0.2	410	0.151	410	0.975	410	2.2	0.5	440	0.144	440	0.8	440	2	1							2.327	1/10	1/20	1/100	250/1	1/500	1/1000	2	0.079	0.084	0.081	0.11	0.079	0.065		0.179	0.169	0.245	0.21	0.107	0.12		0.327	0.366	0.355	0.367	0.264	0.2		0.698	0.757	0.679	0.724	0.524	0.418		1.4	1.468	1.3	1.446	0.378	0.127		2.5	2.5	2.5	2.3	0.357	0.368		pH1			pH2		pH3		0.05	0.125	0.21	0.073	0.063			0.1	0.219	0.284	0.181	0.123			0.2	0.405	0.462	0.319	0.221			0.4	0.81	0.758	0.649	0.477			0.8	1.74	1.5	1.286	0.964			1.6	2.471	2.6	2.243	1.885									0.0625							0.125							0.25							0.5							1							2	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="4">魚浮靈</th> </tr> <tr> <th>去硫有樟</th> <th>雙氧水</th> <th>雙氧水</th> <th>去硫</th> </tr> <tr> <td>0.03125</td> <td>0.376</td> <td>0.0625</td> <td>0.21</td> </tr> <tr> <td>0.0625</td> <td>0.489</td> <td>0.125</td> <td>0.284</td> </tr> <tr> <td>0.125</td> <td>0.733</td> <td>0.25</td> <td>0.462</td> </tr> <tr> <td>0.25</td> <td>1.222</td> <td>0.5</td> <td>0.758</td> </tr> <tr> <td>0.5</td> <td>2.1</td> <td>1</td> <td>1.5</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>2.3</td> <td>2</td> <td>2.6</td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th>魚浮靈</th> <th>1/10</th> <th>1/20</th> <th>1/100</th> <th>1/200</th> </tr> <tr> <td>0.047</td> <td>0.141</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.196</td> <td>0.236</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.377</td> <td>0.432</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>0.688</td> <td>0.802</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>1.4</td> <td>1.502</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>2.5</td> <td>2.728</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th>魚浮靈</th> <th>0.5</th> <th>0.4</th> <th>0.24</th> </tr> <tr> <td>雙氧水</td> <td>0.5</td> <td>0.54</td> <td>0.3</td> </tr> </table>	魚浮靈				去硫有樟	雙氧水	雙氧水	去硫	0.03125	0.376	0.0625	0.21	0.0625	0.489	0.125	0.284	0.125	0.733	0.25	0.462	0.25	1.222	0.5	0.758	0.5	2.1	1	1.5	1	2.3	2	2.6	魚浮靈	1/10	1/20	1/100	1/200	0.047	0.141				0.196	0.236				0.377	0.432				0.688	0.802				1.4	1.502				2.5	2.728				魚浮靈	0.5	0.4	0.24	雙氧水	0.5	0.54	0.3																																																																																																																																																																																																																																																																																										
P25	海藻酸鈉	時間 (秒)	P25	海藻酸鈉	時間 (秒)	P25	海藻酸鈉	時間 (秒)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
1%	1%	100s	1%	0.10%	4s	1%	1.50%	225s																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
3%	1%	125s	1%	0.50%	18s	1%	2%	699s																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
5%	1%	185s	1%	1%	100s	1%	2.50%	1597s																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
檢量線																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
低濃度			中濃度		高濃度																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
沒移除硫酸根			沒移除硫酸根		沒移除硫酸根																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
						0.05																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
320	2.859	320	2.2	320	2.5	0.1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
350	1.533	350	0.796	350	3.3	0.2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
380	0.158	380	0.948	380	2.4	0.4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
410	0.084	410	1.127	410	2.5	0.8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
440	0.068	440	0.979	440	2.2	1.6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
						2.728																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
低濃度			中濃度		高濃度																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
有移除硫酸根			有移除硫酸根		有移除硫酸根																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
320	2.476	320	2.5	320	2.4	0.0625																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
350	0.465	350	1.69	350	1.3	0.125																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
380	0.151	380	0.908	380	1.9	0.2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
410	0.151	410	0.975	410	2.2	0.5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
440	0.144	440	0.8	440	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
						2.327																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
1/10	1/20	1/100	250/1	1/500	1/1000	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
0.079	0.084	0.081	0.11	0.079	0.065																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
0.179	0.169	0.245	0.21	0.107	0.12																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
0.327	0.366	0.355	0.367	0.264	0.2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
0.698	0.757	0.679	0.724	0.524	0.418																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
1.4	1.468	1.3	1.446	0.378	0.127																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
2.5	2.5	2.5	2.3	0.357	0.368																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
pH1			pH2		pH3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
0.05	0.125	0.21	0.073	0.063																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
0.1	0.219	0.284	0.181	0.123																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
0.2	0.405	0.462	0.319	0.221																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
0.4	0.81	0.758	0.649	0.477																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
0.8	1.74	1.5	1.286	0.964																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
1.6	2.471	2.6	2.243	1.885																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
						0.0625																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
						0.125																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
						0.25																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
						0.5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
						1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
						2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
魚浮靈																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
去硫有樟	雙氧水	雙氧水	去硫																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
0.03125	0.376	0.0625	0.21																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
0.0625	0.489	0.125	0.284																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
0.125	0.733	0.25	0.462																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
0.25	1.222	0.5	0.758																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
0.5	2.1	1	1.5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1	2.3	2	2.6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
魚浮靈	1/10	1/20	1/100	1/200																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
0.047	0.141																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
0.196	0.236																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
0.377	0.432																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
0.688	0.802																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
1.4	1.502																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
2.5	2.728																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
魚浮靈	0.5	0.4	0.24																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
雙氧水	0.5	0.54	0.3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	

【評語】 052603

本作品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，用以偵測殭屍蝦所含之魚浮靈是否超標，並將其應用於鑑別自製光觸媒分解魚浮靈的效能。建議報告內容應刪除近兩年學長的研究部分，改以文獻引用的扼要文字說明即可。實驗數據常有上、下起伏的問題，應以三重複實驗確定之。對照文獻結果時，不要將原文、原圖直接複製。濃度數值，應注意有效位數，並以科學記號表示之。實驗數據的動力分析圖只採三點，較難以呈現各種條件曲線比例之間的關聯性及獲得具體結論。結論較像是結果的總整理，建議將研究成果的主要亮點，以一段敘述整理成結論，將更簡潔清楚。

作品簡報

中華民國第62屆中小學科學展覽會
National Primary&High School Science Fair In New Taipei City

全國科展在新北

新 知 所 向 / 由 你 掌 舵



過氧化鈦應用於檢量線 及光觸媒之製作

環境學科

052603

摘要與架構

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 Ti^{4+} - H_2O_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球分解魚浮靈的效能。

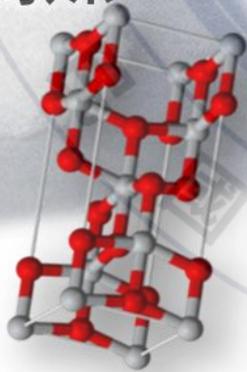
實驗透過觀察四價鈦的水解沉澱性質，開發雙氧水共熱方法來製作二氧化鈦，並確認添加檸檬酸對合成良好光觸媒的優勢性，決定最佳反應物濃度、合成時間等參數。本研究更進一步將製作出的光觸媒粉體分散於矽藻土表面，意外發現適當的混合比例可以提升複合光觸媒的材料經濟。此外為了方便回收，實驗控制許多參數製作可控大小的光觸媒球，最後將其應用於處理過氧化氫的分解。

本研究賣點在於改良傳統偵測過氧化氫方法，使定量更準確。



複合光觸媒

魚浮靈
(固態雙氧水)



光觸媒球

殭屍蝦

檢量線

速測[過氧化氫]

最大吸收波長

檸檬酸緩衝液

降低檢測成本

雙氧水
共熱法

鈦源

檸檬酸鈦

硫酸鈦

雙氧水反應濃度

加熱時間

檸檬酸

配合用途

造粒

載體

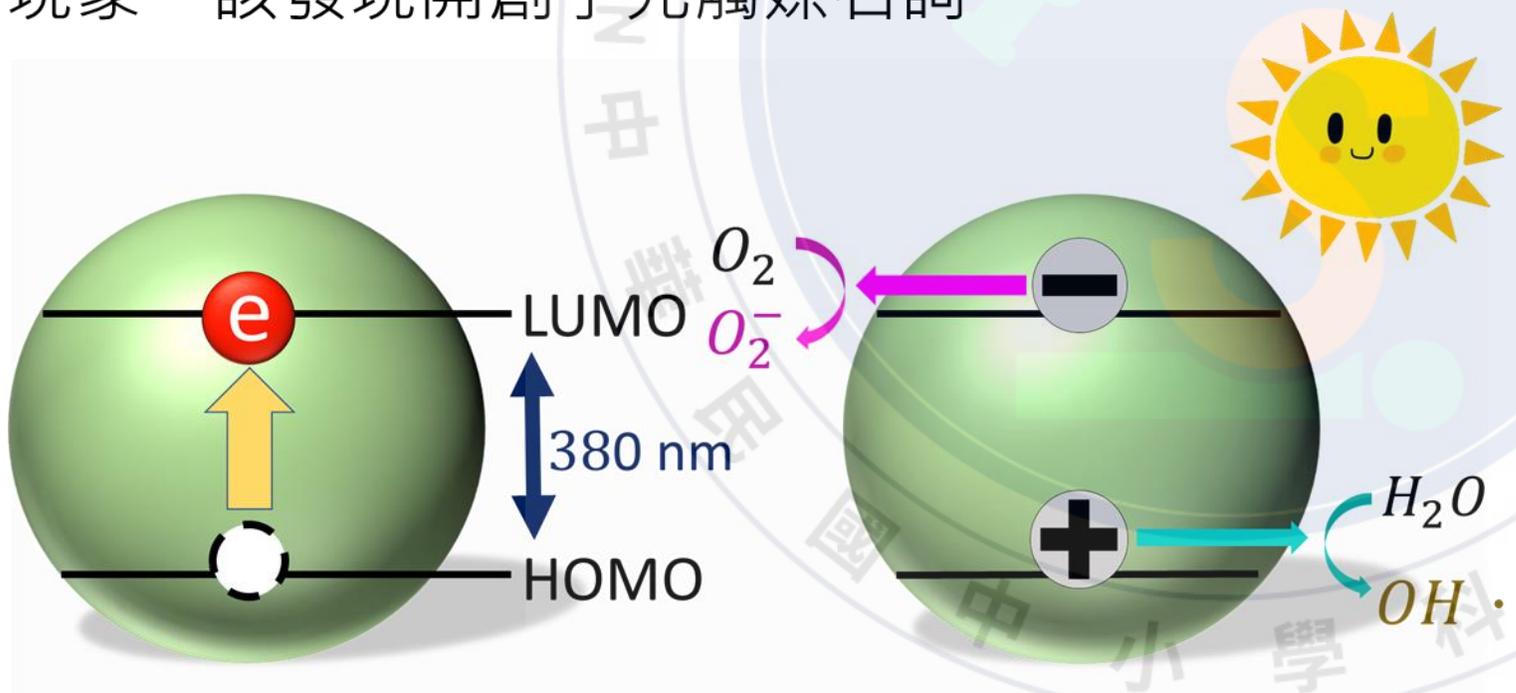
實測分解過氧化氫

文獻回顧

1972年《Nature》雜誌曾發表論文。

“本多-藤島效應” (Honda-Fujishima Effect)

二氧化鈦單晶表面在紫外光照射下導致水的光分解現象。該發現開創了光觸媒名詞。



參考

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

第20屆旺宏科學獎(延續)

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

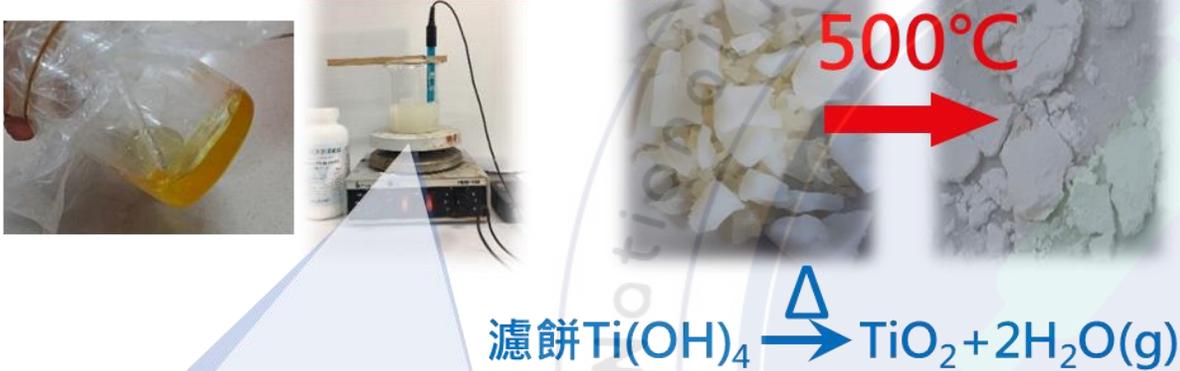
有鑑於 TiCl_4 水氣敏感
進一步研究

檸檬酸鈦發展潛力



雙氧水共熱法製作光觸媒

鹼式沉澱法(延續)



【圖】檸檬酸鈦在不同pH水中沉澱情形(文獻回顧)

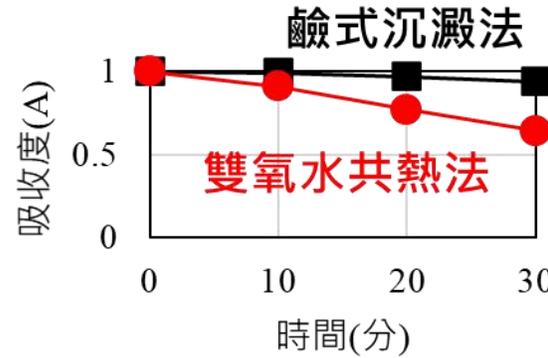


【圖】濾液以雙氧水檢驗(文獻回顧)

雙氧水共熱法



【圖】過氧化鈦水溶液經 $80^\circ C$ 加熱不同時間時的沉澱量



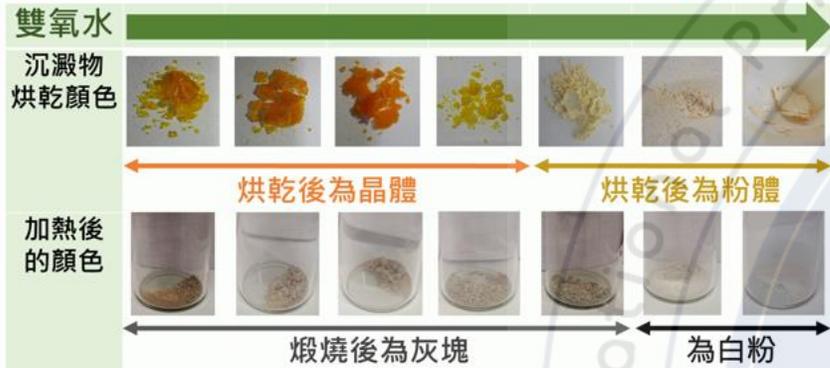
【圖】不同方法合成之二氧化鈦分解亞甲藍染料的效能比較

共熱時間以40分鐘為主

	雙氧水共熱	鹼式沉澱
環保		廢液為高鹼
成本	不需額外加鹼	

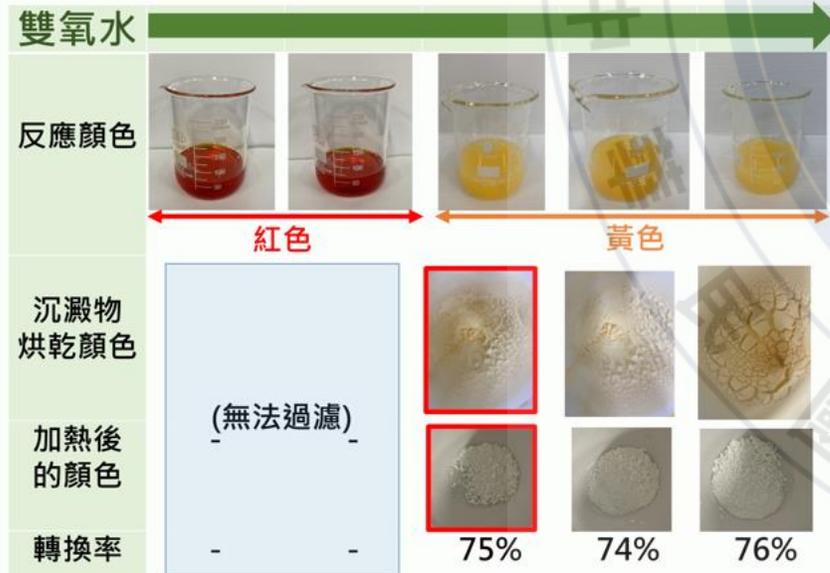
合成中「檸檬酸」扮演的角色

〔檸檬酸鈦 為鈦源〕 改變雙氧水添加量



【圖】探討以檸檬酸鈦進行雙氧水共熱法之雙氧水最佳濃度

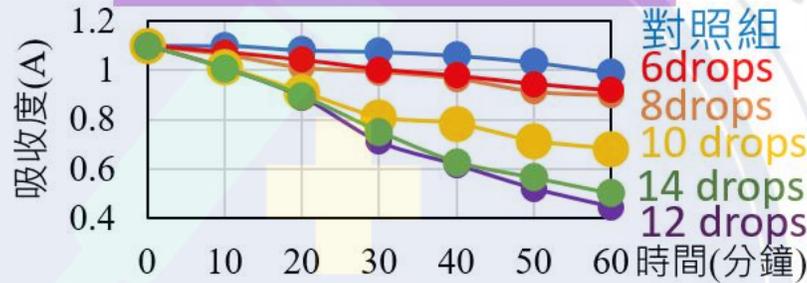
〔硫酸鈦 為鈦源〕 改變雙氧水添加量



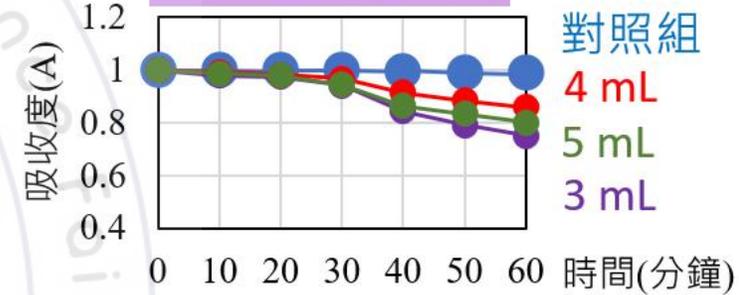
【圖】探討以硫酸鈦進行雙氧水共熱法之雙氧水最佳濃度

以分解「染料」效果為依據探討雙氧水添加量

硫酸鈦+檸檬酸為原料

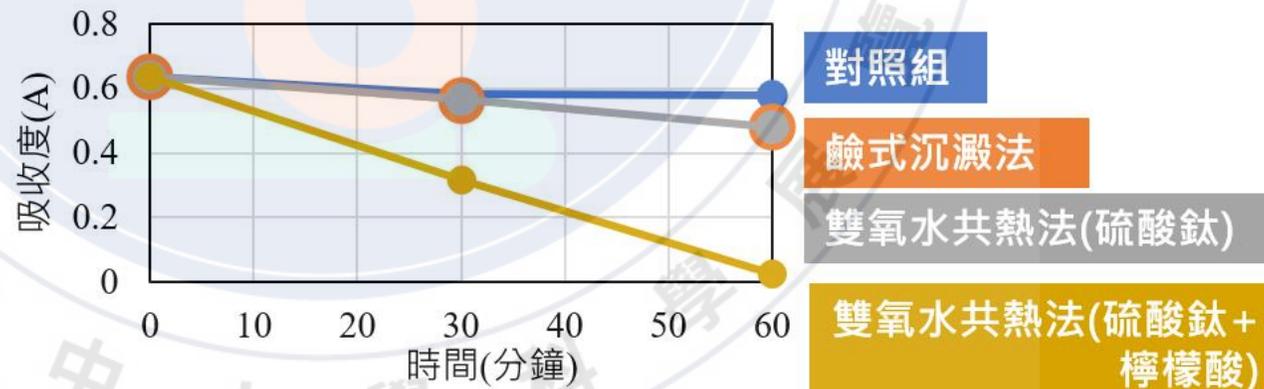


硫酸鈦為原料



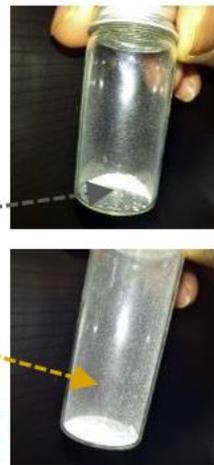
【圖】不同比例雙氧水/鈦源共熱法之粉餅經500°C合成之二氧化鈦的光催效能 (0.002 g粉體分散於1.5 mL的亞甲藍，照射紫外線)

以分解「雙氧水」效果作為比較合成法差異

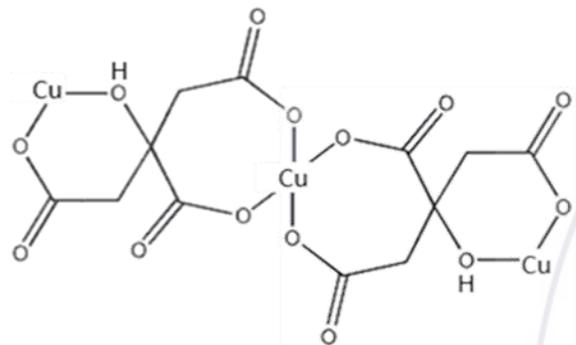


【圖】不同合成法之粉體分解雙氧水效能 (0.002 g粉體分散於1.5 mL、0.4M的H₂O₂，照射紫外線)

檸檬酸在雙氧水共熱法的合成優勢



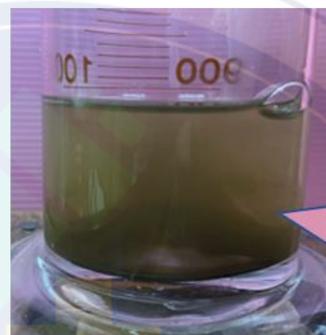
雙氧水共熱法機制與「雙氧水」角色



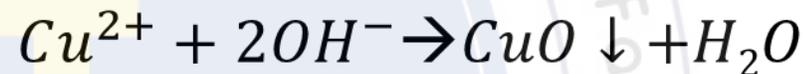
【圖】檸檬酸銅螯合物



H_2O_2
加熱



黑色固體可溶於酸，
證明是為氧化銅

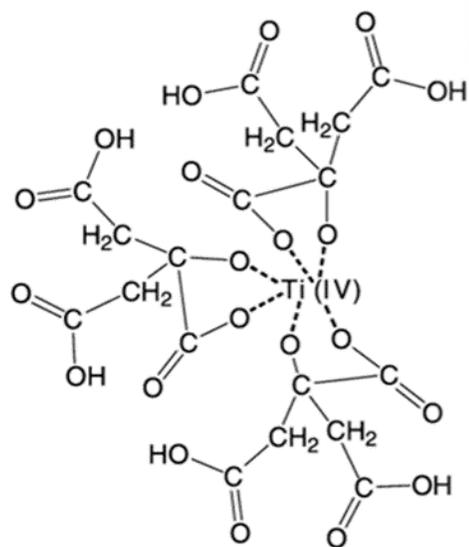


【圖】參考本氏液與雙氧水共熱結果

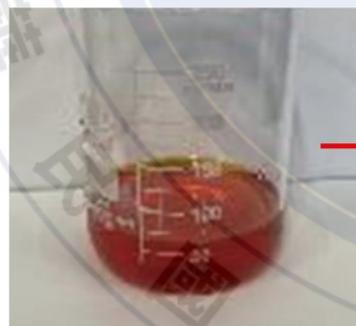
檸檬酸會被過氧化氫破壞

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

粉體表面易附著邊壁
具奈米材料物理特性



【圖】檸檬酸鈦螯合物



加熱



【圖】推測檸檬酸鈦與雙氧水共熱結果使鈦離子緩慢水解



沉澱顆粒

檸檬酸+鈦離子
(Ti^{4+} 受檸檬酸保護
而緩慢水解)

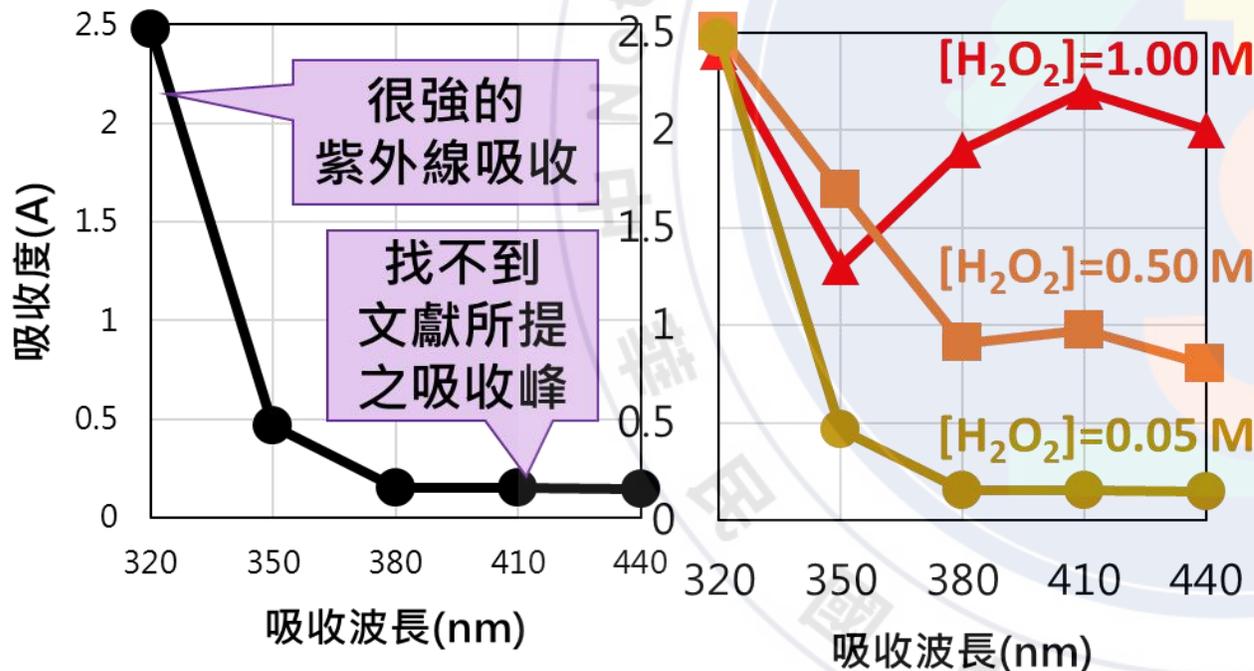


沉澱顆粒

只含鈦離子
(Ti^{4+} 直接水解
形成較大沉澱聚集)

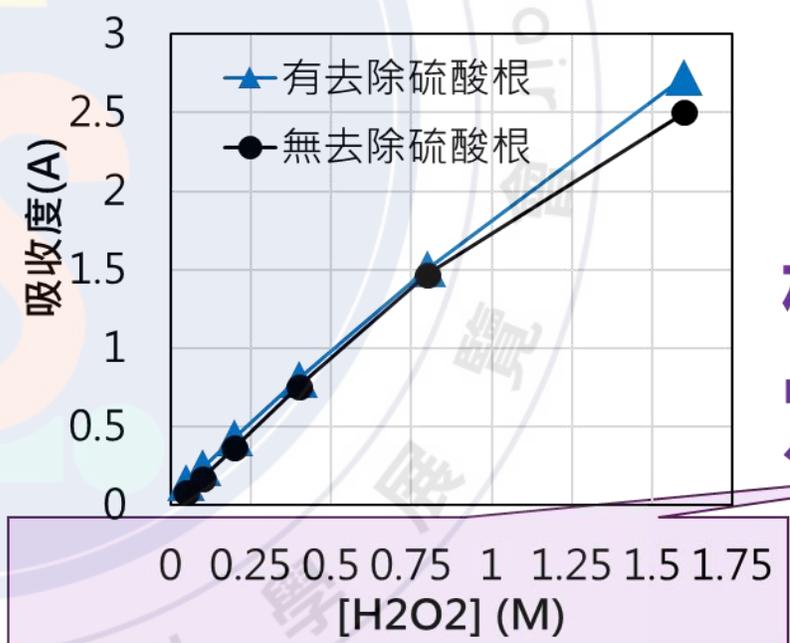
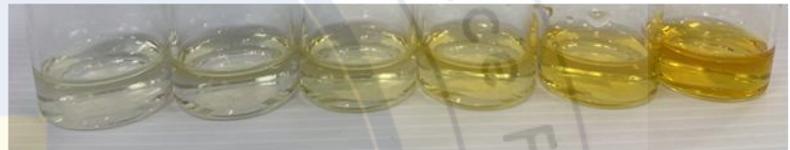
建立過氧化氫檢量線

1、找到最大最大吸收波長為 410 nm附近



【圖】四價鈦與雙氧水混合後的水溶液吸收光譜

2、標定檢量濃度及確認[SO₄²⁻]不影響數據



【圖】有無移除硫酸根的檢測液對過氧化氫檢量線的影響

移除硫酸根



標定



【圖】以過錳酸鉀滴定雙氧水 (變色終點為紫色)

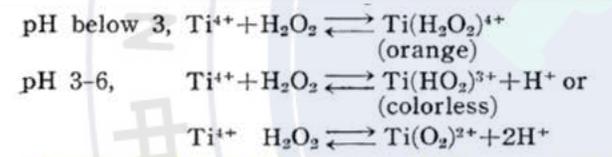
建立魚浮靈檢量線

3、加入緩衝液使檢量線能進一步偵測魚浮靈

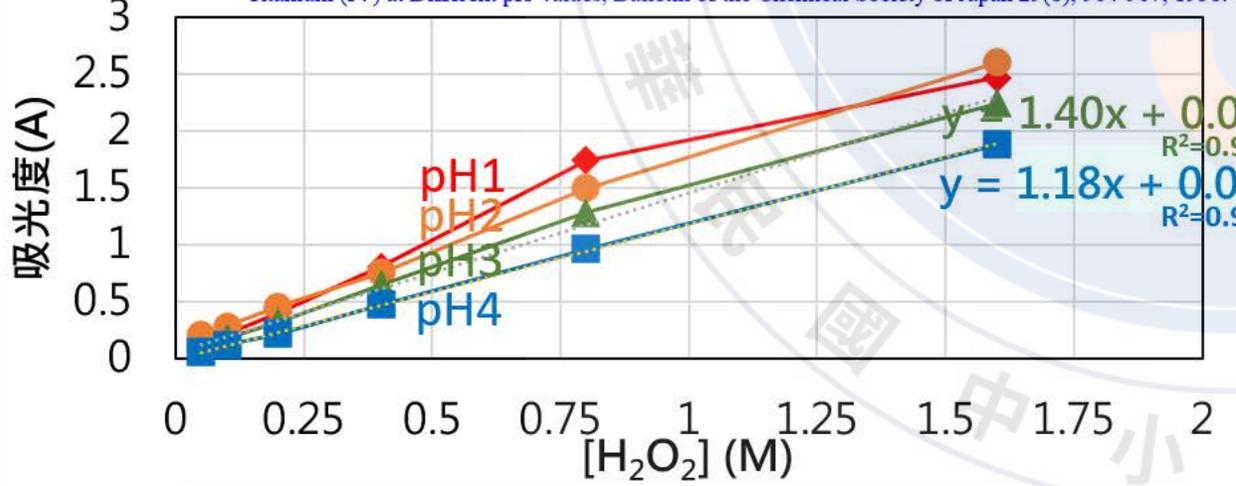


【圖】魚浮靈+檢測液(無緩衝液) 【圖】魚浮靈+檢測液(有緩衝液)

無法顯色

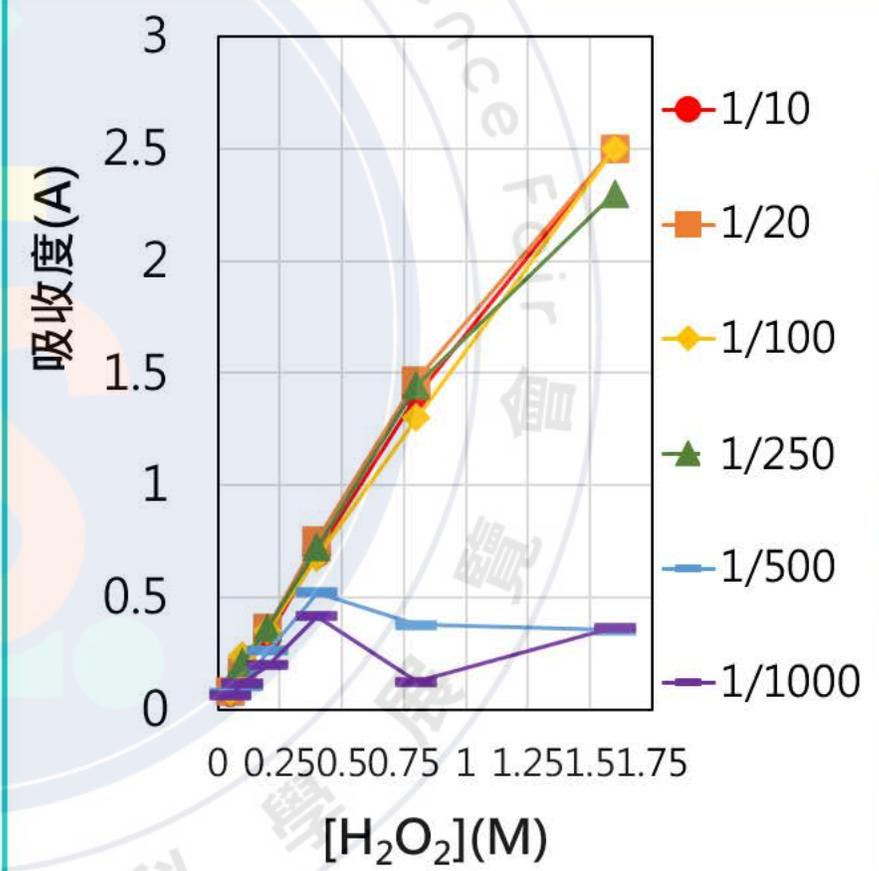


Motoshichi MORI, Muraji SHIBATA, Eishin KYUNO and Syu ITO, Reaction of Hydrogen Peroxide with Titanium (IV) at Different pH Values, Bulletin of the Chemical Society of Japan 29(8), 904-907, 1956.

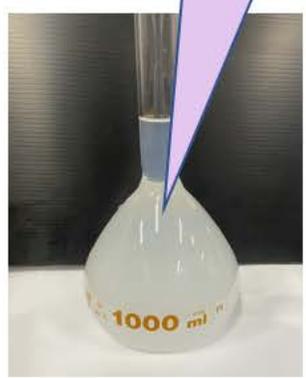


【圖】不同pH緩衝液(檸檬酸/檸檬酸鈉)之檢量線

4、可使檢測液中硫酸鈦的劑量成本下降



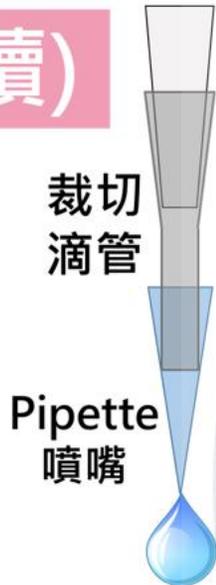
稀釋成 1/500時 Ti(SO₄)₂會產生混濁



【圖】不同稀釋倍率之硫酸鈦(含pH3檸檬酸共軛緩衝液)作為檢測液之過氧化氫檢量線

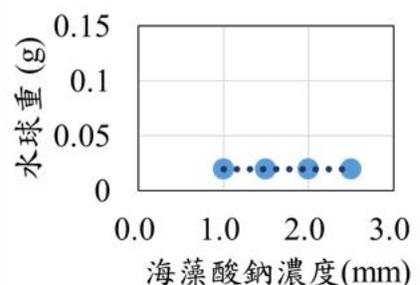
製作光觸媒球

造粒(延續)

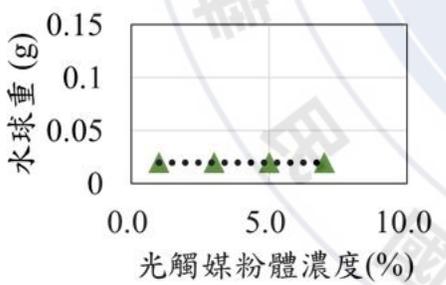


控制參數
 管徑 → 球錠直徑
 光觸媒粉濃度 → 球錠成分(光觸媒/海藻酸鈣)

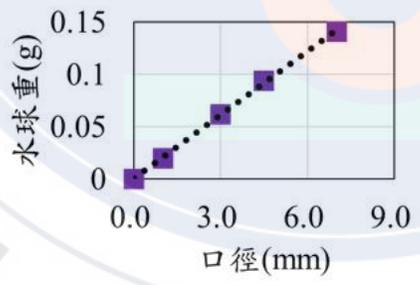
【圖】改裝的分液漏斗用於造粒



【圖】不同海藻酸鈉濃度，白漿滴落的水球重量

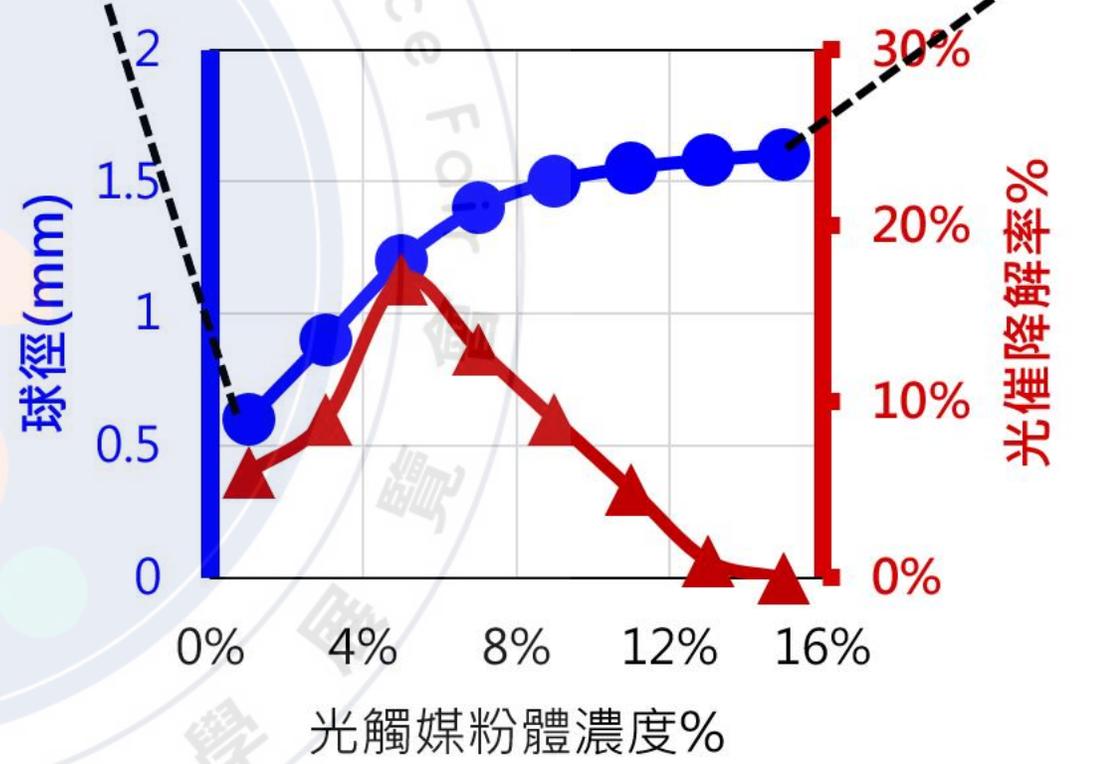
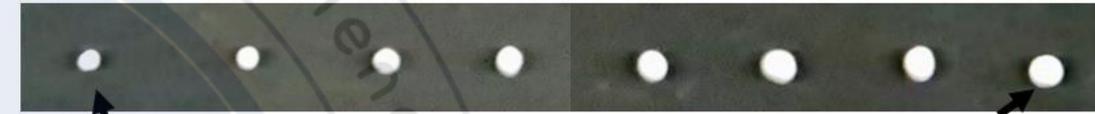


【圖】不同光觸媒粉體濃度，白漿滴落的水球重量



【圖】不同噴嘴口徑，白漿滴落的水球重量

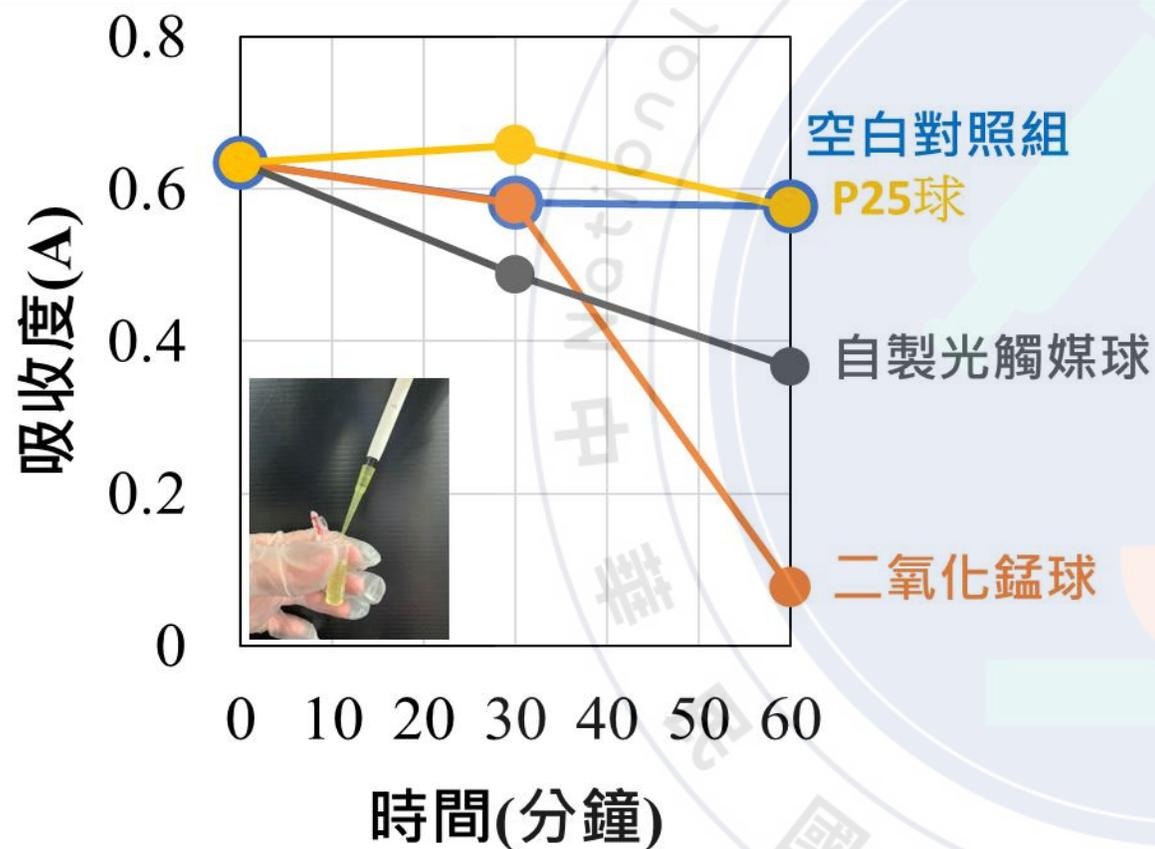
最佳材料經濟



【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

應用-降解H₂O₂實測自製光觸媒效能

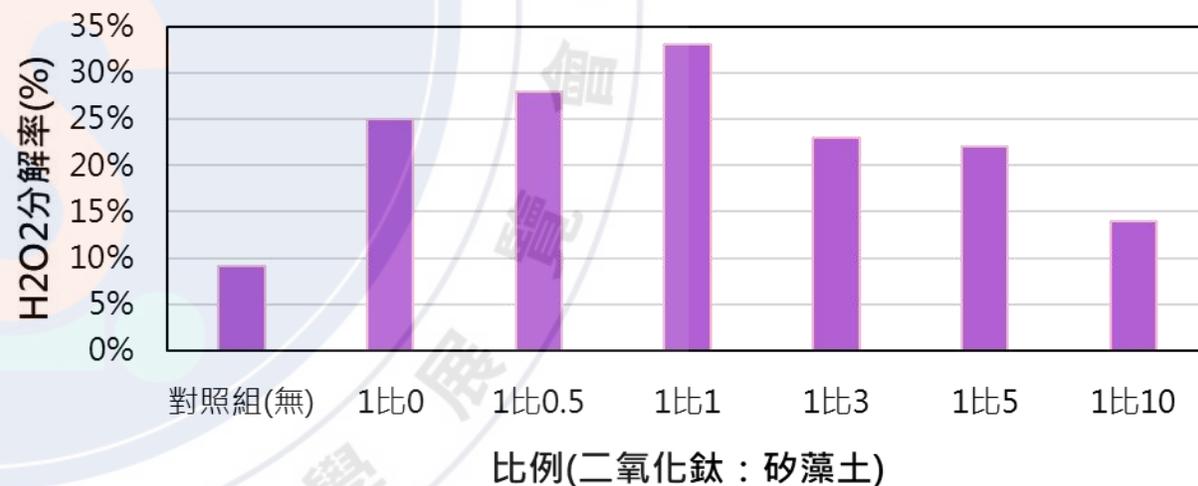
球形催化劑利於回收



【圖】自製光觸媒球分解雙氧水效能
(0.002 g粉體分散於1.5 mL、0.4 M的H₂O₂，照射紫外線)

催化劑載體提升材料經濟

比例	1:0	1:0.5	1:1	1:3	1:5	1:10
粉體外觀						
轉換率	75%	84%	81%	84%	88%	84%



【圖】雙氧水共熱法製作不同TiO₂ : 矽藻土比例之複合光觸媒分解雙氧水60分鐘
(0.002 g複合光觸媒分散於1.5 mL、0.4 M的H₂O₂照射紫外光燈)

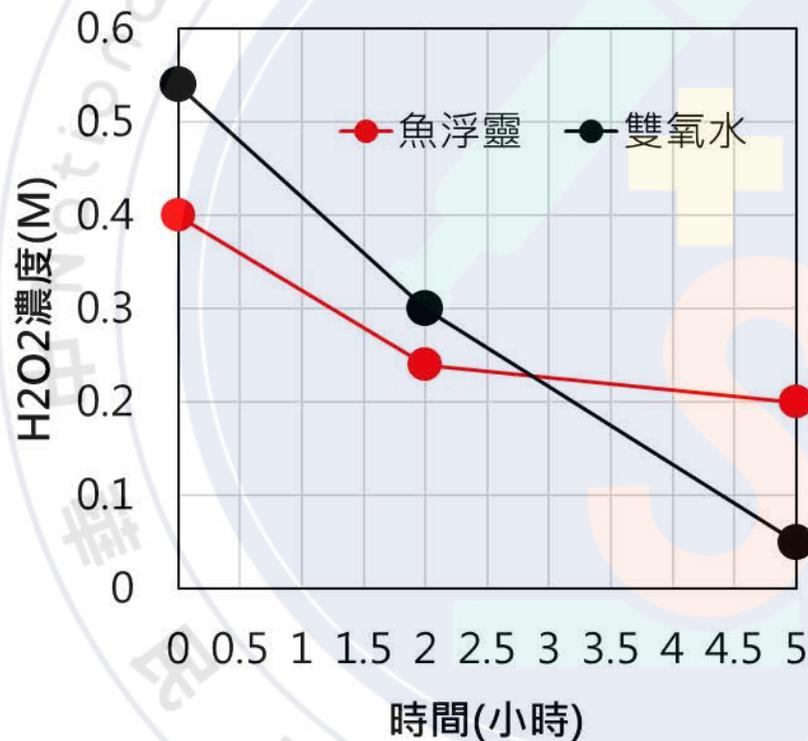
應用-殭屍蝦的檢測

抓出
不肖業者

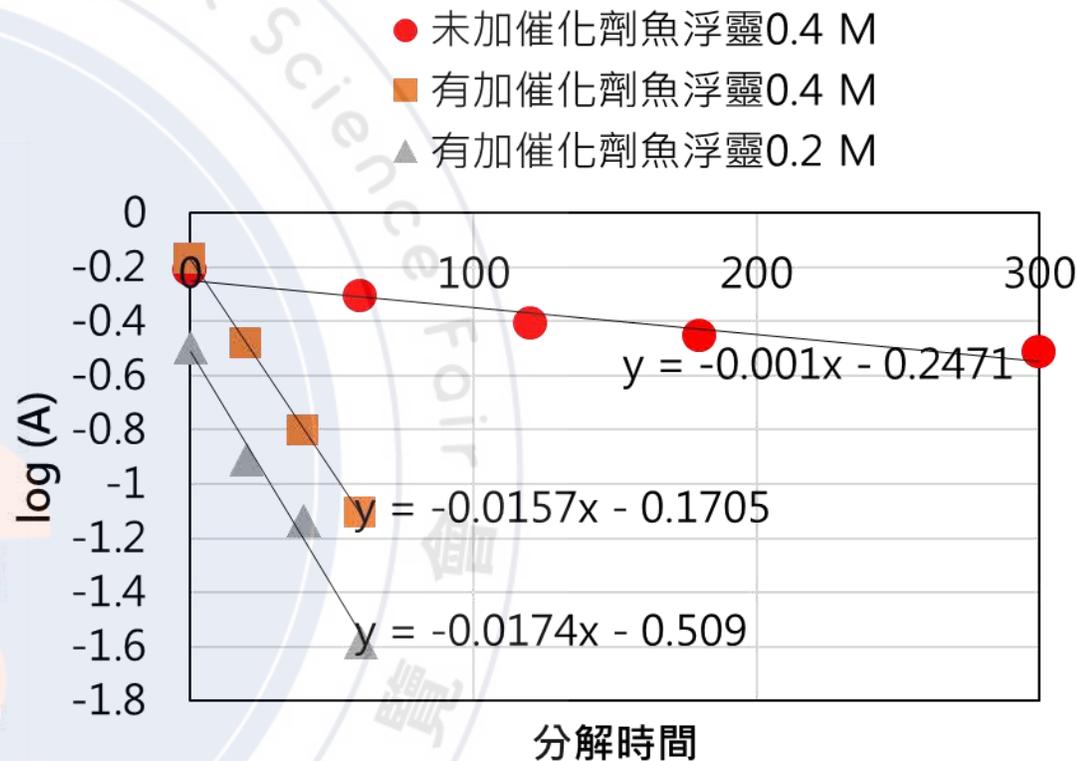
魚浮靈是否隨時間消退？
抓不到？



【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】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(尚未加入催化劑)



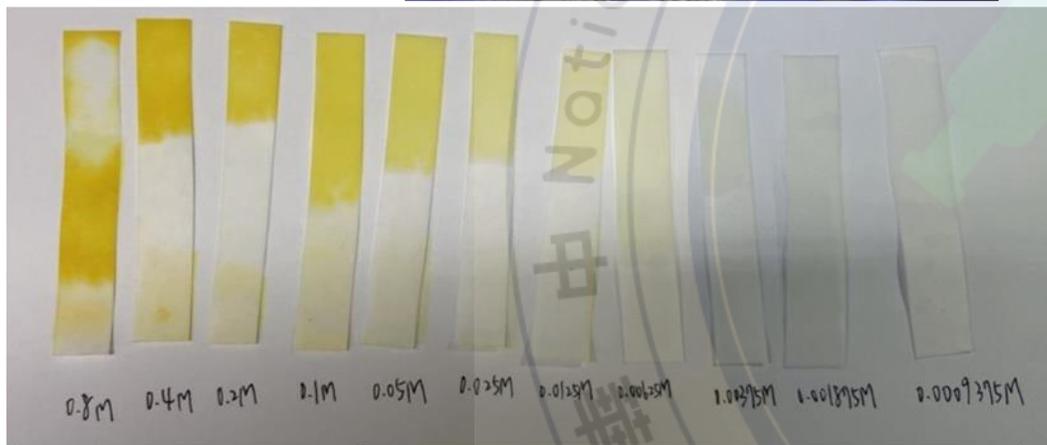
【圖】有無添加光觸媒進行催化分解，
魚浮靈分解均為一級反應

**這表示低濃度魚浮靈會在水
中殘存較長一段時間**

應用-開發魚浮靈試紙

提供消費者參考\$

證明業者
清白？



【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



【圖】市售Quantofix試紙上滴加不同濃度魚浮靈

【表】各種檢測液、試紙價格比較

	偵測極限	價格/測一次	
[微杏食安]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	勝
Quantofix過氧化氫試紙/張	標示0.5 ppm (實測0.1 ppm)	~12元	
本研究開發之試紙/張	3 ppm(肉眼)	< 0.35元	勝

陸、結論

1. 雙氧水共熱法製作 TiO_2 最佳參數為1 g $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2(\text{aq}, 24\%)$ /100 mL水·添加3 mL雙氧水·0.2 mL檸檬酸·共熱40分鐘。
2. 雙氧水共熱法的效果較鹼式沉澱法佳·其中以檸檬酸鈦所做成的光觸媒比硫酸鈦為原料的效果較佳。
3. 檢測液中使用1/250稀釋倍率的硫酸鈦作為四價鈦的來源降低檢測成本。
4. 魚浮靈的鹼性很強(0.1 M可達 $\text{pH}>9$)·實驗選用 $\text{pH}3$ 的檸檬酸做為緩衝液。
5. 海藻酸鈉:二氧化鈦 = 1:5的二氧化鈦球材料經濟高
6. 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%。

