

中華民國第 61 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 化學科

050215

手機攝像彩度結合光度滴定法應用於酸鹼微型
模組及解離常數之測定

學校名稱：臺北市立第一女子高級中學

作者： 高二 陳品淇 高二 韓孟臻	指導老師： 江慧玉
-------------------------	--------------

關鍵詞：光度滴定、酸鹼滴定、解離常數

摘要

本研究自行組裝微型滴定裝置，建立常見指示劑(甲基紅、酚紅、酚酞及廣用試劑)之酸鹼滴定模組，運用實驗開發的像素分析法，由像素加總值與滴定體積之程式推知當量點體積，所有實驗誤差均不超過 0.30 %，具有高準確度，且此實驗模組之濃度檢測極限可達 10^{-4} M。將微型裝置應用於指示劑解離常數的測定，測得甲基紅、溴瑞香草酚藍及酚酞之 pK_a 分別為 4.95、7.11 及 9.40，與理論值幾乎一致；進一步以 RGB 值二次微分找出指示劑更精確的變色範圍，如甲基紅在 $[HIn]/[In^-] > 7.65$ 時會完全呈現酸型顏色、 $[In^-]/[HIn] > 6.55$ 會顯現鹼型顏色，其變色範圍為 pH 4.06~5.77。本研究成功簡化傳統滴定與解離常數測定的實驗步驟與器材，達到簡潔、可監測之綠色化學願景。

壹、研究動機

在高中化學課程中，「滴定」的概念與實驗是非常重要的內容，例如酸鹼滴定、氧化還原滴定等。每每進行酸鹼滴定實驗，總需要架設大型滴定裝置，包括鐵架、滴定管架及滴定管等，同時也會消耗大量的酸、鹼溶液，且常需要重複 2~3 次，以計算平均值確認準確度與精密度。因此我們想要改良傳統滴定裝置，設計一個微型裝置、簡化實驗器材、減少藥品溶液用量，以達到減廢、物盡、節能等目的。

以酸鹼滴定為例，隨著 $NaOH(aq)$ 滴入含酚酞及酸性溶液的錐形瓶中，瓶內溶液逐漸從無色轉為淡粉紅色，甚至瞬間呈現鮮艷的桃紅色。看著瓶內溶液的顏色變化，我們不禁思考：酚酞指示劑的顏色變化有深淺差別，且顏色的深淺隨滴加的滴定劑體積改變，那麼「顏色」是否可用來決定實驗應停止之瞬間呢？因此我們設計以拍照記錄滴定過程，配合撰寫資訊程式，運用溶液顏色的像素變化來決定當量點，且將範圍擴展至酚酞以外的指示劑。此外，我們想要運用高中化學的緩衝溶液概念，進一步將微型裝置應用於指示劑的解離常數測定。

貳、研究目的

- 一、探討使用手機攝像像素法作為酸鹼滴定檢測當量點之可行性
- 二、設計並建構微型裝置，進行各式酸鹼溶液組合之滴定檢測
- 三、選擇不同種類之指示劑，探討像素法檢測酸鹼滴定實驗之模組
- 四、運用微型裝置，探討不同指示劑之變色範圍並測定其解離常數

參、研究設備及器材

- 一、器材：滴定裝置(鐵架、滴定管夾、滴定管)、安全吸球、吸量管、燒杯(250 mL)、錐形瓶(250 mL)、磁石(攪拌用)、pH meter、凸透鏡、3D 列印機、比色槽、比色槽架、LED 燈箱、黑色膠帶、步進馬達、壓克力板、針筒(12mL)、電池、LED 燈泡(白光)、電腦、手機
- 二、藥品：NaOH、HCl、CH₃COOH、NH₃、H₂NCH₂COOH、H₃BO₃、KHP、溴瑞香草酚藍、廣用試劑、甲基紅、酚紅、酚酞

肆、研究過程或方法

一、研究原理

(一) 灰階影像處理

1. 運用 RGB 像素中紅光(Red)、綠光(Green)、藍光(Blue)以不同比例疊加，產生不同的色彩。在 24 位元模式中，各以 8 位元儲存紅、綠、藍光的亮度，故每個色光的數值範圍為 0~255，有 $2^8=256$ 種，三種色光共可組合出 $(2^8)^3=2^{24}$ 種顏色。
2. 以單色變化的酚酞指示劑而言，可將彩色影像灰階化，就顏色本身的深度(色深)來探討滴定過程的變化，本研究所採用之 RGB 轉換灰階(gray)的公式如下：

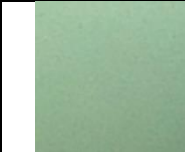
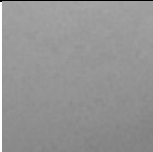




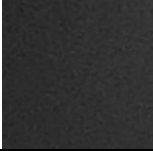

$$gray = 0.299 * R + 0.587 * G + 0.114 * B$$

灰階像素的數值 0~255 共 256 種，數值最大值為 255 時，表示色深最淺、亮度最高。我們將實驗圖片劃分為 10^6 個方格，運用像素值總和來描述色深。

(二) 全彩顏色處理

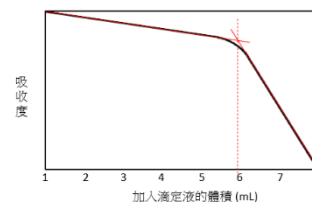
1. 對於甲基紅、酚紅、廣用試劑等雙色或多色變化指示劑，在 RGB 像素中有其變化趨勢較大者，因此我們採用 Image J 軟體進一步分離影像的 R、G、B，並觀察 RGB 數值分別在滴定過程中的趨勢變化。
2. 全彩影像可分離出 R、G、B 三個像素值，當影像看起來越暗，表示該像素值越小。如表 4-1，以廣用試劑為例，當顏色由綠色轉為藍色時，R 與 G 影像變暗，表示 R、G 像素值皆變小；B 影像變亮，顯示肉眼觀察變為藍色時，B 像素值會變大。

表 4-1 全彩影像分離出的 RGB 圖層(以廣用試劑為例)

原始影像	R 值影像	G 值影像	B 值影像
			
			

(三) 光度滴定法

1. 光度滴定法的原理是利用滴定過程中溶液吸光度的變化來判定滴定終點。以吸光度為縱軸，滴定液體積為橫軸，由於滴定終點前後吸光度有大幅差異，因此會有兩條斜率不同的直線，可由此兩條直線交點得知當量點體積。



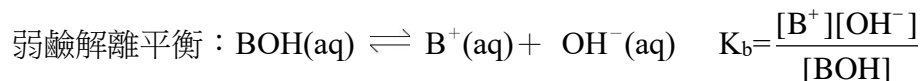
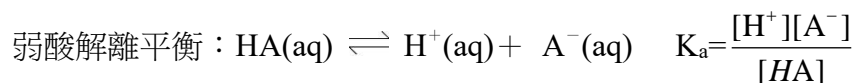
光度滴定曲線

2. 在本研究中，我們改以像素加總值為縱軸，滴定液體積為橫軸，因為指示劑在當量點前後會有明顯的顏色差異，同樣可由像素加總值突變的瞬間決定當量點體積。

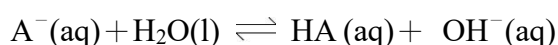
(四) 酸鹼滴定模組

1. 依循高中化學酸鹼滴定，達到當量點時，反應耗去的 H^+ 莫耳數 = OH^- 莫耳數；不論是強酸或弱酸，在當量點時皆會完全解離，因此可計算得知酸(或鹼)物質的初始濃度。
2. 在高中實驗中鮮少進行弱酸-弱鹼的滴定，由於其當量點不易決定，必須更嚴格、精準選擇適合的指示劑，才能使滴定終點接近當量點。此類滴定在當量點時，需同時考慮鹽類

解離之陽離子(弱鹼的共軛酸)與陰離子(弱酸的共軛鹼)的水解反應，此時溶液的 pH 值推論如下：(弱酸以 HA 表之，弱鹼以 BOH 表之)



達到當量點時，鹽類發生水解：



$$\text{由質量守恆：} C_0 = [\text{BOH}]_{\text{平}} + [\text{B}^+]_{\text{平}} = [\text{HA}]_{\text{平}} + [\text{A}^-]_{\text{平}} \dots\dots(1)$$

$$\text{由電荷守恆：} [\text{B}^+]_{\text{平}} + [\text{H}^+]_{\text{平}} = [\text{A}^-]_{\text{平}} + [\text{OH}^-]_{\text{平}} \dots\dots(2)$$

$$\text{式(1)-式(2)：} [\text{BOH}]_{\text{平}} - [\text{H}^+]_{\text{平}} = [\text{HA}]_{\text{平}} - [\text{OH}^-]_{\text{平}}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{K_b} - [\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a} - [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{B}^+]}{K_b} \times \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{上式同乘上} [\text{H}^+] \text{後再移項：} [\text{H}^+]^2 \left(\frac{[\text{A}^-]}{K_a} + 1 \right) = K_w \left(\frac{[\text{B}^+]}{K_b} + 1 \right)$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{K_b} \times \frac{([\text{B}^+] + K_b)}{([\text{A}^-] + K_a)}}$$

由於 $[\text{B}^+] \gg K_b$ ， $[\text{A}^-] \gg K_a$ ；且鹽類溶液中： $[\text{B}^+] = [\text{A}^-]$

$$\text{故上式可簡化成：} [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{K_b}}$$

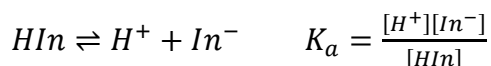
3. 在酸鹼滴定過程中，達當量點之前的溶液同時存在著弱酸(鹼)及其弱酸(鹼)鹽，可作為緩衝溶液。以強鹼-弱酸滴定為例：

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \text{兩邊取} -\log \text{後，可得：} \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

因此以數學運算方式繪製出 pH 與 $\log \frac{[A^-]}{[HA]}$ 關係圖，即可從其截距得知 pKa。

(五) 指示劑之解離常數

酸鹼指示劑是結構較繁雜的有機弱酸或弱鹼，例如實驗室中常見的酚酞、甲基紅或酚紅都是屬於弱酸；若以 HIn 表示弱酸型指示劑，其共軛鹼以 In⁻表之，則指示劑的解離反應如下表示：

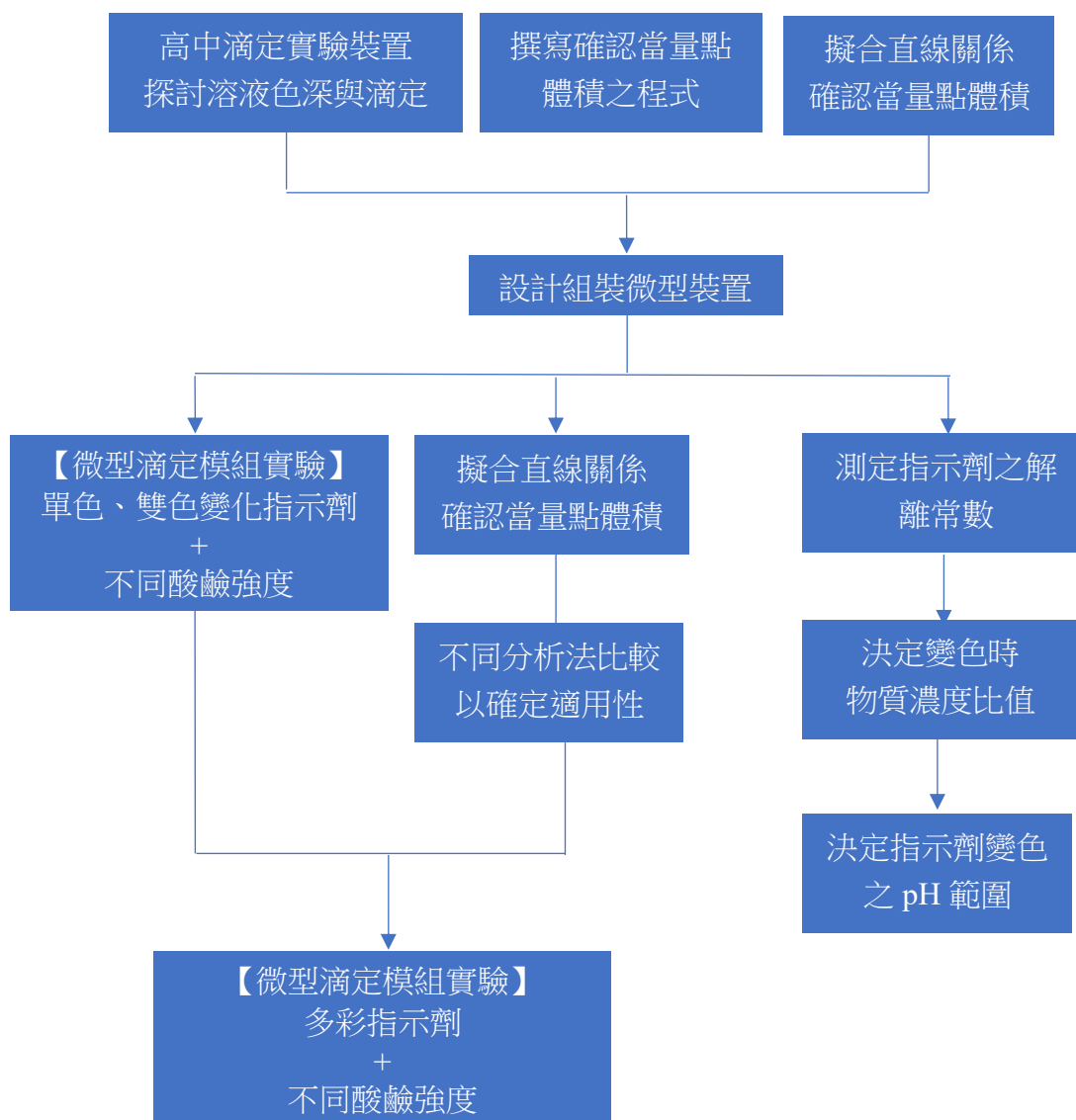


在酸性溶液中，主要顯現酸式分子 HIn 的顏色；在鹼性下顯現 In⁻的顏色。在一定的 pH 範圍內，可以觀察到酸式與鹼式顏色的變化，例如酚酞的變色範圍為 pH 8.0~10.0，pH<8.0 時溶液為無色，pH>10.0 時呈紅色。

在實際狀況下，受到人眼對於顏色分辨能力的限制，目測酸鹼指示劑從一種顏色變為另一種顏色的過程，只能在一定的 pH 變化範圍內。由於肉眼對顏色判斷的侷限性，指示劑的理論變色範圍與實際狀況會有差異；我們的實驗採用圖片像素法作為檢測準則，可避免人眼對於顏色種類敏感度的差異性。因此我們以自製微型裝置，採用滴定方法、分析圖像及像素變化，以進行指示劑之解離常數的測定。

指示劑名稱	酸鹼變色之 pH 值範圍
甲基紅	(紅) 4.4~6.2 (黃)
溴瑞香草藍	(黃) 6.0~7.6 (藍)
酚紅	(黃) 6.7~8.4 (紅)
酚酞	(無) 8.0~10.0 (紅)

二、 研究流程圖



三、 研究步驟

(一) 傳統滴定實驗裝置

1. 精稱0.40克 NaOH 固體，以容量瓶配製成0.10 M、100 mL NaOH(aq)。同樣地，使用安全吸球與吸量管，進行0.10 M、100 mL HCl(aq)的配製。
2. 標定氫氧化鈉溶液的濃度：精稱0.41克 KHP(式量204)置入錐形瓶中，加入20 mL 蒸餾水，並滴入2~3滴酚酞。使用0.10 M NaOH(aq)進行滴定，紀錄達當量點耗去之 NaOH(aq)體積，計算出 NaOH(aq)的標準濃度。
3. 手機攝像檢測
 - (1) 使用已標定之 NaOH(aq)滴定錐形瓶中未知濃度(約 0.10 M 的 HCl(aq))。
 - (2) 在滴定過程中，吸取錐形瓶中適當溶液分裝在比色槽中(如圖4-1所示)。將溶液置入暗箱(回收紙箱)中，並開啟固定強度之光源，以手機拍攝槽內之溶液顏色。在暗箱內置入固定光源的 LED 燈條，並於每次拍攝前皆以光度計測量強度，以確保環境光源一致；於暗室紙箱側面開口，作為手機拍照用(如圖4-2所示)。
 - (3) 將手機拍下之影像輸入電腦進行像素加總值計算與分析，確認溶液顏色的像素值用於滴定當量點之決定。

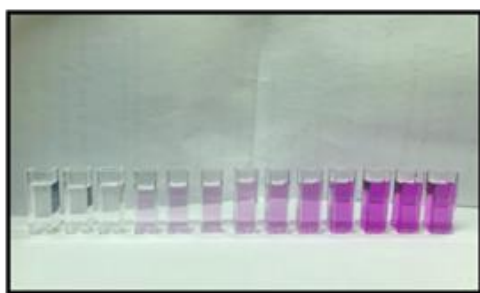


圖 4-1 滴定過程吸取出來的溶液

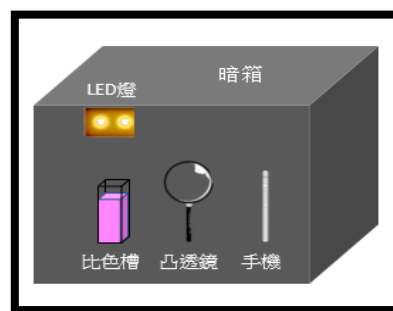


圖 4-2 拍照暗室示意圖

(二) 設計微型裝置

由於圖像像素分析僅需少量溶液即可達成，因此我們著手設計微型滴定裝置，如此亦可將檢測系統與滴定實驗結合在一起，完成一體化實驗操作、錄影檢測的連貫系統

1. 我們使用材料為黑色 ABS 樹脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)，採用 3D 列印製作出針筒固定架、比色槽架、手機架及磁鐵馬達架。

2. 選用一般注射用的針筒，依據筒身直徑及長度設計了針筒固定架及活動架(如圖 4-3 所示)，隨著步進馬達轉動可定時定量推動活塞柄，使針筒內的滴定劑以穩定速率滴入反應槽內。



圖 4-3 針筒架

3. 比色槽架可放入比色管，在槽口處設計了外蓋，以確定溶液的暗室環境。比色槽架的兩側都有開口，一處放置光源 LED、另一個便於手機鏡頭錄影。

4. 在比色槽架的下方裝有轉動磁鐵，可使槽內放置的微型磁石(直徑約為 1mm)能轉動，以利攪拌溶液。如圖 4-4 所示。

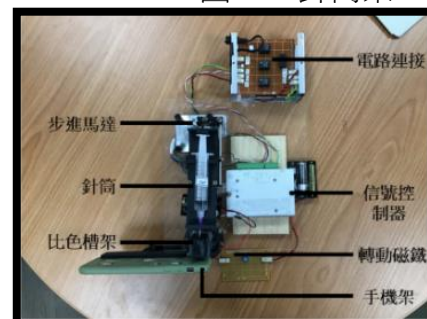


圖 4-4 微型裝置

(三) 微型裝置進行酸鹼滴定實驗

1. 微型裝置進行實驗之前，酸鹼溶液皆精確進行配製，以確認溶液濃度，有利後續與實驗結果作為比較。為探討微型模組的準確性及可行性，我們依據酸鹼物質的強度，設計了四種不同酸鹼強度物質的滴定模組。

2. 強酸強鹼滴定：

(1) 在比色槽中裝入 10^{-2} M、1.000 mL HCl(aq)，滴加 1 滴酚酞作為指示劑，於針筒內填裝 2.000 mL NaOH(aq)標準溶液，進行滴定實驗。滴定過程中，定時定序以手機拍照或錄影，以紀錄比色槽內之溶液變化。

(2) 量測比色槽內溶液之體積，並記錄、換算固定時間內所滴入的 NaOH(aq)體積；結合光度滴定法，由像素加總值與滴定液體積之關係線交點，可得知當量點體積。

(3) 同上述步驟，將指示劑改為廣用試劑、甲基紅與酚紅，分別重複進行滴定實驗。

3. 酸鹼滴定模組：除了強酸強鹼滴定外，我們設計酸、鹼溶液不同強度之滴定操作，並依據其當量點選擇適合的指示劑，如下表 4-1 所示。

表 4-1 各式酸鹼滴定實驗設計模組

酸鹼滴定種類	溶液種類	指示劑	當量點顏色變化
強酸-強鹼滴定	HCl-NaOH	甲基紅	紅色→黃色
		酚紅	黃色→紅色
		酚酞	無色→紫紅色
		廣用試劑	黃色→綠色
弱酸-強鹼滴定	CH ₃ COOH-NaOH	酚紅	黃色→紅色
		酚酞	無色→紫紅色
		廣用試劑	黃色→藍色
強酸-弱鹼滴定	HCl-NH ₃	甲基紅	黃色→紅色
		廣用試劑	藍色→黃色
弱酸-弱鹼滴定	CH ₃ COOH-NH ₃	酚紅	黃色→紅色
		廣用試劑	黃色→綠色
	H ₂ NCH ₂ COOH -NH ₃	甲基紅	紅色→黃色
	H ₃ BO ₃ -NH ₃	酚酞	無色→紫紅色

4. 微型裝置之偵測極限

- (1) 使用安全吸球、吸量管與容量瓶精確配製 0.10 M HCl(aq)。將配製好的 HCl(aq) 逐步稀釋為 10⁻² M、10⁻³ M、10⁻⁴ M 及 10⁻⁵ M。
- (2) 採用步驟(三)-2 的實驗操作，以 NaOH(aq)標準溶液及微型裝置重複進行上述 HCl(aq)的滴定，檢測微型滴定實驗之靈敏度。

(四) 測定指示劑之解離常數

1. 指示劑溶液的配製：

- (1) 使用一 100 mL 容量瓶，稱取約 10 mg 甲基紅固體粉末 (式量 269.3)，先以少量 20%乙醇溶液使固體粉末溶解，再添加至容量瓶刻度線處，此為甲基紅標準溶液。



圖 4-5 指示劑溶液

(2) 同上述，以相同的方法配製溴瑞香草酚藍(式量 624.4)標準溶液。

(3) 同(1)，改以 50%乙醇溶液配製酚酞(式量 318.3)標準液

2. 使用微型裝置，以安全吸球與吸量管精取 5.00 mL 甲基紅溶液，使用 10^{-3} M NaOH(aq)進行滴定；過程中同時量取溶液之 pH 值，並以手機攝像錄影溶液的變色過程。
3. 重複上述操作，將甲基紅指示劑改成溴瑞香草酚藍、酚酞溶液，同樣進行滴定實驗。



圖 4-6 檢測之實驗裝置

4. 運用 Image J 軟體將手機錄影之影像分離其 RGB 圖層，再使用 LabVIEW 程式將 RGB 圖像轉為像素值，繪製出滴定過程中溶液顏色之 RGB 變化曲線，以利後續分析。此外，我們亦採用緩衝溶液之數學關係式運算，製作圖以得知 pKa，並與實驗方法分析之數值進行比較。

伍、 研究結果

一、 手機攝像像素檢測強酸-強鹼滴定

- (一) 使用已標定之 0.10 M NaOH(aq)來滴定 0.10 M 鹽酸，使用酚酞作為指示劑，手機攝影滴定過程，將反應溶液之色深與滴定體積、pH 值，分別繪製出其滴定曲線。
- (二) 酚酞變色範圍為 pH 8.0~10.0，當 pH 值< 8.0 及 pH 值>10.0 時，像素加總值不會隨著滴定液體積而變動，僅當 pH 值介於 8.0~10.0 時，像素加總值會與 pH 值呈現線性關係(如圖 5-1 所示)。

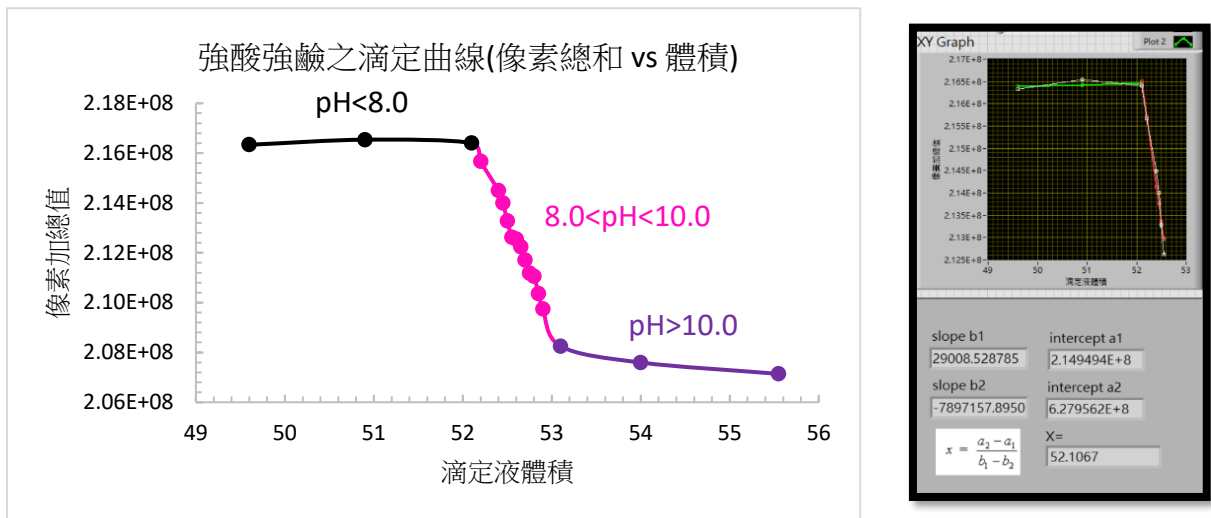


圖 5-1 強酸強鹼之像素加總值與體積滴定曲線

- (三) 實驗重複進行五次，滴定液體積與理論值之平均誤差僅約 0.17%，顯示手機攝像、分析圖像像素法用於決定滴定實驗之當量點確實可行。

表 5-1 強酸強鹼之當量點體積

實驗次數	一	二	三	四	五	平均值
當量點體積(實驗值)	52.11	51.26	51.88	51.39	52.04	51.74
當量點體積(理論值)	52.04	51.06	51.72	51.56	51.87	51.65
誤差百分率						0.17%

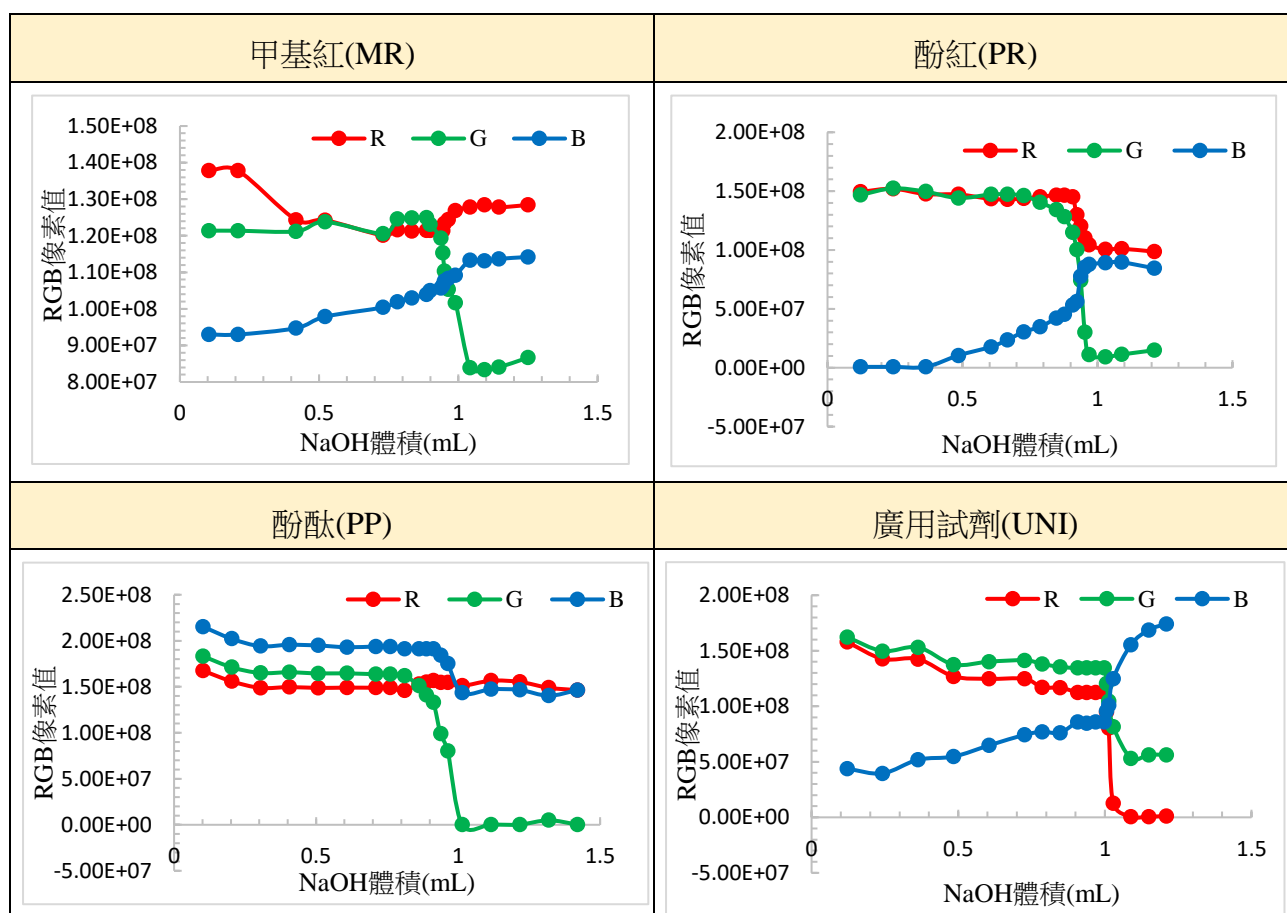
二、 微型裝置之酸鹼滴定模組實驗

(一) 圖像 RGB 分析

單色變化、多色變化之滴定實驗結果皆採用溶液影像之像素進行分析；依據各個指示劑顏色變化，其圖像之 RGB 變化趨勢如下表 5-2 分列，說明如下：

1. 當甲基紅由黃色轉為紅色時，R 值會小幅下降、G 值會大幅下降、B 值則會小幅上升，因此甲基紅的酸鹼滴定微型模組便採用 G 值滴定曲線決定當量點體積。
2. 當酚紅由黃色轉為紅色時，R 值會小幅下降、G 值會大幅下降、B 值則會小幅上升，因此酚紅的酸鹼滴定微型模組便採用 G 值滴定曲線決定當量點體積。
3. 當酚酞由無色轉為紫紅色時，R 值幾乎沒有變動、G 值會大幅下降、B 值則小幅下降，因此酚酞的酸鹼滴定微型模組便採用 G 值滴定曲線決定當量點體積。
4. 當廣用試劑由黃色轉為綠色時，R 值和 G 值會小幅下降、B 值會小幅上升；由綠色轉為藍色時，R 值會大幅下降、G 值會相對小幅下降、B 值會相對小幅上升，因此廣用試劑的酸鹼滴定微型模組便採用 R 值滴定曲線決定當量點體積。

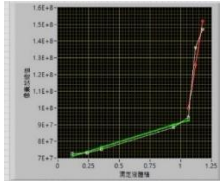
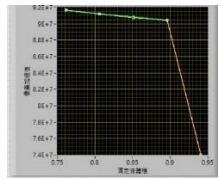
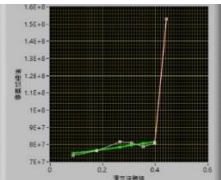
表 5-2 滴定過程中，各種指示劑溶液 RGB 之變化圖



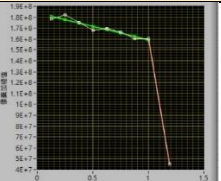
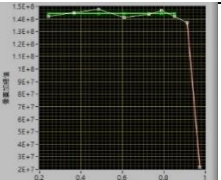
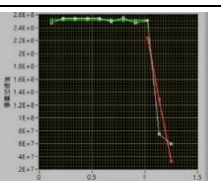
(二) 微型裝置滴定結果

使用不同種類的酸、鹼溶液，搭配適合的指示劑，以微型裝置進行滴定實驗，過程中紀錄溶液的圖像變化，進行像素分析後得知該實驗之當量點，並與理論值進行比較，如下所示。

1. 以甲基紅為指示劑之酸鹼滴定：

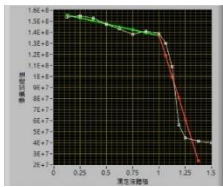
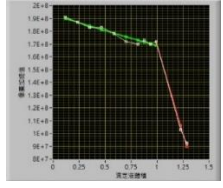
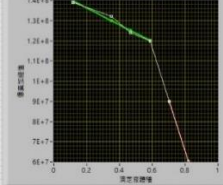
甲基紅	次數	當量點體積(mL)	平均誤差(%)	圖形
強酸強鹼滴定	I	0.986	0.10%	
	II	1.016		
	$10^{-2} \text{ M NaOH} / 10^{-2} \text{ M HCl}$ 理論值：1.000 mL			
強酸弱鹼滴定	I	0.996	0.10%	
	II	1.006		
	$10^{-2} \text{ M HCl} / 10^{-2} \text{ M NH}_3$ 理論值：1.000 mL			
弱酸弱鹼滴定	I	0.998	0.15%	
	II	1.005		
	$10^{-1} \text{ M NH}_3 / 10^{-1} \text{ M H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ 理論值：1.000 mL			

2. 以酚紅為指示劑之酸鹼滴定：

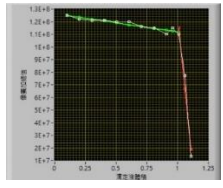
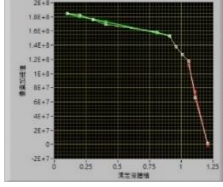
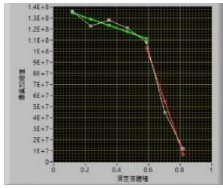
酚紅	次數	當量點體積(mL)	平均誤差(%)	圖形
強酸強鹼滴定	I	1.002	0.05%	
	II	0.999		
	$10^{-2} \text{ M NaOH} / 10^{-2} \text{ M HCl}$ 理論值：1.000 mL			
弱酸強鹼滴定	I	0.996	0.20%	
	II	1.008		
	$10^{-2} \text{ M NaOH} / 10^{-2} \text{ M CH}_3\text{COOH}$ 理論值：1.000 mL			
弱酸弱鹼滴定	I	1.003	0.30%	
	II	0.991		
	$10^{-1} \text{ M NH}_3 / 10^{-1} \text{ M CH}_3\text{COOH}$ 理論值：1.000 mL			

3.以酚酞為指示劑之酸鹼滴定：

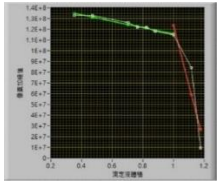
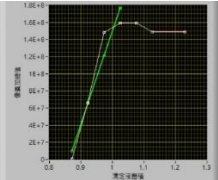
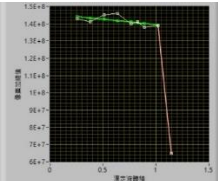
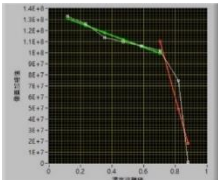
(1) 酚酞微型滴定實驗結果(LabVIEW 灰階影像分析)

酚酞	次數	當量點體積(mL)	平均誤差(%)	圖形
強酸強鹼滴定	I	1.002	0.00 %	
	II	0.998		
	10^{-2} M NaOH / 10^{-2} M HCl		理論值：1.000 mL	
弱酸強鹼滴定	I	1.001	0.15%	
	II	1.002		
	10^{-2} M NaOH / 10^{-2} M CH ₃ COOH		理論值：1.000 mL	
弱酸弱鹼滴定	I	0.985	0.25%	
	II	1.010		
	10^{-1} M NH ₃ / 10^{-1} M H ₃ BO ₃		理論值：1.000 mL	

(2) 酚酞微型滴定實驗結果(Image J 之 G 值影像分析)

酚酞	次數	當量點體積(mL)	平均誤差(%)	圖形
強酸強鹼滴定	I	1.000	0.10 %	
	II	1.001		
	10^{-2} M NaOH / 10^{-2} M HCl		理論值：1.000 mL	
弱酸強鹼滴定	I	0.995	0.25%	
	II	1.010		
	10^{-2} M NaOH / 10^{-2} M CH ₃ COOH		理論值：1.000 mL	
弱酸弱鹼滴定	I	0.990	0.35%	
	II	1.017		
	10^{-1} M NH ₃ / 10^{-1} M H ₃ BO ₃		理論值：1.000 mL	

4. 以廣用試劑為指示劑之酸鹼滴定：

廣用試劑	次數	當量點體積(mL)	平均誤差(%)	圖形
強酸強鹼滴定	I	0.998	0.20%	
	II	0.998		
	10 ⁻² M NaOH/ 10 ⁻² M HCl 理論值：1.000 mL			
強酸弱鹼滴定	I	0.999	0.20 %	
	II	0.997		
	10 ⁻² M HCl / 10 ⁻² M NH ₃ 理論值：1.000 mL			
弱酸強鹼滴定	I	1.018	0.20%	
	II	0.986		
	10 ⁻² M NaOH/ 10 ⁻² M CH ₃ COOH 理論值：1.000 mL			
弱酸弱鹼滴定	I	0.996	0.25%	
	II	0.999		
	10 ⁻¹ M NH ₃ / 10 ⁻¹ M CH ₃ COOH 理論值：1.000 mL			

三、 微型裝置之濃度極限測試

以酚酞為指示劑，使用已標定之 10⁻¹ M、10⁻² M、10⁻³ M、10⁻⁴ M 及 10⁻⁵ M NaOH 溶液分別滴定對應相等濃度的 HCl(aq)，以確定微型裝置實驗的濃度偵測極限。



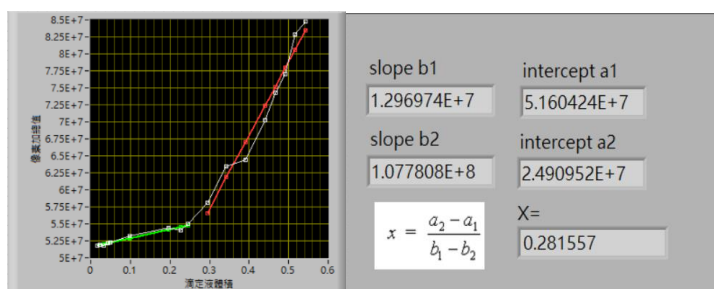
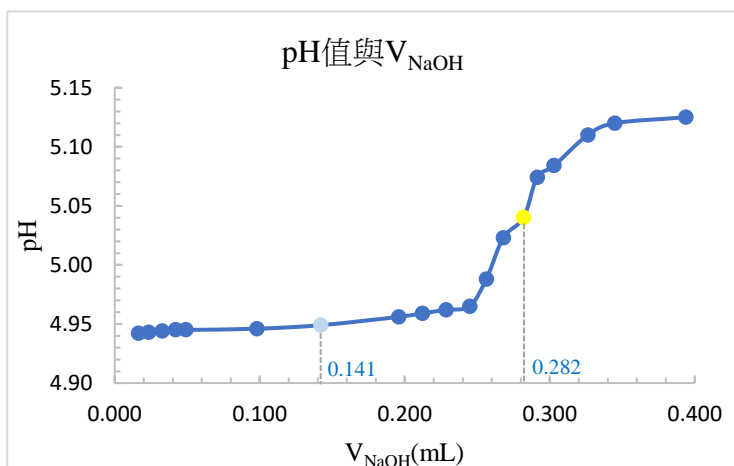
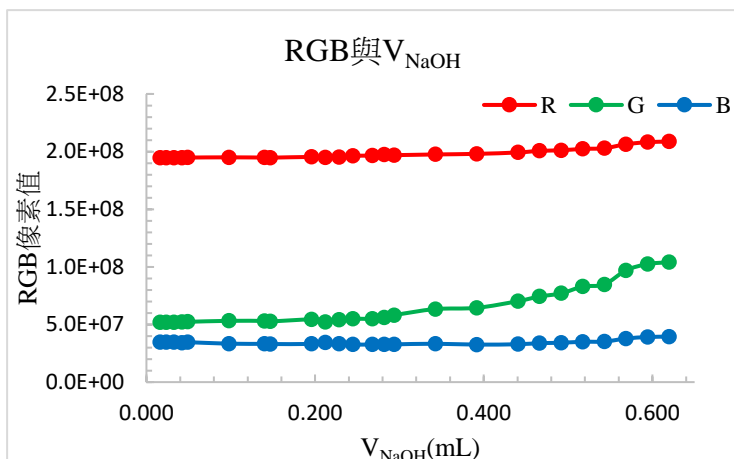
表 5-11 微型裝置濃度極限測試實驗結果

酸鹼濃度	10 ⁻¹ M	10 ⁻² M	10 ⁻³ M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁵ M
當量點體積 (mL)	1.005	0.998	0.996	1.002	指示劑無法變色

四、 微型裝置測定指示劑的解離常數

(一) 甲基紅(MR)

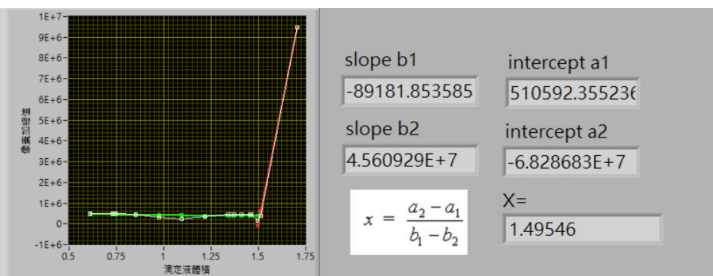
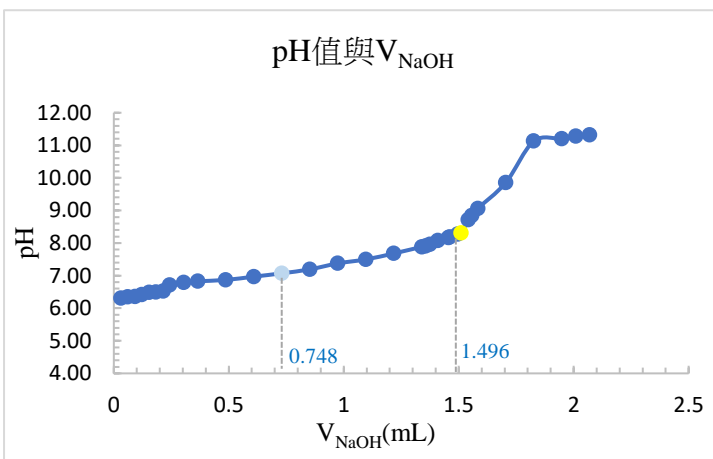
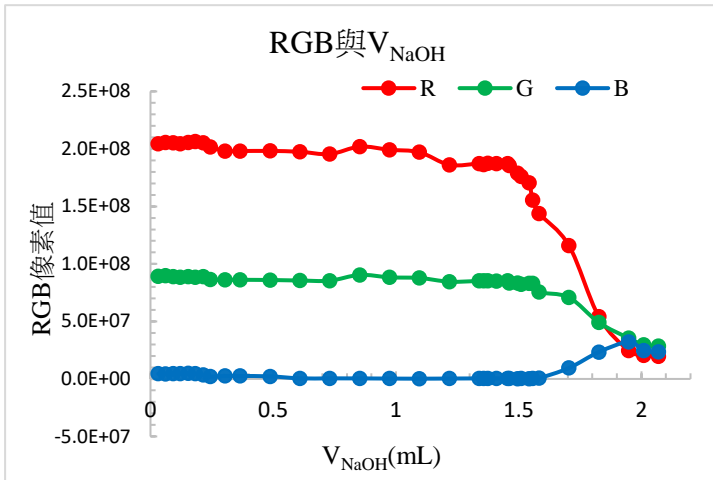
由 RGB 數值發生變化之斜率交點(搭配二次微分曲線比對),可得知當量點體積約為 0.282 mL,半當量點體積為 0.141 mL,此時 pH=pKa,故微型裝置所測得之甲基紅 pKa 為 4.95。實驗過程同時量測溶液 pH 值,進行 pH 滴定曲線作圖,後續做為比較比對使用。



體積 (mL)	R	G	B	pH
0.023	1.95E+08	5.19E+07	3.45E+07	4.94
0.033	1.95E+08	5.18E+07	3.46E+07	4.94
0.042	1.95E+08	5.21E+07	3.41E+07	4.95
0.049	1.95E+08	5.23E+07	3.46E+07	4.95
0.098	1.95E+08	5.32E+07	3.33E+07	4.95
0.141	1.95E+08	5.31E+07	3.32E+07	4.95
0.147	1.95E+08	5.27E+07	3.30E+07	4.95
0.196	1.95E+08	5.44E+07	3.31E+07	4.96
0.212	1.95E+08	5.22E+07	3.45E+07	4.96
0.228	1.95E+08	5.40E+07	3.32E+07	4.96
0.245	1.96E+08	5.50E+07	3.26E+07	4.97
0.256	1.96E+08	5.50E+07	3.27E+07	4.99
0.268	1.96E+08	5.48E+07	3.26E+07	5.02
0.282	1.97E+08	5.60E+07	3.28E+07	5.04
0.291	1.97E+08	5.81E+07	3.28E+07	5.07
0.303	1.97E+08	6.00E+07	3.29E+07	5.08
0.326	1.98E+08	6.25E+07	3.30E+07	5.11
0.345	1.98E+08	6.34E+07	3.33E+07	5.12
0.394	1.98E+08	6.44E+07	3.25E+07	5.13
0.445	1.99E+08	7.02E+07	3.29E+07	5.13
0.466	2.01E+08	7.43E+07	3.38E+07	5.13
0.492	2.01E+08	7.70E+07	3.41E+07	5.13
0.517	2.02E+08	8.28E+07	3.50E+07	5.14

(二) 溴瑞香草酚藍(BTB)

由 RGB 數值發生變化之斜率交點(搭配二次微分曲線比對),可求得當量點體積約為 1.496 mL, 半當量點體積為 0.748 mL, 此時 pH=pKa, 故微型裝置所測得之溴瑞香草酚藍 pKa 為 7.11。實驗過程同時量測溶液 pH 值, 進行 pH 滴定曲線作圖, 後續做為比較比對使用。

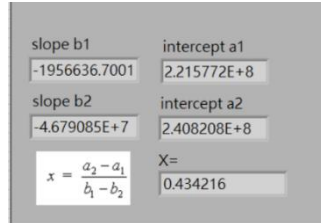
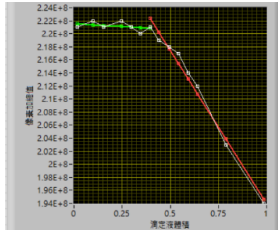


體積 (mL)	R	G	B	pH
0.093	2.05E+08	8.89E+07	4.69E+06	6.36
0.122	2.05E+08	8.84E+07	4.59E+06	6.42
0.154	2.06E+08	8.89E+07	4.79E+06	6.49
0.183	2.07E+08	8.83E+07	4.48E+06	6.50
0.215	2.05E+08	8.90E+07	3.39E+06	6.53
0.244	2.02E+08	8.63E+07	2.04E+06	6.71
0.304	1.98E+08	8.62E+07	2.54E+06	6.79
0.365	1.98E+08	8.62E+07	2.54E+06	6.83
0.487	1.98E+08	8.60E+07	2.24E+06	6.87
0.609	1.98E+08	8.56E+07	4.96E+05	6.97
0.731	1.96E+08	8.55E+07	4.91E+05	7.07
0.748	1.96E+08	8.55E+07	4.90E+05	7.11
0.852	2.02E+08	9.05E+07	4.47E+05	7.19
0.974	1.99E+08	8.84E+07	3.16E+05	7.38
1.096	1.97E+08	8.77E+07	2.18E+05	7.50
1.218	1.86E+08	8.46E+07	3.36E+05	7.68
1.339	1.87E+08	8.52E+07	4.57E+05	7.88
1.357	1.86E+08	8.53E+07	4.54E+05	7.91
1.374	1.87E+08	8.53E+07	4.57E+05	7.96
1.409	1.87E+08	8.52E+07	4.53E+05	8.08
1.455	1.87E+08	8.52E+07	4.58E+05	8.16
1.461	1.85E+08	8.33E+07	4.75E+05	8.19
1.496	1.79E+08	8.33E+07	1.63E+05	8.28
1.510	1.76E+08	8.22E+07	3.68E+05	8.31
1.542	1.70E+08	8.32E+07	1.95E+05	8.71

(三) 酚酞(PP)

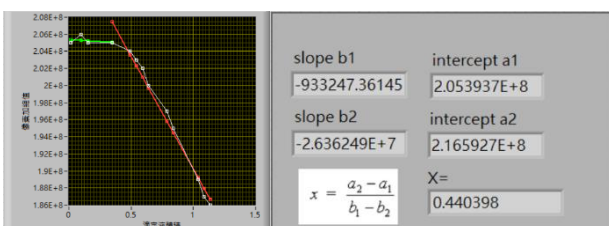
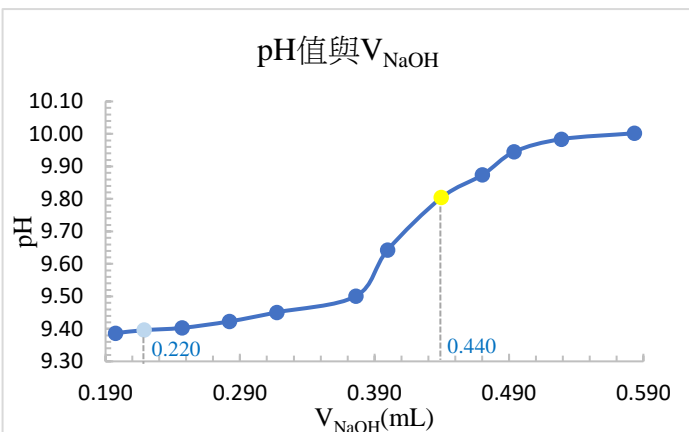
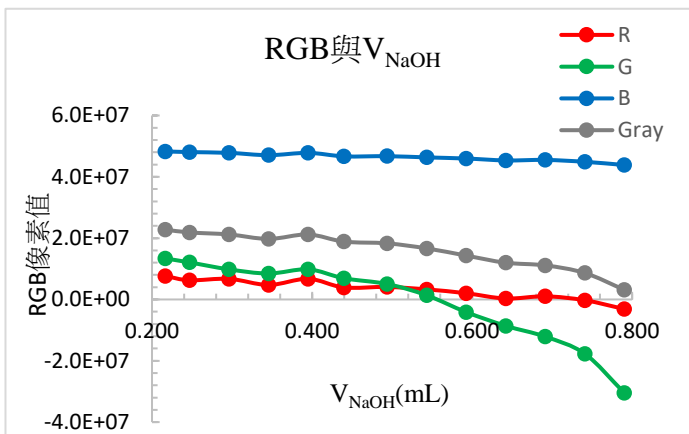
1. 灰階像素分析

使用灰階像素總和值分析，觀察像素變化之斜率交點 NaOH 體積約為 0.434 mL，半當量點體積為 0.217 mL，此時 pH=pKa，故微型裝置所測得之酚酞 pKa 為 9.40。



2. RGB 像素分析

實驗過程觀察溶液之 RGB 變化，由 RGB 數值發生變化之斜率交點(搭配二次微分曲線比對)可求得當量點體積約為 0.440 mL，半當量點體積為 0.220 mL，此時 pH=pKa，故微型裝置所測得之酚酞 pKa 為 9.40。



體積 (mL)	灰階	R	G	B	pH
0.016	2.14E+07	4.83E+06	1.20E+07	4.83E+07	6.96
0.033	2.32E+07	7.51E+06	1.48E+07	4.82E+07	7.35
0.049	2.34E+07	7.72E+06	1.52E+07	4.81E+07	8.97
0.099	2.20E+07	6.20E+06	1.29E+07	4.78E+07	9.11
0.155	2.09E+07	5.01E+06	1.13E+07	4.75E+07	9.29
0.198	1.99E+07	4.25E+06	9.56E+06	4.72E+07	9.39
0.216	2.28E+07	7.67E+06	1.34E+07	4.83E+07	9.40
0.220	2.28E+07	7.67E+06	1.34E+07	4.83E+07	9.40
0.247	2.19E+07	6.26E+06	1.21E+07	4.81E+07	9.40
0.282	2.12E+07	6.73E+06	9.81E+06	4.78E+07	9.42
0.329	1.98E+07	4.74E+06	8.47E+06	4.71E+07	9.45
0.376	2.12E+07	6.73E+06	9.81E+06	4.78E+07	9.50
0.400	2.10E+07	6.62E+06	8.75E+06	4.74E+07	9.64
0.440	1.89E+07	3.92E+06	6.91E+06	4.67E+07	9.80
0.470	1.86E+07	4.00E+06	5.92E+06	4.66E+07	9.87
0.494	1.83E+07	4.08E+06	5.04E+06	4.67E+07	9.95
0.529	1.67E+07	3.28E+06	1.35E+06	4.63E+07	9.98
0.583	1.43E+07	2.03E+06	-4.13E+06	4.60E+07	10.00
0.630	1.20E+07	3.05E+05	-8.61E+06	4.54E+07	10.03
0.682	1.11E+07	1.03E+06	-1.21E+07	4.55E+07	10.12
0.741	8.63E+06	-2.64E+05	-1.77E+07	4.49E+07	10.24

陸、 討 論

一、 微型滴定裝置與像素法

- (一) 在微型裝置中，我們使用針筒代替滴定管、比色槽代替錐形瓶，且設計轉動磁鐵使槽內小型磁石可將溶液混合均勻。此外，設計步進馬達以推動針筒，使其定時、定量滴下試劑，藉此可確知滴入的體積。
- (二) 以手機攝像取代肉眼，定時拍攝溶液顏色並轉換像素值，藉以判斷當量點體積，可屏除人眼對顏色判定的誤差，適用於顏色變化不明顯或難以判別的化學反應。

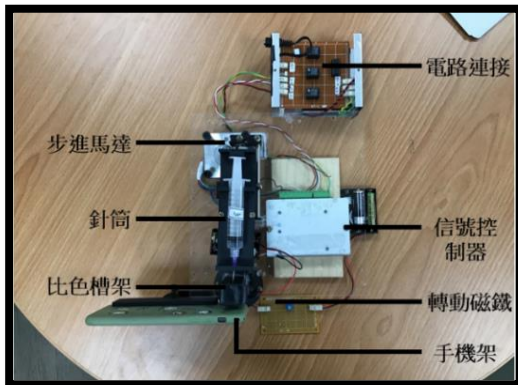


圖 6-1 自組裝滴定微型裝置

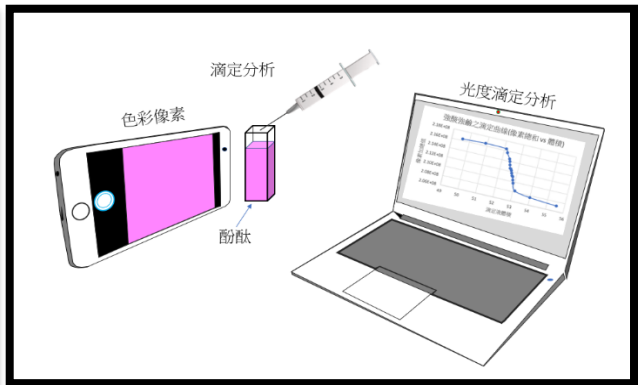


圖 6-2 像素法概念示意

二、 微型裝置酸鹼滴定模組

對於單色變化如酚酞，或多色變化之指示劑，例如甲基紅、溴瑞香草酚藍等，採用像素分析時須考量其特性，採用灰階像素總和值或 RGB 數值的變化有其各自的適用性。

- (一) 微型裝置滴定實驗，我們採用甲基紅(MR)、酚紅(PR)、酚酞(PP)以及廣用指示劑(UNI)，依據其適用變色範圍進行各式酸鹼滴定，比較同時採用 RGB 分析之實驗結果如圖 6-3。

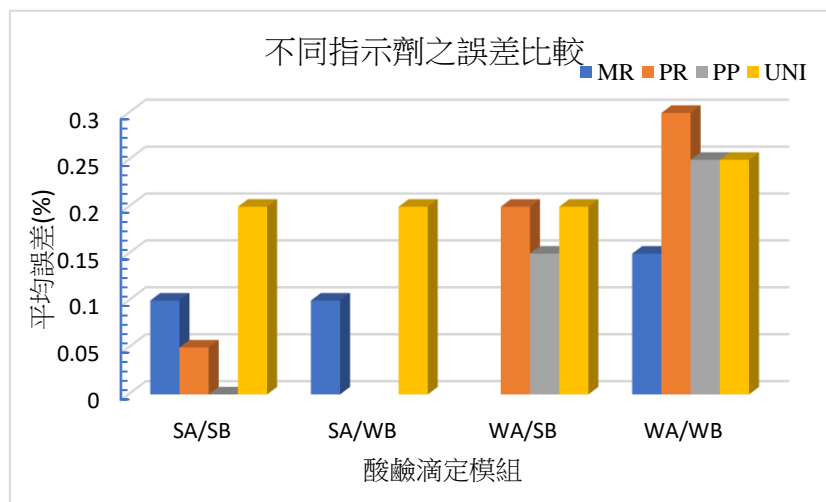


圖 6-3 四種指示劑在不同酸鹼模組之誤差比較

從實驗結果得知，四種指示劑應用於強酸強鹼(SA/SB)滴定的誤差最低，而在弱酸弱鹼滴定(WA/WB)的效果最差。由酸鹼滴定理論，SA/SB 滴定曲線之垂直線段較長，大多數指示劑皆適用；而 WA/WB 因其當量點變化快、不易決定，因此高中課程很難操作此類滴定實驗。本實驗法雖在 WA/WB 滴定的誤差明顯較大，但其不超過 1.00%，證明此方法仍是可行的。

(二) 灰階分析與 RGB 像素分析之比較

1. 酚酞為單一變色(無色變為紅色)指示劑，因此我們分別採用灰階影像和 RGB 數值進行分析。如圖 6-4，比較兩者之誤差，灰階分析的誤差皆較低，表示結果較為準確。由於 RGB 像素分析僅採用其一變化較大者進行探討，易產生誤差，因此單一變色指示劑使用灰階分析較為適合。

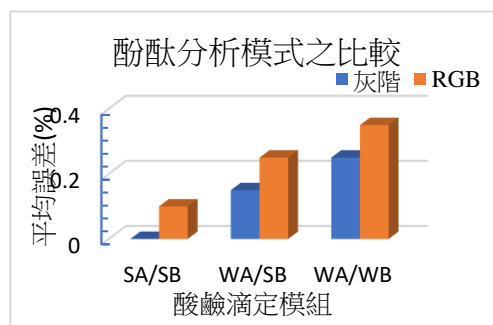


圖 6-4 酚酞之兩種分析法比較

1. 以廣用指示劑進行酸鹼滴定的模組中，我們分別以 LabVIEW 灰階影像與 RGB 數值分析相同數據。經比較後發現 RGB 分析之誤差明顯均小於灰階，且在 SA/SB 模組中兩者誤差近 7.5 倍，顯示雙色或多色變化之指示劑更為適合使用 RGB 數值分析。

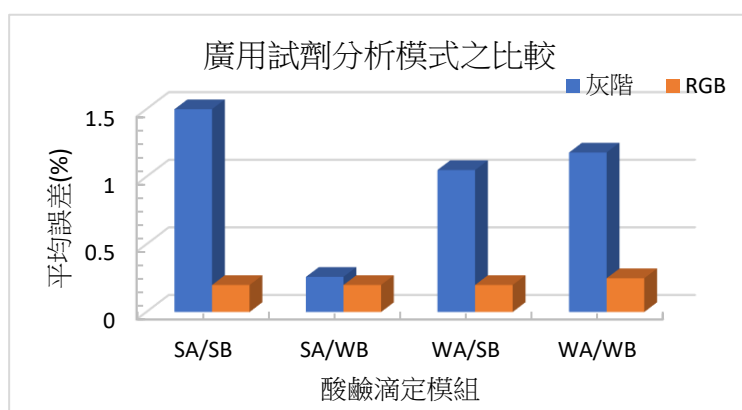


圖 6-5 廣用試劑之兩種分析法誤差比較

分析法 酸/鹼	灰階	RGB
SA/SB	1.50 %	0.20 %
SA/WB	0.26 %	0.20 %
WA/SB	1.05 %	0.20 %
WA/WB	1.18 %	0.25 %

- (三) 在高中酸鹼滴定實驗中，酸鹼溶液的濃度多使用 10^{-2} M 或 10^{-1} M，且溶液的用量通常多達 20~50 mL。在我們所設計的微型滴定裝置中，所使用的溶液濃度可低至 10^{-3} M，且一次實驗組的溶液總用量不會超過 8.00 mL，且此微型裝置搭配像素分析法來偵測未知溶液之濃度極限可達 10^{-4} M，遠超過肉眼之判斷。因此使用此微型裝置進行滴定實驗，可同時達到實驗精準、藥品減量減廢以及高靈敏度之效益。

三、指示劑之解離常數測定

在一般分析法中，檢測指示劑之解離常數多是使用分光光度計，需事先配製好不同 pH 值之溶液，再測量其吸收度以換算成物質濃度，進一步推導出 pKa。我們覺得這樣的測定方法，不但耗費時間且須配製許多溶液；而我們所採用的像素分析就是如同吸光度變化的概念，運用微型裝置來進行指示劑解離常數的測定。

由於滴定過程溶液之 RGB 變化表示顏色的轉變，也就是物質濃度或種類的變化，因此以微型滴定實驗搭配 RGB 分析，先確知當量點體積，再找出半當量點處之 pH 值，此為該指示劑之解離常數 pKa。

我們再進一步分析實驗過程中共軛酸鹼對之濃度變化，以數學運算分析求出：

- 確知當量點體積後，可分析出溶液中物種的濃度，運用數學函數關係繪製出右列圖形，其截距即為指示劑之 pKa。
- 將 RGB 數值進行二次微分，從關係圖上找出變化劇烈處之體積，進一步找出此處顏色變化之物種(HIn 或 In⁻)的濃度關係。

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

(一) 甲基紅(MR)

1. 數學運算函數求取 pKa

從實驗結果得知當量點體積為 0.282 mL，運算得知指示劑初濃度為 $5.64 \times 10^{-5} \text{ M}$ 後，進一步計算出共軛酸鹼對(HIn、In⁻)比值，並與其 pH 值作圖，其迴歸直線的 y 截距即為 pKa，如圖 6-6，此法求得之甲基紅 pKa 為 4.9488(約 4.95)。

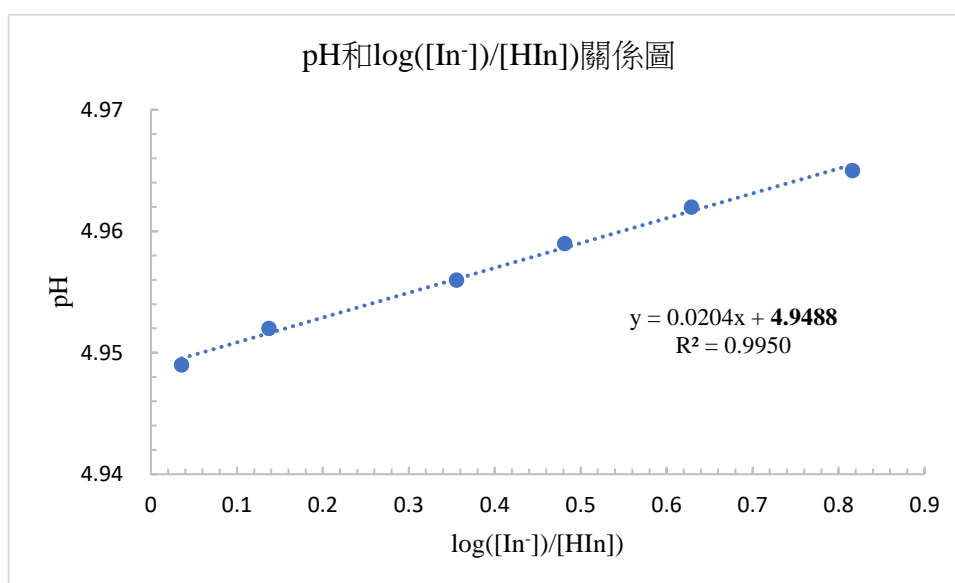


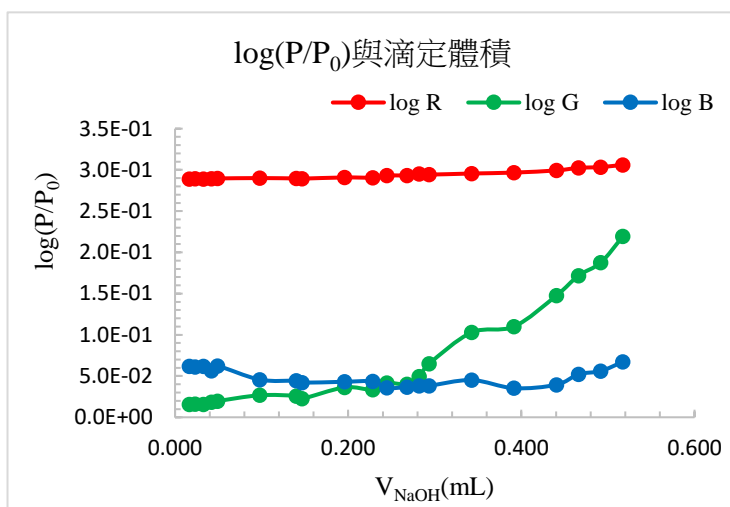
圖 6-6 MR 之 pH 和 log([In⁻]/[HIn])關係圖

2. 微型裝置滴定實驗

我們運用吸光度的概念，比較了實驗 RGB 像素值(P)與空白對照組之像素(P₀)；且更進一步將像素值對滴定體積進行二次微分，如圖 6-7。當溶液顏色有明顯改變時，其影像像素值會有急遽的變化，將 RGB 進行一次微分後會呈現圖譜峰 (sharp)，再進行二次微分則可看到圖譜曲線大幅震盪，運用此分析可瞭解顏色變化對應到指示劑酸型(HIn)、鹼型(In⁻)物種之濃度關係。

在圖中第一次 RGB 震盪表示甲基紅由紅色轉為橙色，換算其共軛酸鹼對的濃度比值[HIn]/[In⁻]為 7.65；第二次震盪為橙色轉黃色，此時[In⁻]/[HIn]為 6.55，見表 6-1。

表 6-1 滴定體積與共軛酸鹼對比值



滴定體積 (mL)	[In ⁻]/[HIn]	[HIn]/[In ⁻]
0.033	0.13	7.65
0.042	0.17	5.72
0.049	0.21	4.76
0.098	0.53	1.88
0.140	0.98	1.02
0.147	1.09	0.92
0.196	2.27	0.44
0.212	3.03	0.33
0.228	4.25	0.24
0.245	6.55	0.15

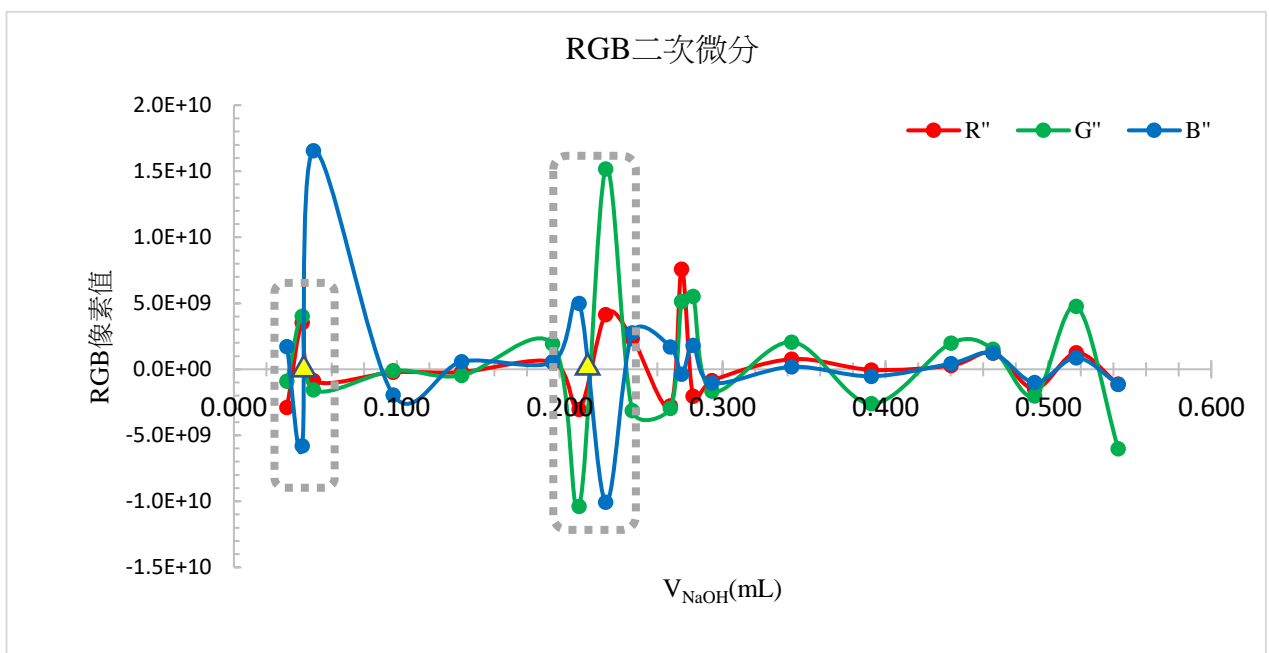


圖 6-7 MR 之 RGB 二次微分與滴定體積

(二) 溴瑞香草酚藍(BTB)

1. 數學運算函數求取 pKa

實驗得知當量點體積為 1.496 mL，再計算求出指示劑初濃度為 2.99×10^{-4} M 後，進一步計算出共軛酸鹼對比值之對數與 pH 值作圖，由迴歸直線的 y 截距可求得 pKa，此法求得之溴瑞香草酚藍之 pKa 為 7.1329 (約 7.13)，如圖 6-8 所示。

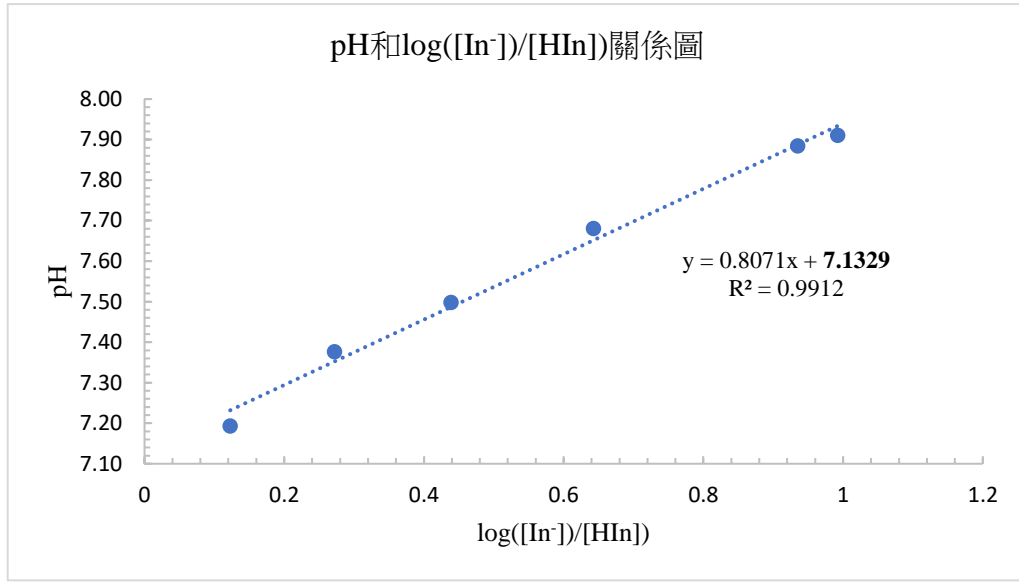


圖 6-8 BTB 之 pH 和 $\log([In^-]/[HIn])$ 關係圖

2. BTB 的二次微分曲線中，第一次震盪代表由黃色轉為綠色，NaOH 體積為 0.203 mL，此時 $[HIn]/[In^-]$ 為 6.37；第二次震盪代表 BTB 由綠色轉為藍色，NaOH 體積約為 1.339mL，此時的 $[In^-]/[HIn]$ 為 8.61。

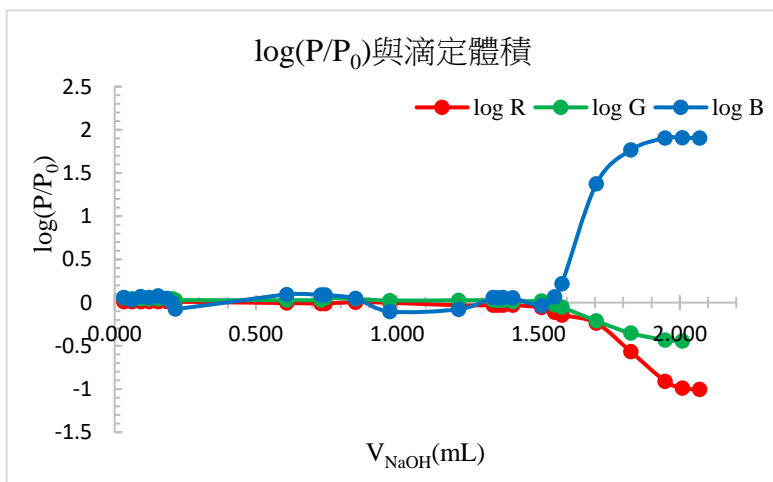


表 6-2 滴定體積與共軛酸鹼對比值

滴定體積 (mL)	$[In^-]/[HIn]$	$[HIn]/[In^-]$
0.203	0.16	<u>6.37</u>
0.304	0.26	3.91
0.609	0.69	1.46
0.974	1.87	0.53
1.339	<u>8.61</u>	0.12
1.357	9.82	0.10
1.374	11.38	0.09

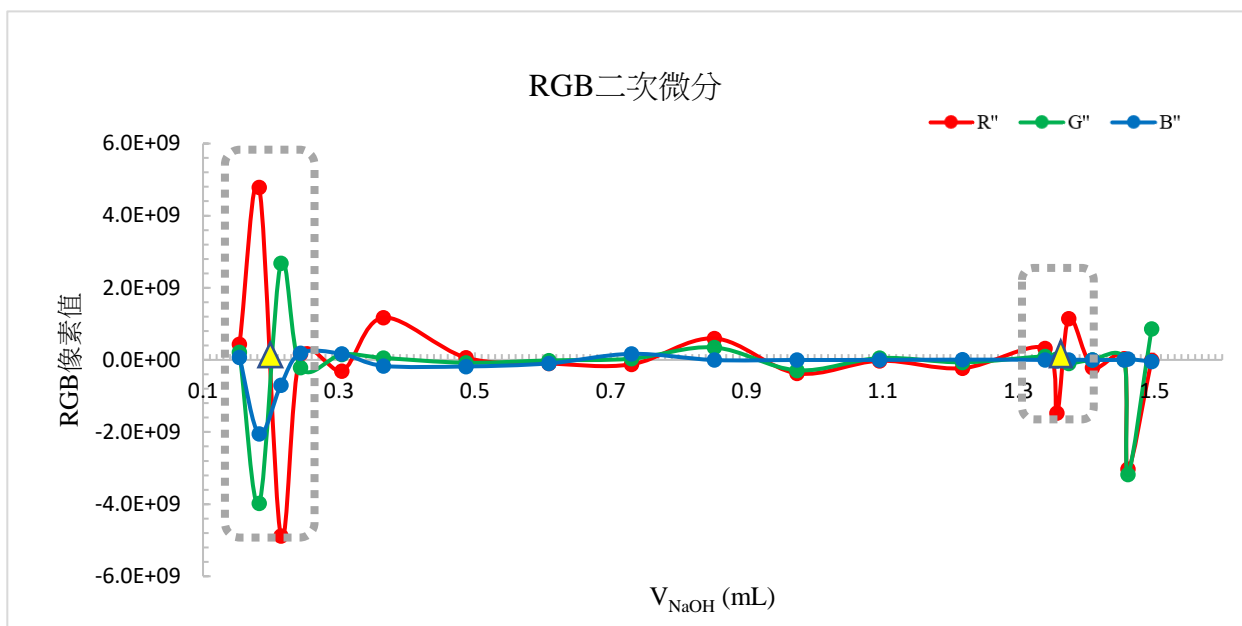


圖 6-9 BTB 之 RGB 二次微分與滴定體積

(三) 酚酞(PP)

1. 數學運算函數求取 pKa

從實驗結果得知當量點體積為 0.440 mL，利用當量點體積求出初濃度為 1.22×10^{-4} M 後，進一步計算出共軛酸鹼對比值對數與 pH 值作圖，由迴歸直線的 y 截距可求得 pKa，此法求得酚酞之 pKa 為 9.3551 (約 9.36)，如圖 6-10。

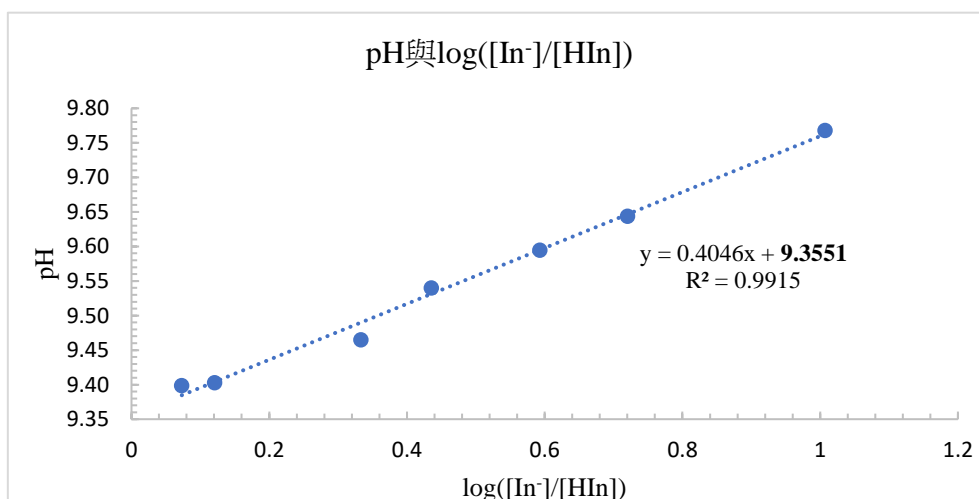


圖 6-10 PP 之 pH 和 $\log([In^-]/[HIn])$ 關係圖

- 酚酞指示劑的二次微分曲線中，第一次震盪代表酚酞由無色轉為淡粉色，NaOH 體積為 0.042 mL，此時 $[HIn]/[In^-]$ 為 9.42；第二次震盪代表完全顯現出紫紅色，NaOH 體積約為 0.401 mL，此時的 $[In^-]/[HIn]$ 為 10.03。

表 6-3 滴定體積與共軛酸鹼對比值

滴定體積 (mL)	[HIn]/[In ⁻]	[In ⁻]/[HIn]
0.033	12.39	0.08
0.042	<u>9.42</u>	0.11
0.049	7.93	0.13
0.080	4.51	0.22
0.099	3.46	0.29
0.155	1.84	0.54
0.198	1.23	0.81
0.247	0.79	1.27
0.296	0.49	2.05
0.346	0.28	3.63
0.395	0.12	8.62
0.401	0.10	<u>10.03</u>

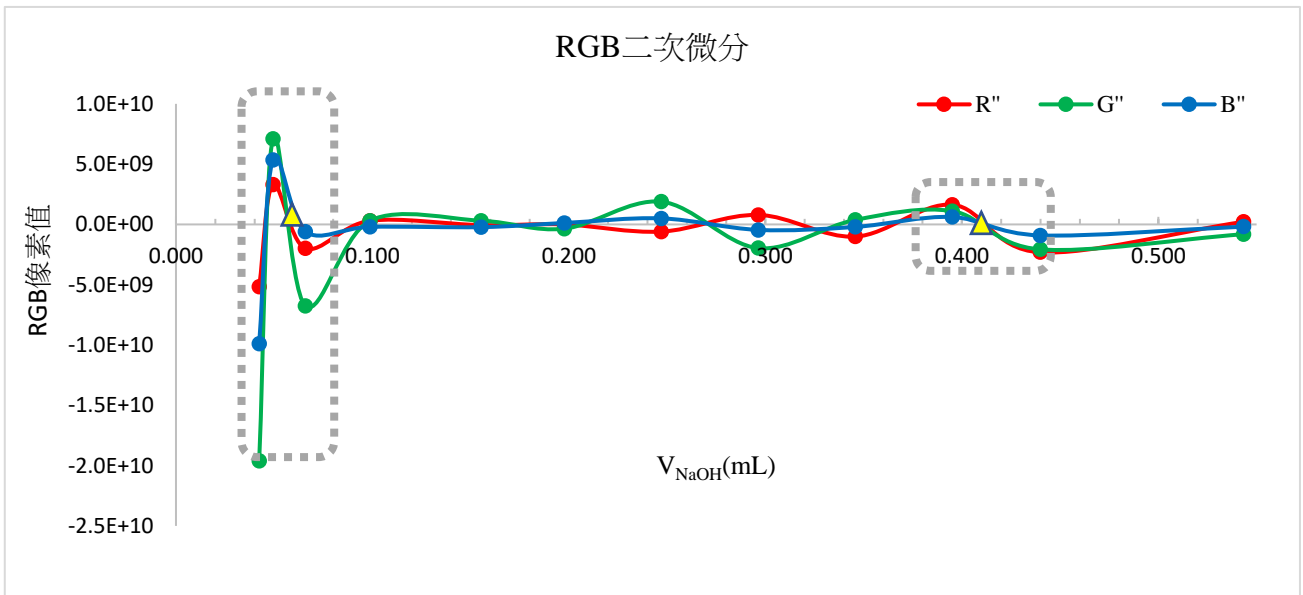
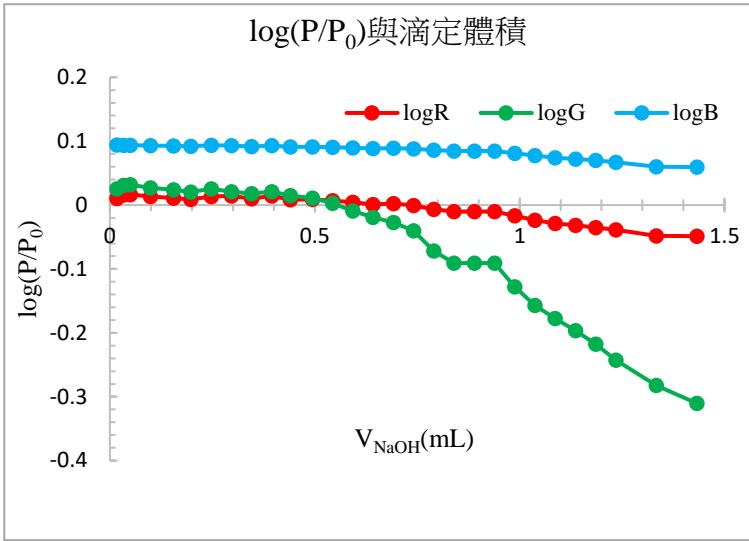


圖 6-11 PP 之 RGB 二次微分與滴定體積

四、指示劑之變色濃度關係與實驗觀察

(一) 我們使用微型裝置，從 RGB 分析中得知當量點與半當量點，並使用數學函數推導出數值運算的 pKa；此外，從 RGB 數值的二階微分觀察得知，指示劑酸型(HIn)與鹼型(In⁻)物種濃度之相對關係，其比值可用來表示完全酸型顏色或鹼型顏色之標準，如表 6-4。

表 6-4 微型裝置應用於解離常數測定實驗結果

	RGB 分析 (半當量點)	數學運算關係 (截距)	RGB 二微		pKa 理論值
			[HIn]/[In ⁻]	[In ⁻]/[HIn]	
MR	4.95	4.95	7.65	6.55	4.95
BTB	7.11	7.13	6.37	8.61	7.10
PP	9.40	9.36	9.42	10.03	9.40

(二) 理論上，指示劑的變色 pH 範圍是以共軛酸鹼對濃度相差 10 倍的標準來設定，因此指示劑的變色 pH 多是相差 2 個 pH order (pH=pKa±1)，例如酚酞變色範圍為 pH 8-10。依據我們的實驗設計，在 RGB 分析中以二微曲線找出顏色變化最劇烈，也就是不同顏色之共軛酸鹼物質濃度差異最多之時，進一步找出物質的濃度比值，可運算得知指示劑的變色範圍，如圖 6-12。

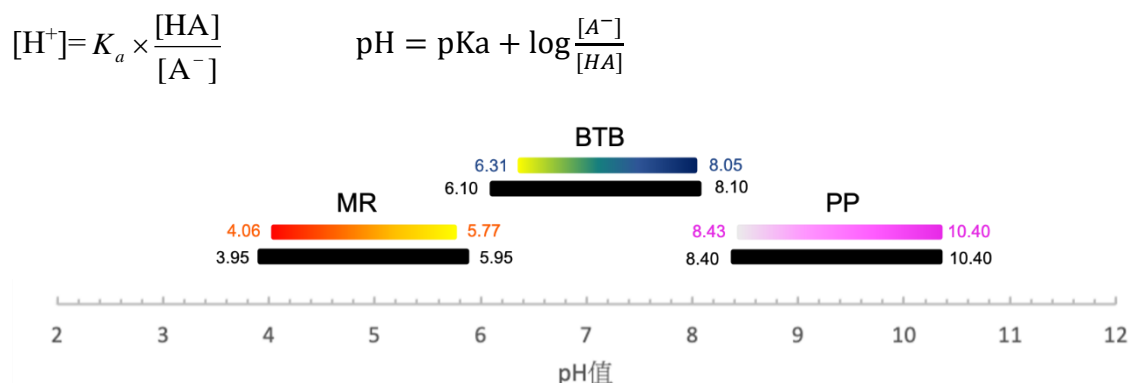


圖 6-12 指示劑的變色 pH 範圍之比較
(彩色段)實驗組；(黑色段)理論組

由上圖得知，三種指示劑的變色範圍更為集中、明確，不再侷限於共軛酸鹼對濃度需相差 10 倍的概略值，顯示我們的實驗設計可提高指示劑變色 pH 的精確度。

(三) 由於指示劑對水的溶解度均不佳，因此採用乙醇溶液進行配製。在配製過程中，發現固體粉末仍有不易溶解的現象；此外，因乙醇揮發使指示劑溶液的濃度發生變化，且我們發現實驗結果得到的指示劑濃度皆較原配製的濃度小一些。由於使用微型裝置所測得的結果相當準確，因此從實驗反而更能得知指示劑的確切濃度。

- 五、在高中酸鹼滴定實驗中，選擇適當變色範圍之指示劑，且僅從肉眼觀察溶液顏色之變化來決定滴定終點，人為的檢測判斷多有誤差。我們從光度滴定法獲得靈感，將手機攝像作為檢測工具，分析溶液色深像素以得知當量點體積，此方法與理論值僅相差 0.17 %。
- 六、整合微型裝置與像素檢測法，進行各式組合的酸鹼滴定實驗時，我們發現弱酸弱鹼組的溶液濃度較高，且實驗結果誤差較大。由於在檢測過程中，溶液濃度太高會使得顏色變化呈現遲緩、鈍化的現象，因此造成誤差的效應更為顯著。此外，使用本研究之微型裝置進行濃度偵測極限，發現可達 10^{-4} M，顯示此模組的確適合用於稀薄溶液，不但可減少溶液用量，且準確度與靈敏度皆可達標。
- 七、酸鹼指示劑依據溶液 pH 值而產生顏色變化，若是指示劑的濃度太高，則不易觀察顏色間的變化。在本實驗量測指示劑之解離常數時，我們配製的指示劑濃度皆落在 10^{-4} M 左右，且滴定液 NaOH 的用量僅耗去約 1~2 mL，溶液的變色就可非常明顯量測到；實驗結果非常接近理論數值，且用量極微、操作簡便。

柒、結 論

本實驗研究採用光度滴定的原理，運用像素分析法於傳統酸鹼滴定裝置，繪製溶液色深與滴定體積之新式滴定曲線，成功測得當量點體積，且誤差僅約為 0.17 %。確認像素檢測可行後，我們設計組裝微型滴定裝置，選擇常見的甲基紅、酚紅、酚酞及廣用指示劑，進行不同強度的酸鹼組合滴定，儘管是較難操作的弱酸-弱鹼滴定，其誤差值仍小於 0.30 %，具有高準確度。此外，我們發現單色變化的指示劑如酚酞，使用灰階像素分析準確度較高，而雙色或多色變化的指示劑，則採用 Image J 進行 RGB 影像分析，其實驗結果會更為準確。我們將實驗開發的微型滴定-像素法應用於解離常數的測定，搭配數學函數運算繪圖，得到指示劑的 pKa 與理論值幾乎完全相同(誤差 0~0.14%)。此測定同時可決定指示劑的變色 pH 範圍，使其從原本 2 個 pH order，縮減範圍、提升變色精準度。與傳統的分光光度法比較，我們的實驗設計不須尋找溶液的吸收波長，或是配製多種 pH 值溶液，僅需改以滴定方式來測定，簡化了實驗步驟與耗材，且測定過程可監控、具自動化的效益。

由於微型裝置測定指示劑解離常數相當準確，我們不禁好奇若是應用於多質子酸，是否可以連續測得此酸的 pK_{a1} 、 pK_{a2} ...? 因此我們想進一步檢測磷酸(三質子酸)之連續

解離常數，以多色變化指示劑(如廣用試劑)進行微型滴定，運用溶液顏色之像素分析以測知磷酸的 pK_{a1} 、 pK_{a2} 及 pK_{a3} ，再與文獻進行比對。

本研究開發的實驗模組可用於具有顏色變化之實驗，例如碘滴定、比色法、秒表實驗及氧化還原滴定等，並可進一步探討反應過程中物種的濃度或動力學等內涵，期待未來能推廣我們的實驗模組設計，運用至更多研究進行探討。

捌、參考資料及其他

- 一、 LibreTexts, (2020). 16.7: Weak Bases. Retrieved Dec 2, 2020, from LibreTexts website: [16.7: Weak Bases - Chemistry LibreTexts](#)。
- 二、 ThoughtCo, (2020, February 3). Table of Common Ka Values for Weak Acids. Retrieved Dec. 2, 2020. [Table of Common Ka Values for Weak Acids \(thoughtco.com\)](#)。
- 三、 Truman State Univ., (2004). Spectrophotometric Determination of the pKa of Bromothymol Blue. Retrieved August 23, 2020.
- 四、 A. A. Shalaby and A. A. Mohamed(2020). Determination of acid dissociation constants of Alizarin Red S, Methyl Orange, Bromothymol Blue and Bromophenol Blue using a digital camera. Retrieved Mar. 8, 2021, from The Royal Society of Chemistry 2020.
- 五、 林傑斌、林清源、杜德容。LabVIEW 從入門到精通。初版。臺北市。文魁資訊。537 頁。2008 年。
- 六、 陳竹亭。第七章 酸與鹼。2019 年 12 月 2 日，取自: [Microsoft PowerPoint - ch07 \(ntu.edu.tw\)](#)。
- 七、 葉倍宏。LabVIEW 圖形化程式設計。初版。臺北市。松崗資產管理。401 頁。2013 年。
- 八、 謝勝治。圖控式程式語言—LabVIEW。二版。臺北市。全華科技。276 頁。1999 年。

【評語】 050215

本研究自行組裝微型滴定裝置，利用手機攝像彩度，建立常見指示劑(甲基紅、酚紅、酚酞及廣用試劑)之酸鹼滴定模組。運用實驗開發的像素分析法，由像素加總值與滴定體積之程式推知當量點體積。優點是簡化測量方法且可直接應用於高中化學實驗室。

缺點

1. 只是利用手機像彩度來取代傳統滴定顏色變化測定，且先前科展作品常有使用手機來取大可見光光譜儀的方法，創意不太夠。
2. 可再深入討論色碼判斷與外界光源是否會干擾測量及如何降低操作誤差。

作品簡報



手機攝像彩度結合光度滴定法 應用於酸鹼微型模組及解離常數之測定

組別：高級中等學校組

科別：化學科

前言

高中化學實驗

- 制式滴定裝置
- 消耗大量溶液

分析方法

- 光度滴定法
- 像素分析法
- 分析化學之數學函數

實驗設計理念

- 像素分析與滴定實驗
- 開發微型裝置
- 酸鹼滴定模組

實驗模組應用

- 指示劑解離常數與變色pH範圍
- 單質子酸、多質子酸解離常數

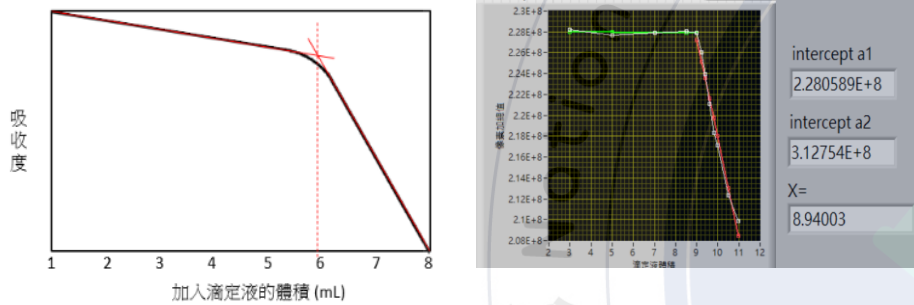
■ 研究目的

- 一. 探討使用手機攝像**像素法**作為酸鹼滴定**檢測當量點**之可行性
- 二. 設計並建構**微型裝置**，進行各式酸鹼溶液組合之滴定檢測
- 三. 選擇不同種類之指示劑，探討像素法檢測**酸鹼滴定實驗之模組**
- 四. 應用於探討**指示劑之變色pH範圍**，並測定其與弱酸之**解離常數**

研究原理與方法

■ 光度滴定概念與像素分析

- 運用光度滴定法的概念，將吸收度改為像素加總值，由像素斜率變化來決定當量點



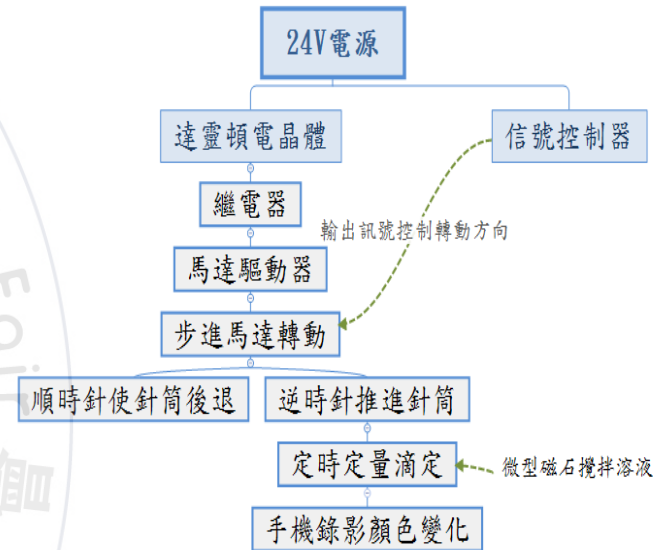
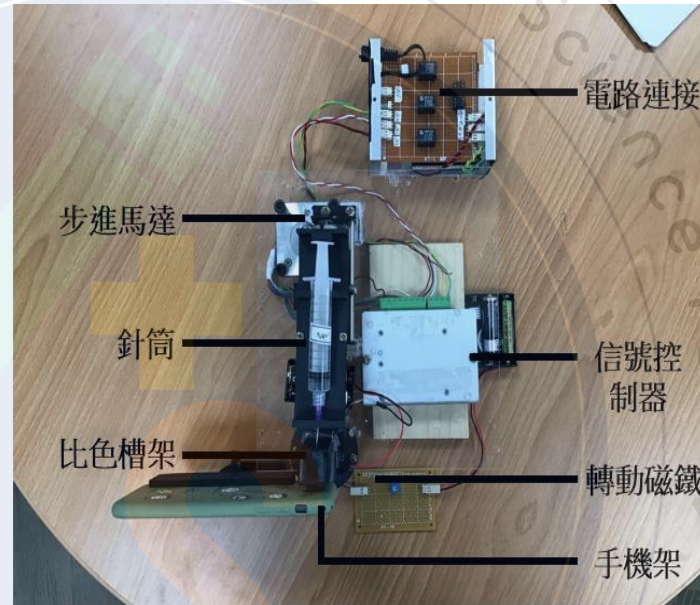
- 灰階影像：

$$Gray = 0.299 * R + 0.587 * G + 0.114 * B$$

- 全彩顏色：Image J分離影像RGB值

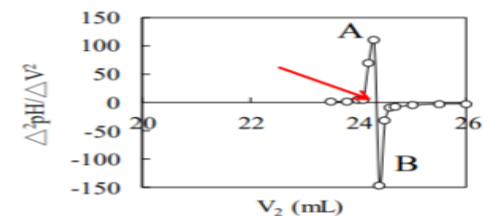
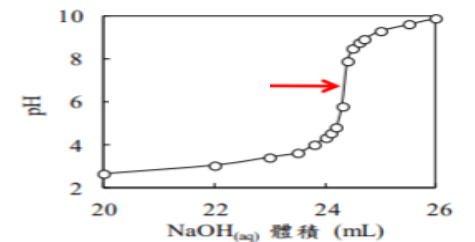
原始影像	R 值影像	G 值影像	B 值影像

■ 微型裝置設計



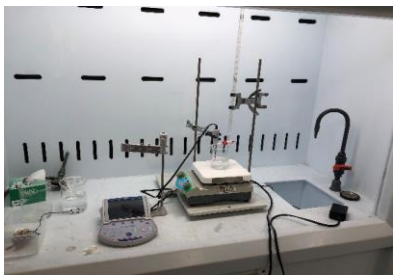
■ 解離常數

- 像素分析找出當量點體積
- 半當量點 $pH = pKa$
- 像素二次微分，了解共軛酸鹼對變化極限

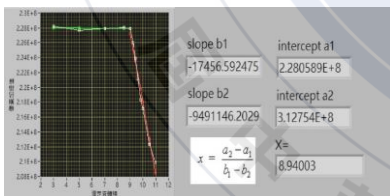


研究流程

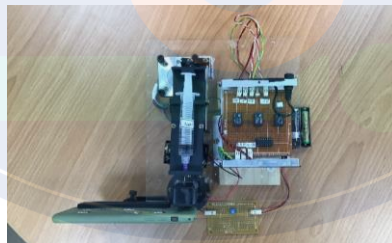
高中酸鹼
滴定實驗



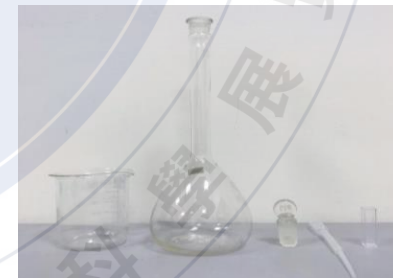
發展像素法
與程式決定
當量點體積



設計組裝
微型滴定
實驗裝置



建立不同強
度組合之酸
鹼滴定模組



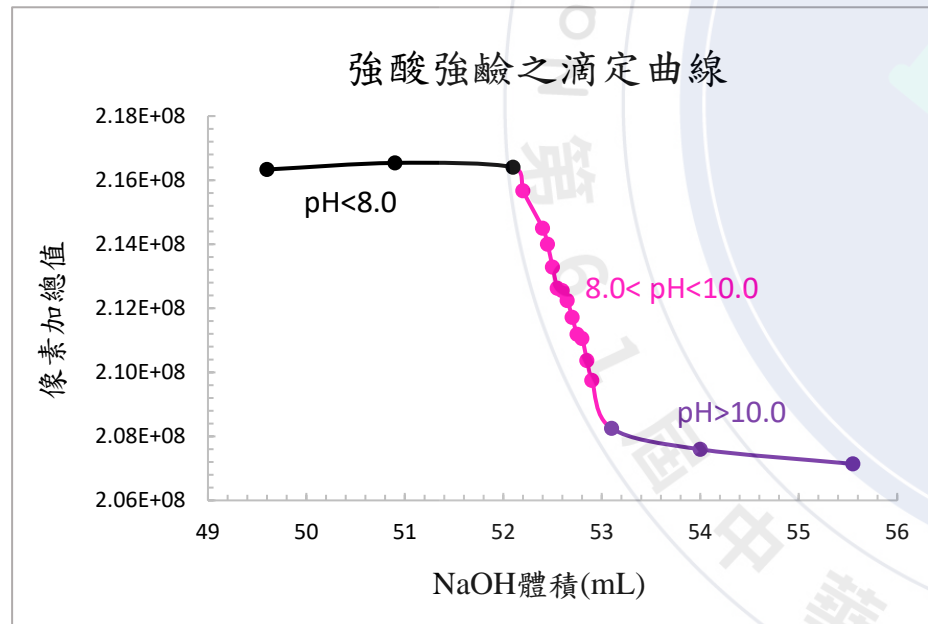
指示劑與
弱酸之解離
常數的測定



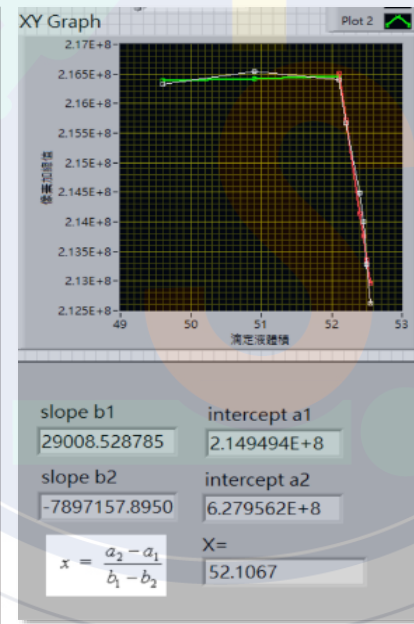
研究結果與討論

■ 高中滴定實驗裝置

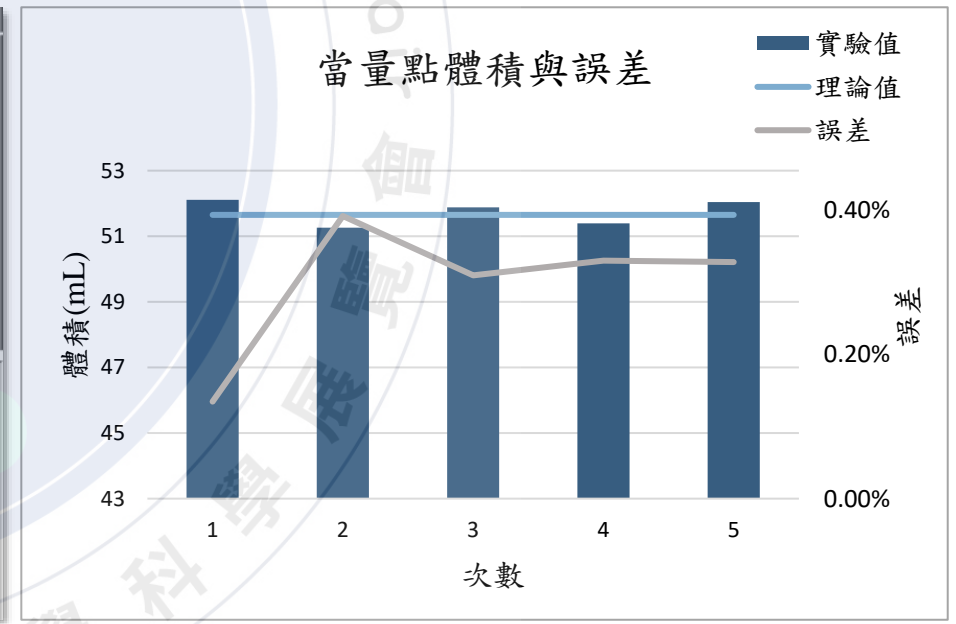
- 以酚酞為指示劑，標準氫氧化鈉滴定鹽酸，實驗重複進行五次
- 實驗值與理論值體積相差不超過 0.5 mL、平均誤差約為 0.17 %
- 確認**像素分析法**可運用於滴定實驗



▲ 酚酞之強酸強鹼滴定曲線



▲ 程式對應出之當量點體積



▲ 當量點體積與誤差圖

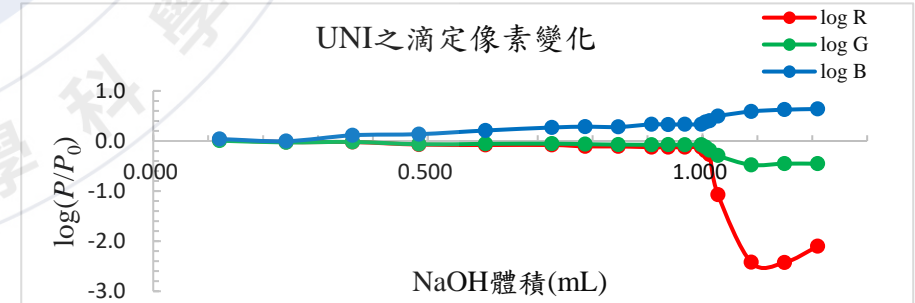
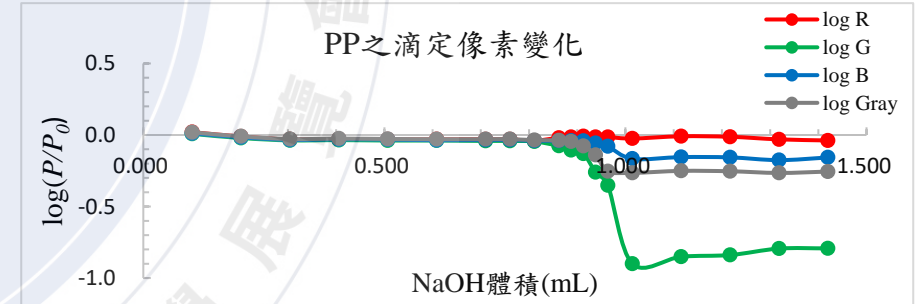
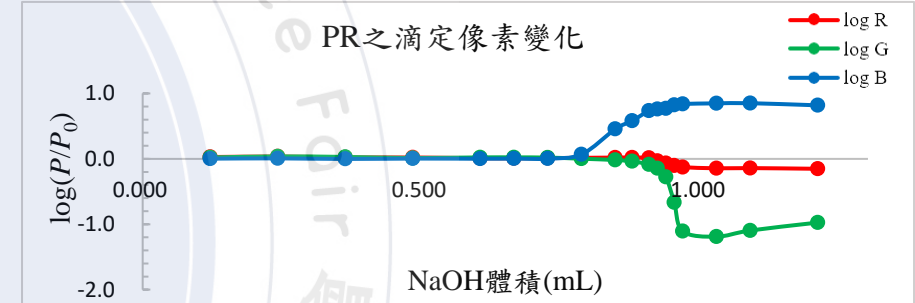
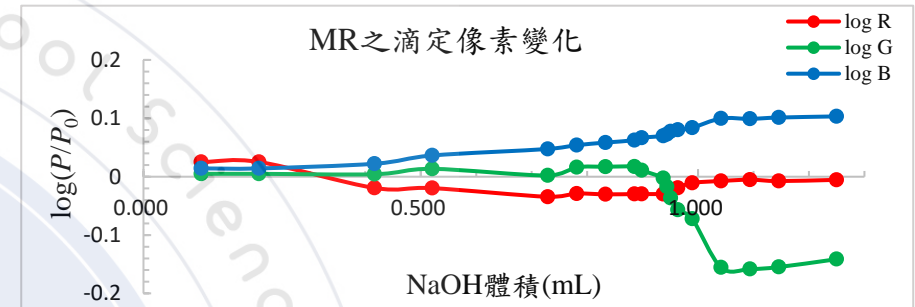
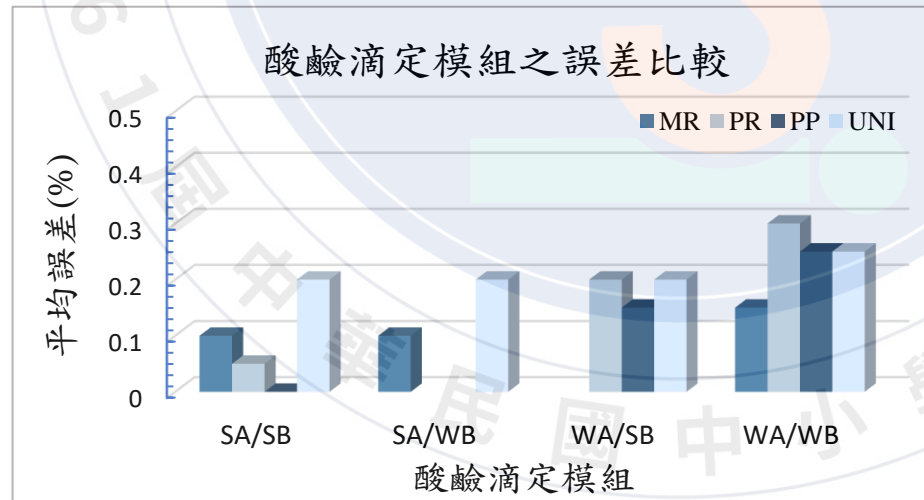
研究結果與討論

■ 微型酸鹼滴定

指示劑種類	SA/SB				SA/WB	
	MR	PR	PP	UNI	MR	UNI
當量點體積(平均)	1.001	1.001	1.000	0.998	1.001	0.998
平均誤差(%)	0.10	0.05	0.00	0.20	0.10	0.20

指示劑種類	WA/SB			WA/WB			
	PR	PP	UNI	MR	PR	PP	UNI
當量點體積(平均)	1.002	1.002	1.002	1.002	0.997	0.998	0.998
平均誤差(%)	0.20	0.15	0.20	0.15	0.30	0.25	0.25

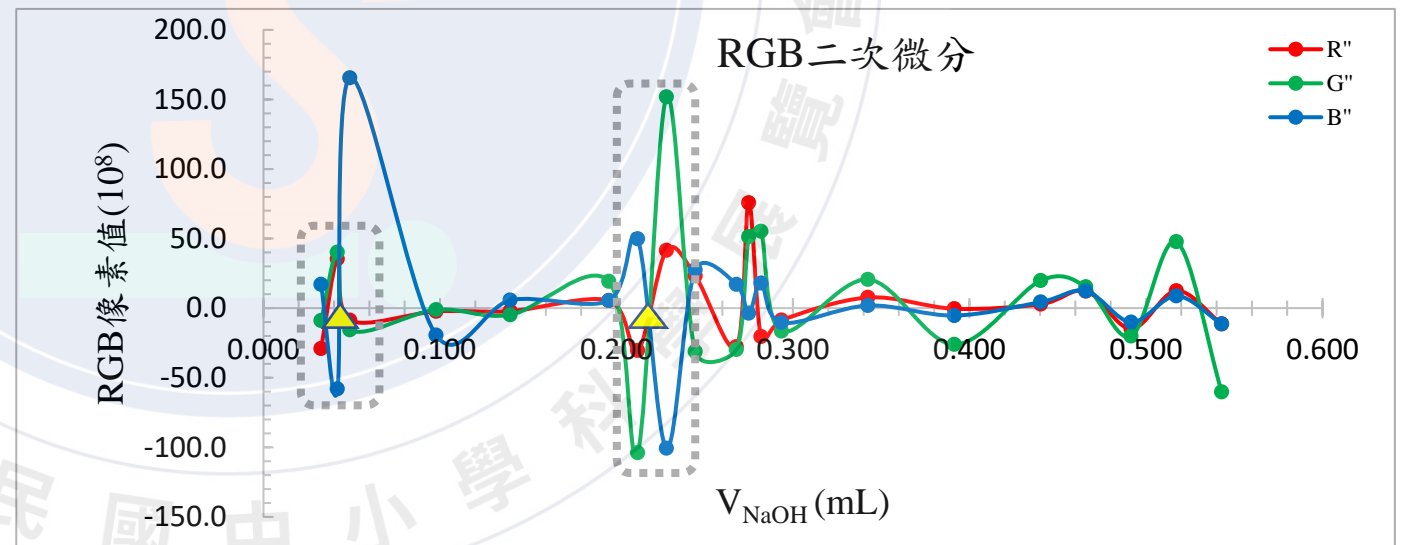
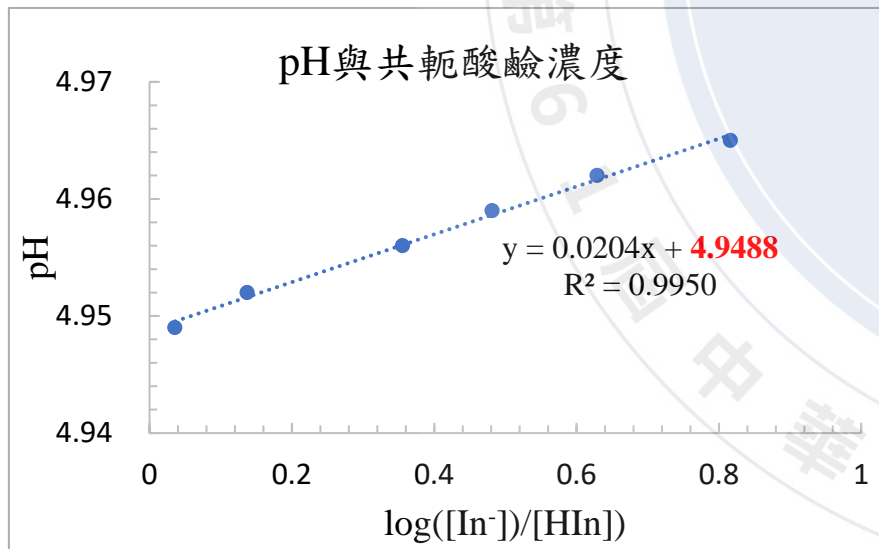
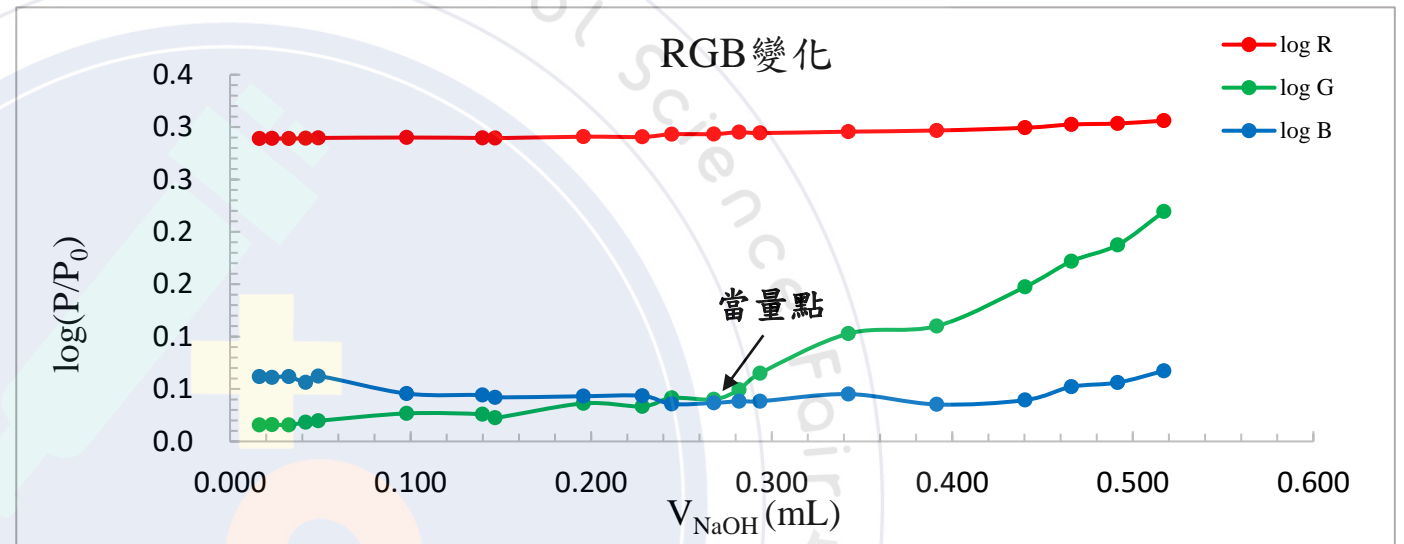
酸鹼滴定	溶液種類
SA/SB	HCl-NaOH
SA/WB	HCl-NH ₃
WA/SB	CH ₃ COOH-NaOH
WA/WB	CH ₃ COOH-NH ₃
	H ₂ NCH ₂ COOH -NH ₃
	H ₃ BO ₃ -NH ₃



研究結果與討論

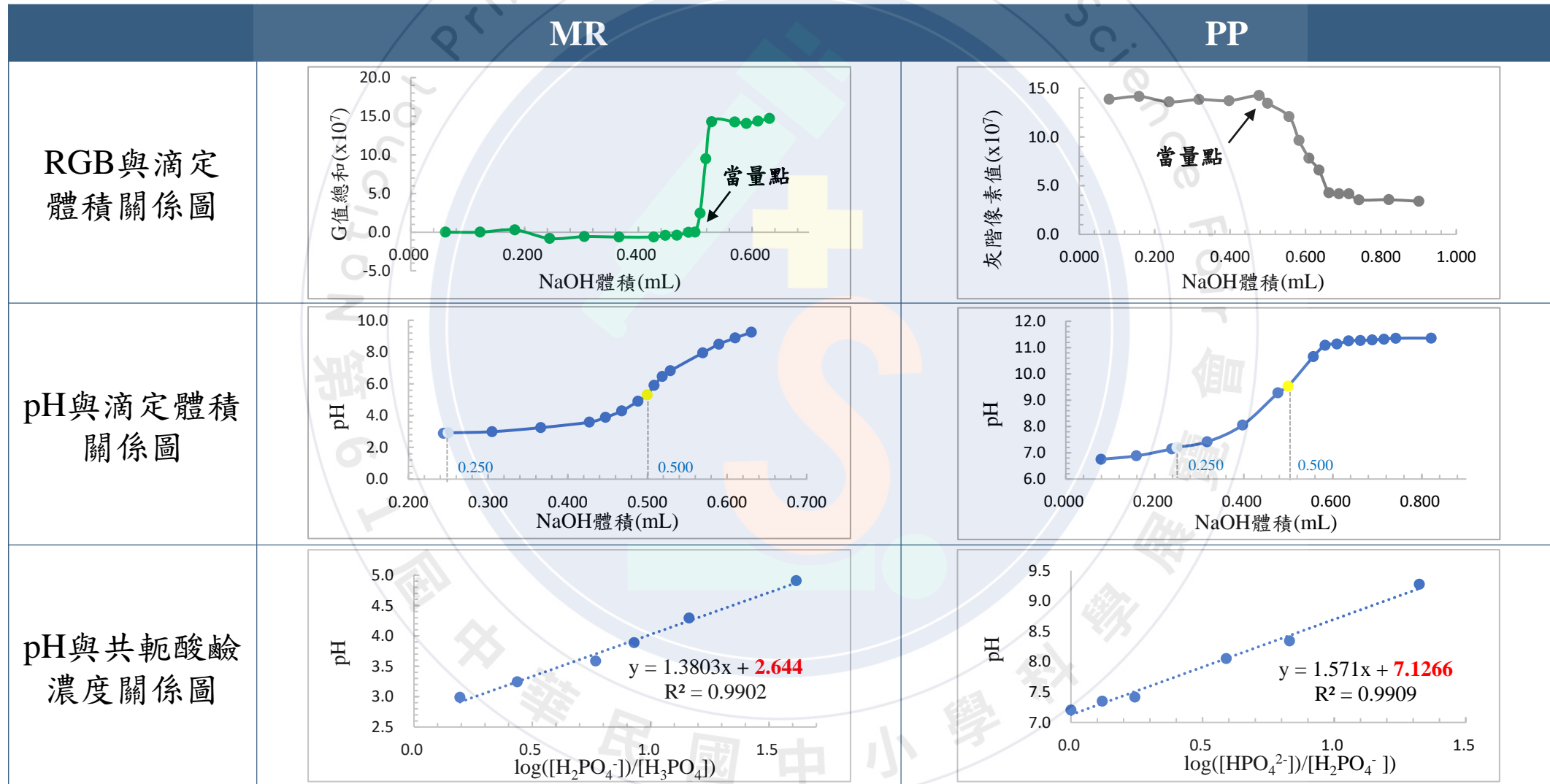
指示劑之解離常數測定

- 指示劑種類：
甲基紅(MR)、酚酞(PP)、
溴瑞香草酚藍(BTB)
- 微型滴定實驗：
記錄像素變化與pH值；以MR
為例，數據分析及作圖如示



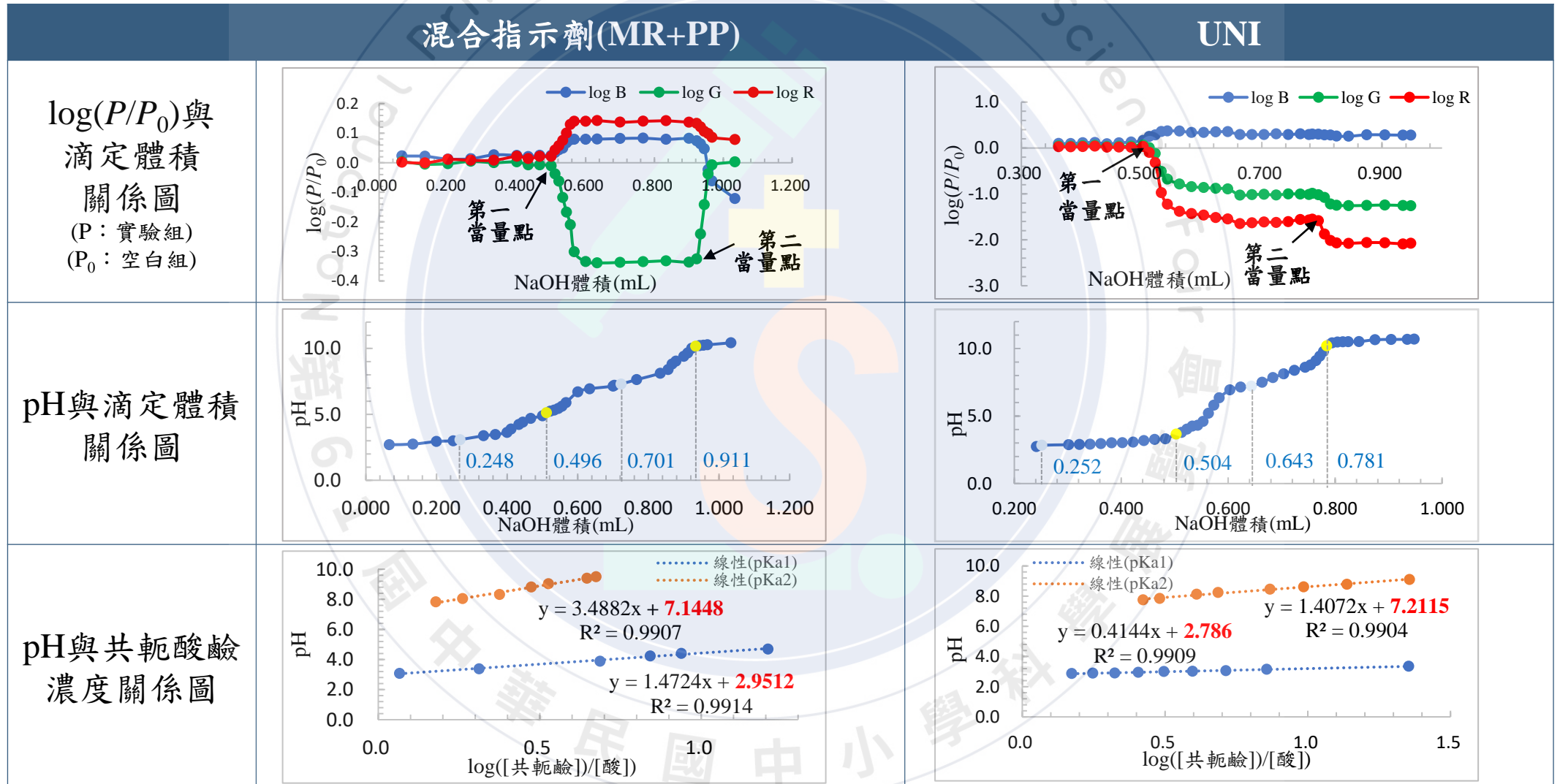
研究結果與討論

■ 測定弱酸之解離常數(H_3PO_4 之 K_{a1} ; K_{a2})



研究結果與討論

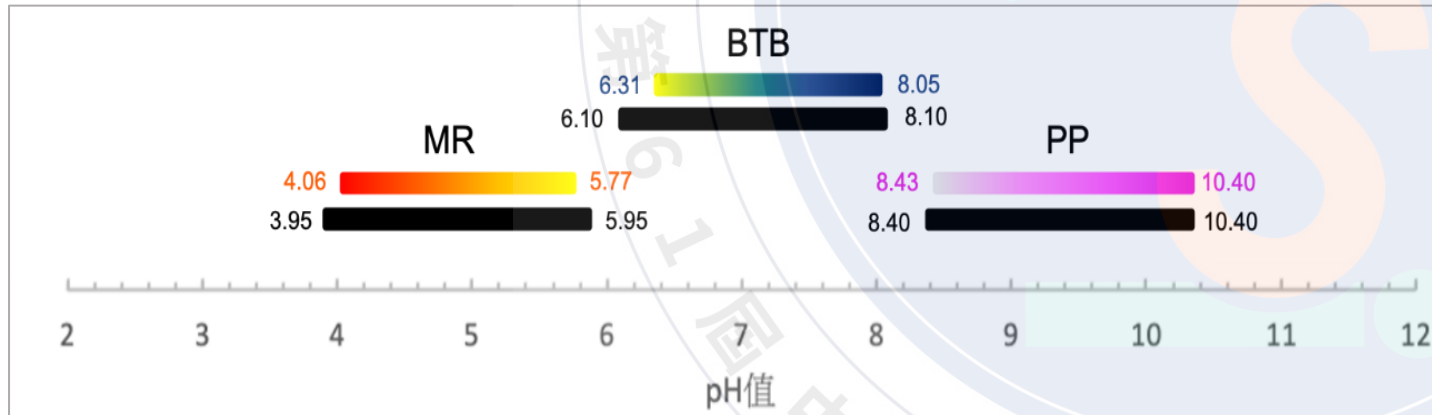
■ 測定弱酸之解離常數(H_3PO_4 之 K_{a1} 及 K_{a2})



研究結果與討論

■ 指示劑之解離常數及變色pH範圍

	RGB分析 (半當量點)	數學關係式 (截距)	pKa 理論值	RGB二微分析	
				$[HIn]/[In^-]$	$[In^-]/[HIn]$
MR	4.95	4.95	4.95	7.65	6.55
BTB	7.11	7.13	7.10	6.37	8.61
PP	9.40	9.36	9.40	9.42	10.03



▲ 指示劑的變色pH範圍之比較
(彩色段為實驗組；黑色段為理論組)

■ 磷酸(H_3PO_4)之解離常數

指示劑	半當量點		數學關係(截距)	
	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₁	pKa ₂
MR	2.92	/	2.64	/
PP	/	7.20	/	7.13
MR+PP	2.99	7.20	2.95	7.14
UNI	2.84	7.22	2.79	7.21
pKa 理論值	2.12	7.21	2.12	7.21

➤ 不論是單一指示劑(MR、PP)、混合指示劑(MR+PP)，或是連續變色指示劑(UNI)，皆可應用於單質子酸、多質子酸之解離常數的檢測

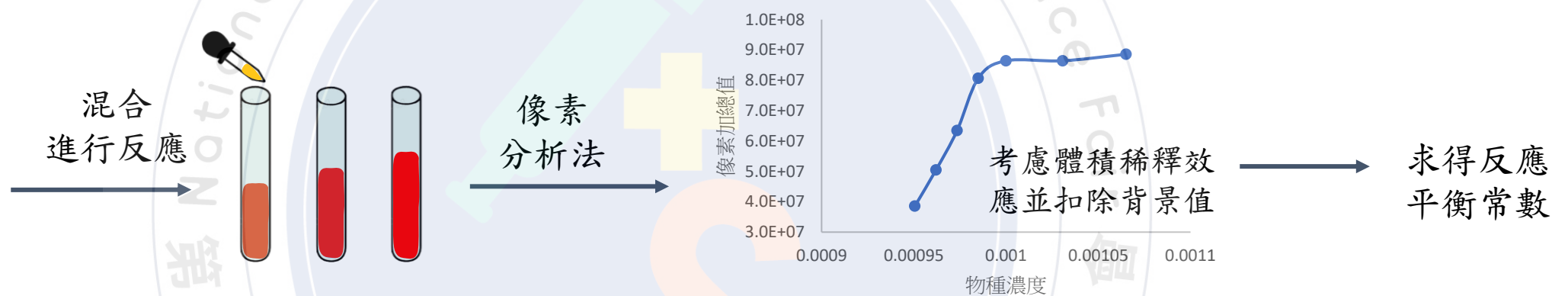
結論

- 一. 本研究結合光度滴定法與圖像像素法，分析像素變化趨勢得知當量點體積；此方法具有再現性且誤差僅約0.17 %。自行設計之微型裝置減少溶液用量皆小於8 mL，且不同強度之酸鹼滴定模組，誤差皆不超過0.30 %；檢測濃度極限可達 10^{-4} M，提高滴定實驗之靈敏度。
- 二. 分析實驗結果得知：單色變化指示劑如酚酞，適合灰階影像進行數據分析；而多色變化指示劑，則適合以RGB全彩分析，例如甲基紅、酚紅以像素G值分析，而廣用指示劑則以像素R值作為判定依據。
- 三. 測定指示劑的解離常數，其pKa與理論值幾乎相同。運用二次微分處理RGB數值，找出指示劑變色的門檻比值，更加提升指示劑變色pH範圍的精確度。
- 四. 使用磷酸進行實驗，可分別證明本實驗模組適用於單質子酸與多質子酸，且混合指示劑，甚至是多區段連續變色的指示劑，皆可應用於解離常數之測定。



未來展望

- 本研究開發的實驗模組可廣泛應用於具顏色變化之實驗，例如碘滴定、比色法、秒表實驗及氧化還原滴定等，如下示例；實驗過程也可進一步探討反應過程中物種濃度或動力學等內涵，推廣實驗模組設計。



參考資料

- 一. 林傑斌、林清源。LabVIEW從入門到精通。初版。臺北市。文魁資訊。537頁。2008年。
- 二. 葉倍宏。LabVIEW圖形化程式設計。初版。臺北市。松崗資產管理。401頁。2013年。
- 三. Ahmed A. Shalaby and Ashraf A. Mohamed(2020, March 19). Determination of acid dissociation constants of Alizarin Red S, Methyl Orange, Bromothymol Blue and Bromophenol Blue using a digital camera. Retrieved March 8, 2021, from The Royal Society of Chemistry 2020
- 四. Truman State University, (2004, December). Spectrophotometric Determination of the pKa of Bromothymol Blue. Retrieved August 23, 2020, from the Truman university