

# 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 環境學科

## 探究精神獎

052602

水俣退散-自製有害無機汞快篩器應用於放流水  
之檢測

學校名稱：高雄市立高雄女子高級中學

作者：  高一 林靖萍  高一 黃千瑜  高二 萬育君	指導老師：  李宜潤  呂雲瑞
-----------------------------------------------	-----------------------------

關鍵詞：奈米金溶液、IoT、快篩器

## 摘要

本研究先合成出奈米金溶液，改變不同碳數(3, 11, 12)的硫醇與奈米金結合，再利用羧酸根抓取水中的無機汞。觀察其溶液顏色的改變，自製 Arduino 快篩器，預警偵測放流水中汞離子濃度。

本研究發現奈米金溶液接上 3-硫醇丙酸 (MPA)，配製標準汞離子溶液 0、2、4、6、8 ppm，並加入對  $Hg^{2+}$  有較強作用力的 2,6-吡啶二甲酸(PDCA)試劑，用以提升快篩器的靈敏度。將分光光度計測量吸收度與濃度檢量線關係( $R^2=0.99$ )，與自製快篩器( $R^2=0.96\pm 0.01$ )比較，具有一定的可信度，並實際應用於放流水的快速檢驗。本研究的汞離子檢測方式，具有特殊選擇性，結合 IoT 的快篩器，可迅速得知自然水體中  $Hg^{2+}$  濃度，大幅降低傳統檢測的成本。

## 壹、研究動機

### 一、前言

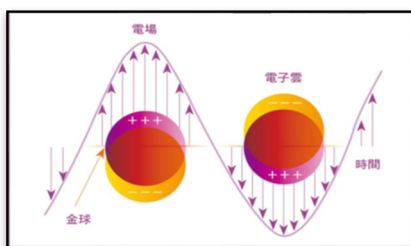
臺灣，向來都是重工業發展十分興盛的區域，前幾年齊柏林導演於看見台灣的紀錄片中，拍攝下後勁溪遭到廢水污染的慘況，也使我們開始反思，如果含有重金屬的廢水，被其他生物吸受到，透過生物累積性，讓我們間接攝食，造成如之前日本水俣病的慘案重倒覆轍，人民的健康將會受到無法復原的損害。近些年來政府雖遵守國際公約，檢測水中的重金屬含量，但檢測都需要花費大量資金去購買昂貴的儀器、耗費很多的人力和時間。

因此在這種情況下，為防範放流水的危害，我們開發出一個簡易的快篩器，藉由 Arduino 和顏色感測器的偵測，分辨奈米金對離子不同吸附能力，所造成的不同大小的粒子其相對應的顏色變化，快速且便宜的測出水質中的汞含量，讓水質檢測這件事，不需要只依靠政府，而是能讓每個民眾能自己及能檢測周遭水質安全。

### 二、文獻探討

#### (一) 奈米金表面聚集效應

奈米在尺寸及大小不同的限制下，會個別對應到不同的色彩變化。其原因是當粒徑小於或等於光的波長時，粒子會吸收此入射光，此種吸收是由於光在不同波長的電磁輻射與奈米粒子發生碰撞時，電磁輻射會與傳導粒子發生震盪共振，藉由此共振，將電磁輻射的能量轉移至奈米粒子，進而將能量吸收，而此種吸收也可說是等離子機元帶的位移。當奈米粒子彼此距離較小，也就是聚集效果比較明顯，顆粒較大時，會吸收波段較長的紅光，相對地，粒徑較小時，則會吸收波段較短的藍光。



圖(1) 奈米金表面效應。 圖片來源：科技大觀園

### (一) 放流水的定義

事業、污水道下水系統及建築物污水處理設施，未避免污染各地水體，規定如：適用範圍、管制方式、各類有害金屬濃度等事項，並經過第一階段初步處理後，設置管線排放至海海洋的最低可承受與傳運的水體涵容能力。

表(1) 事業、污水道下水系統及建築物污水處理設施之廢污水標準

金屬種類	濃度標準(mg/L)
溶解性鐵	10
鉛	1.0
總鉻	2.0
總汞	0.005

### (二) 物聯網(IoT)定義:

最廣泛的定義而言，物聯網包含任何可以連網的物體，從工廠機具設備、汽車到諸如智慧手機、智慧手錶等行動裝置。然而，現今的物聯網更特指結合了感測器、軟體和其他技術的互連設備，能夠傳輸和接收其他設備資料。傳統上，連線能力主要依靠 Wi-Fi 無線網路，而

現在 5G 和其他類型的網路平台，已逐漸具備處理大型資料集的速度和可靠性。收集資料的意義不僅是擁有資料，而是使用資料。IoT 設備收集、傳輸資料的最終目的，是分析並加速制定策略。故本研究結合 IoT 技術，開發出一套檢測水中汞離子濃度的快篩器，期望能簡化繁雜的處理程序並且達到成本低廉與快速準確地得出濃度數據。

## 貳、研究目的

(一)自行合成奈米金並接上硫醇基與羧酸根，找出最佳碳鏈長度與溶液成分比例，使溶液具有選擇性並抓取水中汞離子。

(二)結合 IoT 概念(Internet of Things，物連網):開發一個低成本且體積小的裝置，快速檢測放流水中的汞含量是否超標。




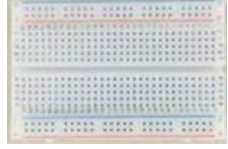




## 參、研究設備及器材

### 一、奈米金配製設備及器材


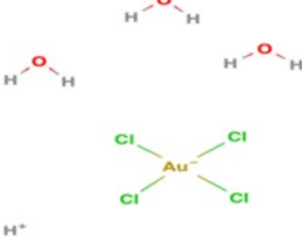

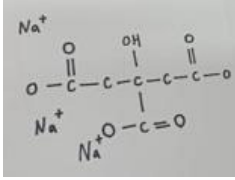



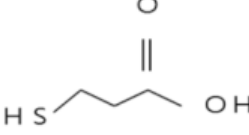




			
試管振盪器	電磁加熱攪拌器	超音波洗淨機	排風櫥
			
電子分析天秤	Pipette(微量吸管)	電磁攪拌器	離心機
			
純水機	蛇行冷凝管	雙頸瓶 (100ml)	分光光度計

			
洗滌瓶	攪拌子	塑膠比色管	微量離心管

## 二、自製感測器設備及器材

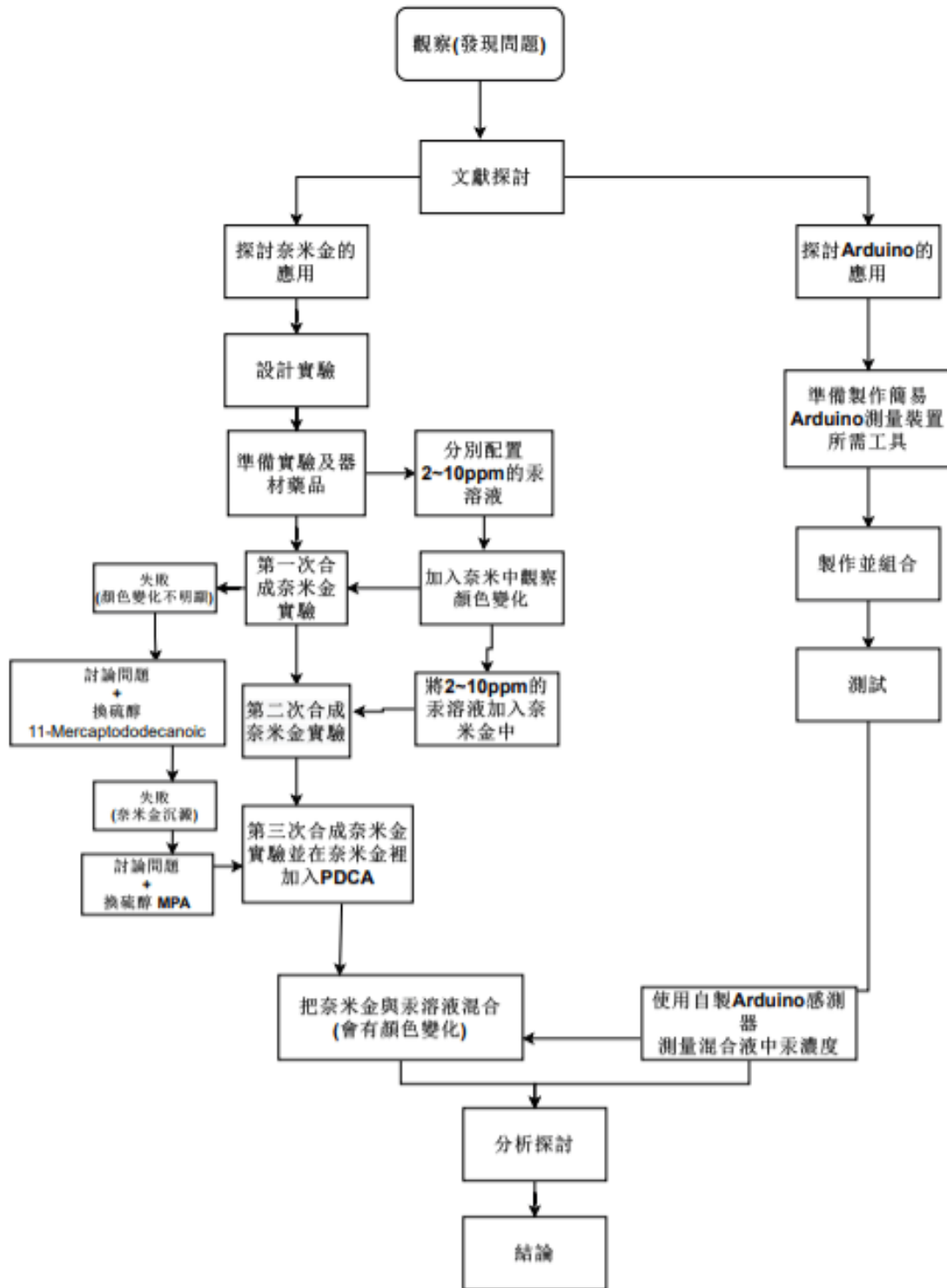
			
Arduino Mega2560	TFT 觸控顯示模組	TCS34725 Color sensor	麵包板
			
電阻 (220 歐姆)	杜邦線	紅色雷射燈	綠色雷射燈

## 三、藥品與放流水體

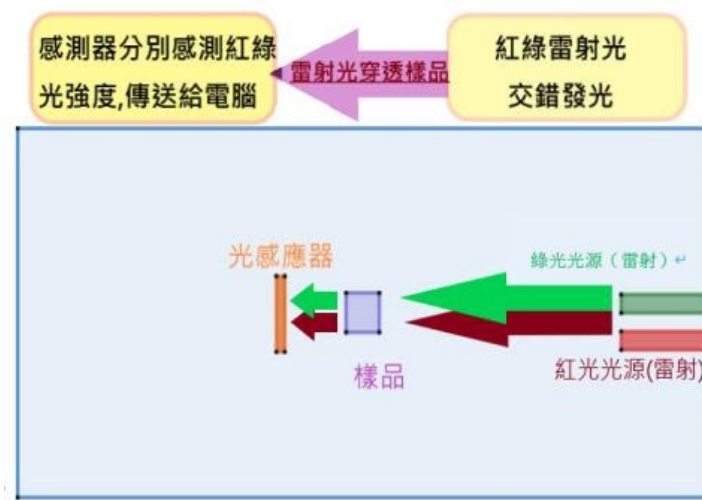
			
四氯金酸 (1M) HAuCl <sub>4</sub>		檸檬酸鈉 Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	
			
11-巯基十一烷酸 11-mercaptoundecanoic acid (MUA)		3-巯醇丙酸 3-mercaptopropionic(MPA)	
			
氯化汞 HgCl <sub>2</sub>	2,6-吡啶二甲酸試劑(PDCA)	愛河水 (放流水)	後勁溪水 (放流水)

# 肆、研究過程或方法

## 一、本研究架構



## 二、製作簡易汞離子 Arduino 快篩器



圖(2) 實際操作方式

### (一) 材料選定及用途



圖(3) Arduino Mega2560

規格：控制器核心:ATmega2560

用途：將色彩感測器感測數值藉由此板傳給電腦及觸控螢幕



圖(4) Arduino 2.4 吋 TFT 觸控顯示螢幕

規格：螢幕尺寸：2.4 inch

解析度：240 x 320 (外觀尺寸：72mm x 54mm)

用途：可直接插於 Arduino Mega2560 上，並顯示 Arduino 回傳數值



圖(5) TCS34725 RGB 顏色辨識感測器模組

規格：芯片：TCS34725FN 尺寸：27X20(mm)

用途：藉由光學感應識別物體的顏色。以紅、綠、藍(RGB)為三原色，輸出對應的具體數值。

## (二) 撰寫程式及測試

統合修改範例程式，並撰寫自製快篩器所需程式

```
buttons[0] = Button(40, 175, 110, 50, true);
buttons[0].BorderColor = ILI9341_DARKGREEN;
buttons[0].Color = ILI9341_GREEN;
buttons[0].SetFontSize(2);
buttons[0].SetTextPos(40, 17);
buttons[0].SetTextColor(ILI9341_DARKGREEN);
buttons[0].SetText(FC("Yes"));

buttons[1] = Button(170, 175, 110, 50, true);
buttons[1].BorderColor = ILI9341_BLACK;
buttons[1].Color = ILI9341_RED;
buttons[1].SetFontSize(2);
buttons[1].SetTextPos(40, 17);
buttons[1].SetTextColor(ILI9341_BLACK);
buttons[1].SetText(FC("No"));

SetNumLabels(2);

labels[0] = Label(12, 30, 2);
labels[0].TextColor = ILI9341_BLACK;
labels[0].SetText(FC("These are the results of\n the calibration.\n\n Would you like to save\n them?"));

double m = model.getSlope(), b = model.getIntercept(), rSquared = model.getDetermination();
m = round(m*100.0) / 100.0;
b = round(b*100.0) / 100.0;
rSquared = round(rSquared*1000.0) / 1000.0;

labels[1] = Label(12, 120, 2);
labels[1].TextColor = ILI9341_BLUE;
labels[1].SetText(FC("C = " + String(m, '\002') + " x F + " + String(b, '\002') + "\n\n R2 = " + String(rSquared, '\003'));
```

圖(6) Calibration 部分程式碼

用途：定義在 Calibration 在觸控螢幕的按鈕位置及讓機器再按校正後進行校正並將接受到數值算出新的回歸線及 $R^2$ 值



```

buttons[0] = Button(40, 160, 110, 50, true);
buttons[0].BorderColor = ILI9341_DARKGREEN;
buttons[0].Color = ILI9341_GREEN;
buttons[0].SetFontSize(2);
buttons[0].SetTextPos(40, 17);
buttons[0].SetTextColor(ILI9341_DARKGREEN);
buttons[0].SetText(F("Yes"));

buttons[1] = Button(170, 160, 110, 50, true);
buttons[1].BorderColor = ILI9341_BLACK;
buttons[1].Color = ILI9341_RED;
buttons[1].SetFontSize(2);
buttons[1].SetTextPos(40, 17);
buttons[1].SetTextColor(ILI9341_BLACK);
buttons[1].SetText(F("No"));

SetNumLabels(2);

labels[0] = Label(12, 30, 2);
labels[0].TextColor = ILI9341_BLACK;
labels[0].SetText(F("Do you want to do a new\n calibration?"));

double m = model.getSlope(), b = model.getIntercept(), rSquared = model.getDeterminatio();
m = round(m*100.0) / 100.0;
b = round(b*100.0) / 100.0;
rSquared = round(rSquared*1000.0) / 1000.0;

labels[1] = Label(12, 90, 2);
labels[1].TextColor = ILI9341_BLUE;
labels[1].SetText("C = " + String(m, '\002') + " x F + " + String(b, '\002') + "\n\n R2 = " + String(rSquared, '\003'));
}

```

圖(7) Endcalibration 部分程式碼

用途：定義在 Endcalibration 在觸控螢幕的按鈕位置及讓機器再按校正後進行校正並將接受到數值算出新的回歸線及 $R^2$ 值

```

void NextCalibration(){
  if(count == -1){
    buttons[1].SetText(F("Calibrate"));
    labels[0].SetText(F("Insert the phial with the\n mercury written below.\n\n Then click 'Calibrate'."));
  }
  else {
    uint16_t r, g, b, c;
    tcs.getRawData(&r, &g, &b, &c);
    Serial.print("R:\t"); Serial.print(r);
    Serial.print("\tG:\t"); Serial.print(g);
    Serial.print("\tB:\t"); Serial.print(b);
    Serial.print("\tC:\t"); Serial.print(c);
    Serial.println();

    calData.data[count].x = currConc;
    calData.data[count].y = double(c);

    currConc += offset;
  }
}

```

圖(8) 整合 Calibration 部分程式碼

用途：製作觸控螢幕於 Calibration 上面的界面與統合 Calibration 及 EndCalibration 的內容並設定 r.g.b.c 光 (r.g.b.c 分別為紅光、綠光、藍光、白光)

```

void NextCalibration(){
    if(count == -1){
        buttons[1].SetText(F("Calibrate"));
        labels[0].SetText(F("Insert the phial with the\n mercury written below.\n\n Then click 'Calibrate.'"));
    }
    else {
        uint16_t r1, g1, b1, c1;
        digitalWrite(36, HIGH); // 把燈打開
        delay(10); // 等一下 (10毫秒)
        tcs.getRawData(&r1, &g1, &b1, &c1); // 測量
        digitalWrite(36, LOW); // 把燈關上
        Serial.print("R:\t"); Serial.print(r1);
        Serial.print("\tG:\t"); Serial.print(g1);
        Serial.print("\tB:\t"); Serial.print(b1);
        Serial.print("\tC:\t"); Serial.print(c1);
        Serial.println();

        uint16_t r2, g2, b2, c2;
        digitalWrite(38, HIGH); // 把燈打開
        delay(10); // 等一下 (10毫秒)
        tcs.getRawData(&r2, &g2, &b2, &c2); // 測量
        digitalWrite(38, LOW); // 把燈關上
        Serial.print("R:\t"); Serial.print(r2);
        Serial.print("\tG:\t"); Serial.print(g2);
        Serial.print("\tB:\t"); Serial.print(b2);
        Serial.print("\tC:\t"); Serial.print(c2);
        Serial.println();

        double c = double(c1) / double(c2);
    }
}

```

圖(9) Calibration 部分程式碼

用途：使紅、綠雷射交叉偵測溶液，並將紅色雷射（650 nm）值除以綠色雷射（520 nm）值，得其相除值，再套回迴歸線公式。

```

    labels[0] = Label(12, 50, 2);
    labels[0].TextColor = ILI9341_BLACK;
    labels[0].SetText(F("Press on 'Measure' in\n order to measure the\n sample."));

    labels[1] = Label(12, 120, 3);
    labels[1].TextColor = ILI9341_BLUE;
    labels[1].SetText("");

    state = 1;
}

void ExecuteButton(int index) override{
    switch(index){
        case 0:
            BackBtn_OnClick();
            break;
        case 1:
            NextBtn_OnClick();
            break;
    }
}

void BackBtn_OnClick()
{
    navigationController.NavigateTo(0);
}

void NextBtn_OnClick(){
    if(state == 0){
        state = 1;
        labels[0].SetText(F("Press on 'Measure' in\n order to measure the\n sample."));
        labels[1].SetText("");
        buttons[1].SetText(F("Measure"));
    }
}

```

圖(10) Measure 部分程式碼

用途：校正完後即可進行測量，對應校正時的迴歸線，並求出溶液中的汞濃度

```
colorview
#include <Wire.h>
#include "Adafruit_TCS34725.h"

// Pick analog outputs, for the UNO these three work well
// use ~560 ohm resistor between Red & Blue, ~1K for green (its brighter)
#define redpin 3
#define greenpin 5
#define bluepin 6
// for a common anode LED, connect the common pin to +5V
// for common cathode, connect the common to ground

// set to false if using a common cathode LED
#define commonAnode true

// our RGB -> eye-recognized gamma color
byte gammatable[256];

Adafruit_TCS34725 tcs = Adafruit_TCS34725(TCS34725_INTEGRATIONTIME_50MS, TCS34725_GAIN_4X);
```

圖(11) 色彩感測器內建函式庫部分程式碼

用途：藉由內建程式碼進行修改與改良製自機器出現問題的地方並確認色彩感測器的敏感度

```
graphicstest

#include "SPI.h"
#include "Adafruit_GFX.h"
#include "Adafruit_ILI9341.h"

// For the Adafruit shield, these are the default.
#define TFT_DC 9
#define TFT_CS 10

// Use hardware SPI (on Uno, #13, #12, #11) and the above for CS/DC
Adafruit_ILI9341 tft = Adafruit_ILI9341(TFT_CS, TFT_DC);
// If using the breakout, change pins as desired
//Adafruit_ILI9341 tft = Adafruit_ILI9341(TFT_CS, TFT_DC, TFT_MOSI, TFT_CLK, TFT_RST, TFT_MISO);

void setup() {
  Serial.begin(9600);
  Serial.println("ILI9341 Test!");

  tft.begin();
}
```

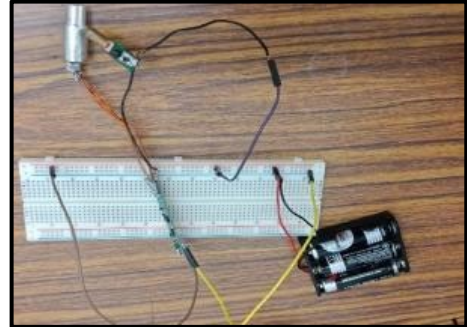
圖(12) 觸控螢幕內建函式庫部分程式碼

用途：藉由內建程式碼確認觸控螢幕與 Arduino 的接腳，並確認觸控是否正常會不會延遲或跑偏位置

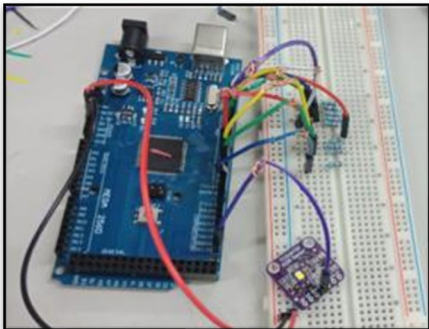
(三) 組裝自製機器



圖(13) 第一步：準備工具



圖(14) 第二步：插置紅綠雷射燈



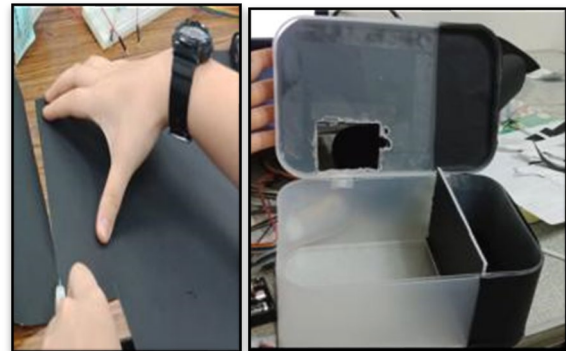
圖(16) 第四步：用電線將 Arduino 板與觸控螢幕連接



圖(15) 第三步：修剪電線



圖(17) 第五步：美化加工並裝上電池



圖(18) 第六步：把外殼包裝成黑色避免環境光干擾



圖(19)第七步：全部組裝在一起



比色管位置



圖(20)最終成品

(四) 螢幕顯示及操作步驟



(步驟一) 每次開始時便會先詢問是否要校正



(步驟二) 如果按下 Yes 即會重新測量



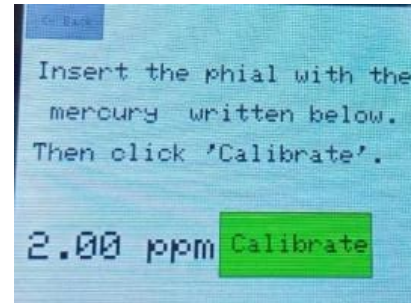
(步驟三) 將測量到的數值換成公式



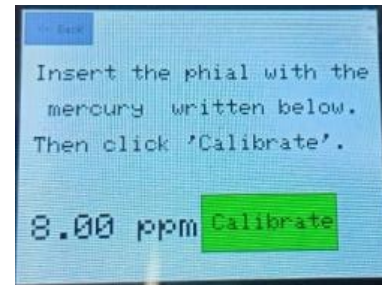
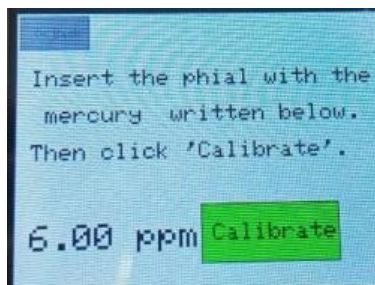
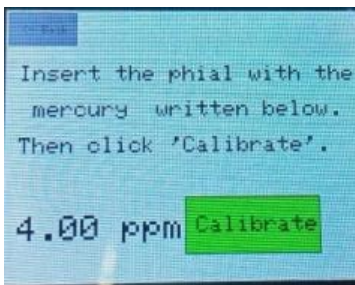
(步驟四) 選擇是否要開始進行測量還是重新校正



(步驟五) 如果選擇後 Measure 後即會開始測量

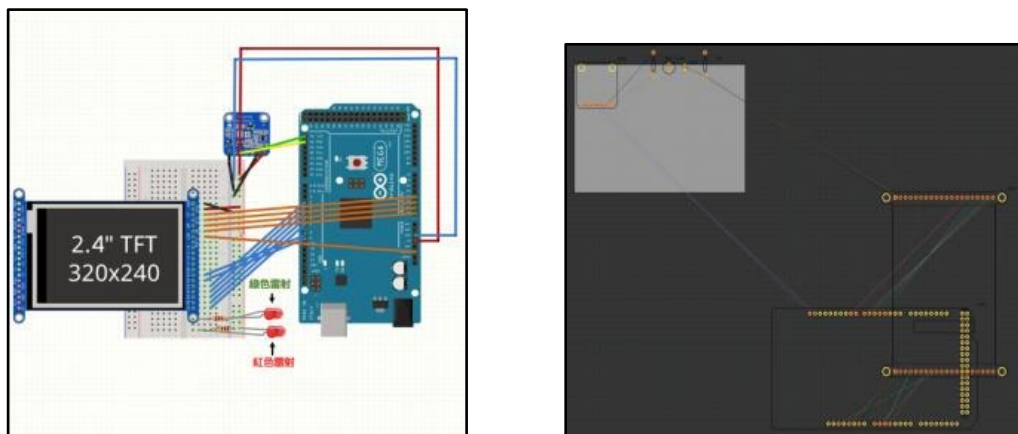


(步驟六) Calibrate (校正) 時的畫面



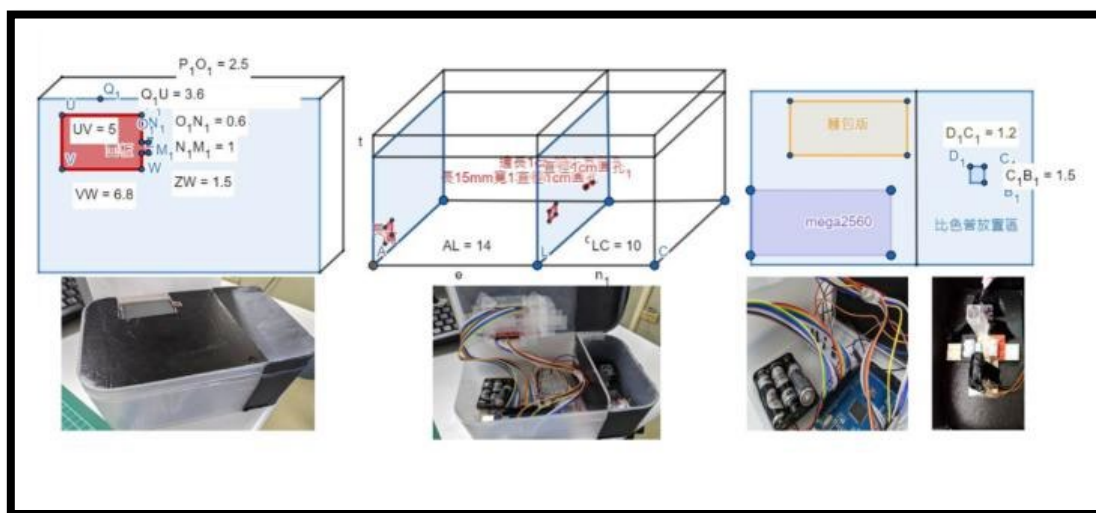
(步驟六) 測量時的畫面，每次要進行測量按下 Calibrate 即可

### (五)Arduino 線路圖



圖(21) 線路圖 (利用 Fritzing 做圖) 圖(22) 透視線路圖 (利用 Fritzing 做圖)

### (六)快篩器設計圖



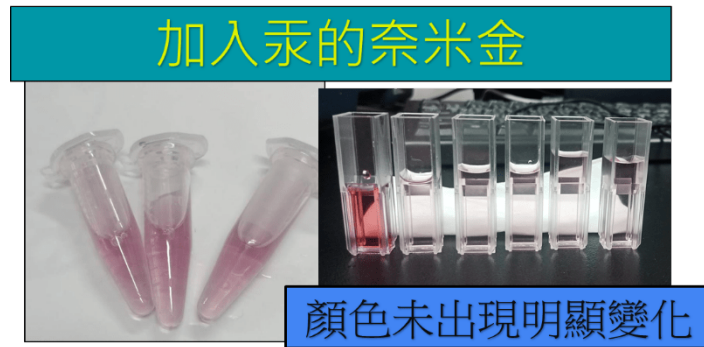
圖(23) 快篩器設計圖與實際成品圖 (利用 GeoGebra 做圖)

## 三、合成奈米金溶液

### 1.實驗(一): 利用 12-Mercaptododecanoic acid (12-硫醇基十二烷酸, MDA) 製作奈米金溶液

#### (1)硫醇的選擇：

第一次配製奈米金溶液，我們參考文獻使用和鈣及鎂離子(+2 價)聚集反應明顯的 12-Mercaptododecanoic acid (MDA)溶於 1ml 異丙醇(提高溶解度)修飾金奈米粒子，抓取汞離子的效果不佳，顏色變化不明顯，如圖(24)所示：



圖(24) 將汞溶液加入奈米金中，但顏色變化效果不佳

(2)實驗步驟：

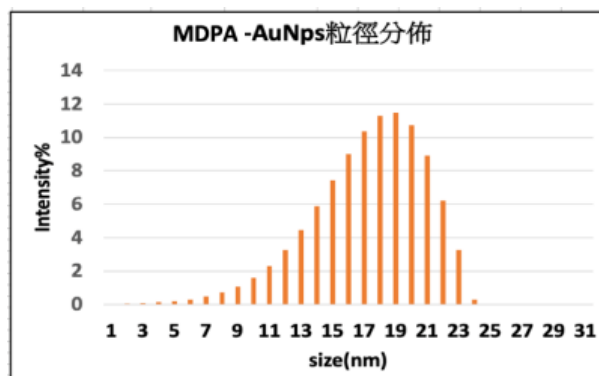
- 1.使用王水清洗雙頸瓶與攪拌子。
- 2.配製 1%的檸檬酸鈉水溶液待用(檸檬酸鈉 0.0228 克加入 2 毫升的去離子水中)。
- 3.將 10 毫升去離子水及 1M且 20 微升四氯金酸倒入雙頸瓶中(溶液呈黃色)，加熱至沸騰。
- 4.沸騰後快速加入配好的檸檬酸鈉溶液(溶液變成紅色)，加熱 15 分鐘後再降至室溫。
- 5.吸取 900 微升的四氯金酸溶液，加入 100 微升  $10^{-3}$  M 溶於異丙醇中的 12-硫醇基十二烷酸 (12-MDA) (12 mg) 至奈米金中，並放置 2 小時。
- 6.冰入  $4^{\circ}\text{C}$  的冰箱中靜置 24 小時。



圖(25) 加熱四氯金酸至沸騰  
(沸騰時溫度大約在 400 度)



圖(26) 冷卻奈米金溶液

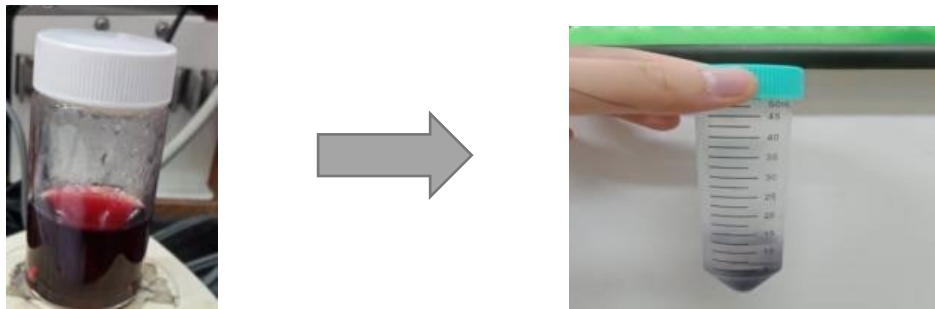


(27) 加入 MDPA 的奈米金粒徑分佈，粒徑主要分布在 13~23 nm

2.實驗(二)：利用 11-Mercaptododecanoic acid (11-硫醇基十一烷酸，MUA)製作奈米金溶液

### (1) 硫醇的選擇：

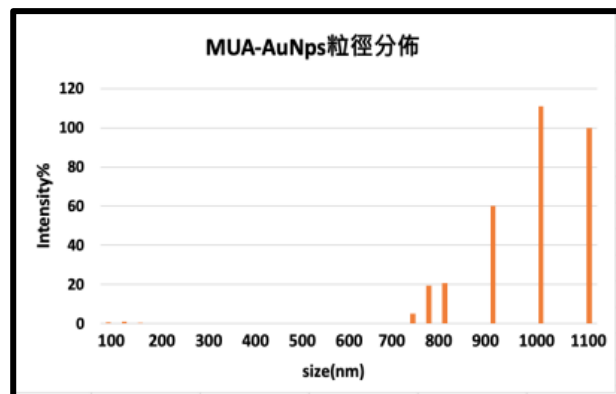
第二次配製奈米金，我們選用了和汞離子聚集反應較明顯的 11-Mercaptododecanoic acid，但因為硫醇溶解度過低，無法完全溶解於水中。為了提高溶解度，我們將硫醇加入 1ml 的乙醇中，存放於 4°C 冰箱，一天後卻發現奈米金聚集沉澱(如圖 28)，溶液由原本的鮮紅色，轉為藍紫色沉澱。



圖(28) 奈米金溶液由原本的鮮紅色，轉為藍紫色沉澱（底部可明顯見到沈澱物）。

### (2) 實驗步驟：

1. 使用王水清洗雙頸瓶與攪拌子。
2. 配製 1% 的檸檬酸鈉水溶液待用(檸檬酸鈉 0.0228 克加入 2 毫升的去離子水中)。
3. 將 10 毫升去離子水及 1M 20 微升的四氯金酸倒入雙頸瓶中(溶液呈黃色)，加熱至沸騰。
4. 溶液沸騰後快速加入配好的檸檬酸鈉溶液(溶液變成紅色)，加熱 15 分鐘，並將此溶液降至室溫。
5. 吸取 900 微升四氯金酸溶液，加入 100 微升  $10^{-3}$  M 11-Mercaptododecanoic acid 溶液。
6. 冰入 4°C 的冰箱中保存，並靜置 12 小時。



(29) 加入 MUA 的奈米金粒徑分佈，粒徑主要分布在 1000 nm

### 3. 實驗(三)：利用 3-Mercaptopropionic acid (MPA) 製作奈米金溶液



(1)硫醇的選擇：

第三次配製奈米金，我們用了溶解度較高(碳數較低)且變色明顯的

3-Mercaptopropionic acid(3-硫醇丙酸)修飾金奈米粒子。

(2)實驗步驟：

1.使用王水清洗雙頸瓶與攪拌子。

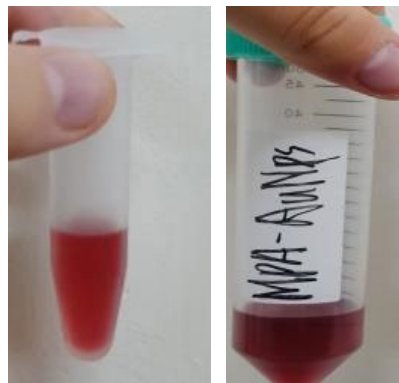
2.配製 1%的檸檬酸鈉水溶液待用(檸檬酸鈉 0.0228 克加入 2 毫升的去離子水中)。

3.將 10 毫升去離子水及 1M 20 微升的四氯金酸倒入雙頸瓶中(溶液呈黃色)，加熱至沸騰。

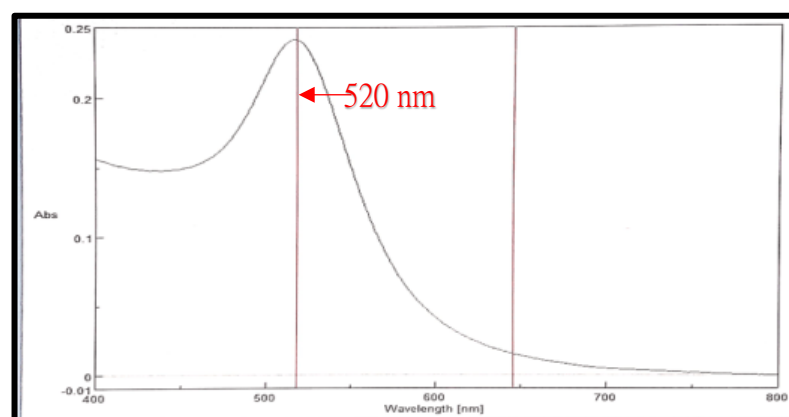
4.溶液沸騰後快速加入配好的檸檬酸鈉溶液(溶液變成紅色)，加熱 8 分鐘，並將此溶液降至室溫。

5.吸取 900 微升四氯金酸溶液，加入 100 微升  $10^{-4}$ M 3-Mercaptopropionic acid 水溶液中。

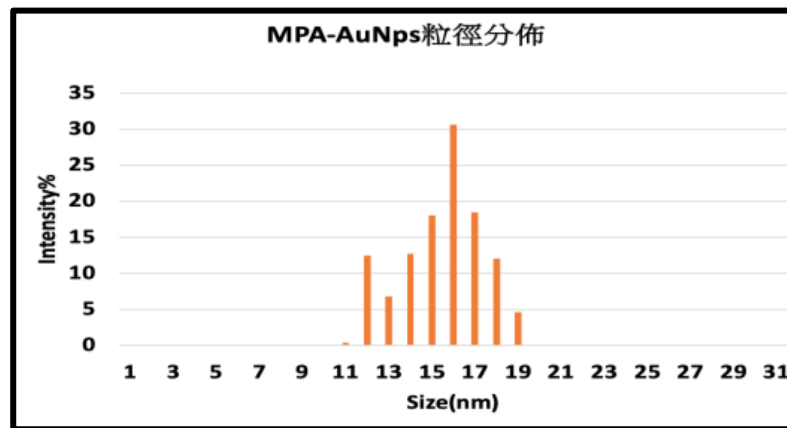
6.冰入  $4^{\circ}\text{C}$  的冰箱中保存，靜置至少 2 小時。



(30) 奈米金合成成功(沒有沉澱)



圖(31) 奈米金配製好後的光譜圖，最高波峰在 520nm



圖(32) 加入 MPA 的奈米金粒徑分佈，粒徑主要分布在 13~19 nm

#### 四、配製汞離子溶液(標準添加法)

##### 1. 實驗前提：

原本預設為飲用水汞污染，標準是 2 ppb (Parts Per Billion，10 億分之 1)。但本研究配製汞離子的濃度過低，奈米金聚集不明顯，肉眼無法觀察變色情況，且不易配製 ppb 溶液，其偏差過大。

因此我們選取濃度 $10^{-4}M$ 的  $HgCl_2$  的汞溶液，分別加入奈米金溶液及緩衝溶液後， $[Hg^{2+}]$  範圍約 2~10 ppm (Parts Per Million，百萬分之一) 進行測量。

##### 2. 實驗方法：

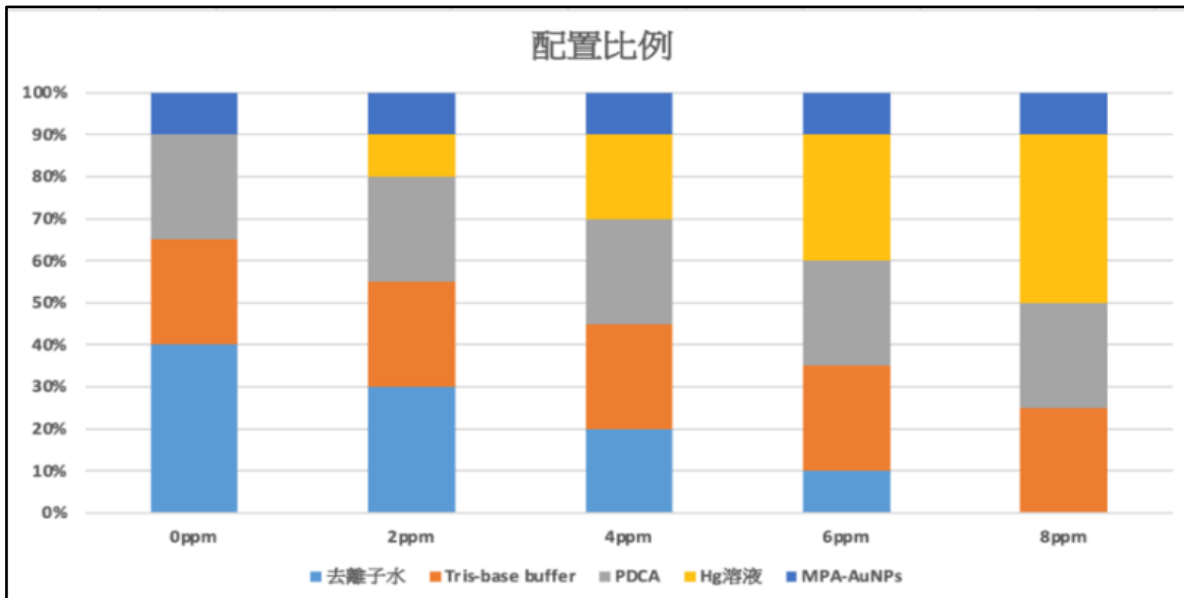
1. 將 $10^{-4}M$  的  $HgCl_2$  溶液依量加入 pH 9 buffer 中至 2700  $\mu l$  (約為比色管 3/4 高度)

2. 依量加入 300  $\mu l$  的 Au NPs (金奈米粒子 gold nanoparticles, Au NPs)

3. 配製表(2)如下：

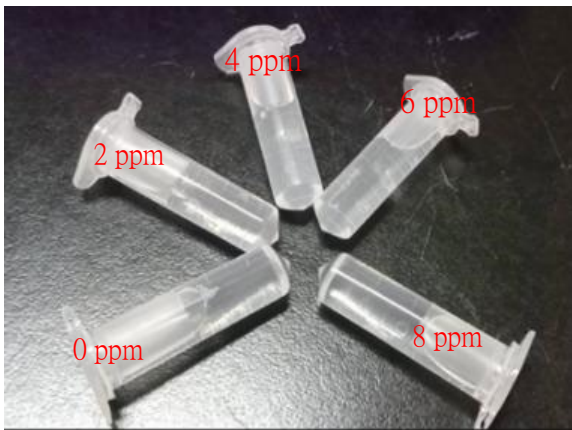
表(2)  $HgCl_2$  + Au NPs ( $\mu l$ ) + Ph9 buffer ( $\mu l$ ) 配製比例

種類	去離子水 (ul)	MPA-Au NPs (ul)	$10^{-4}M$ 汞溶液 (ul)	PDCA ( $10^{-3}M$ ) (ul)	Tris-buffer (pH9.0) (ul)
0 ppm	400	100	0	250	250
2 ppm	300	100	100	250	250
4 ppm	200	100	200	250	250
6 ppm	100	100	300	250	250
8 ppm	0	100	400	250	250

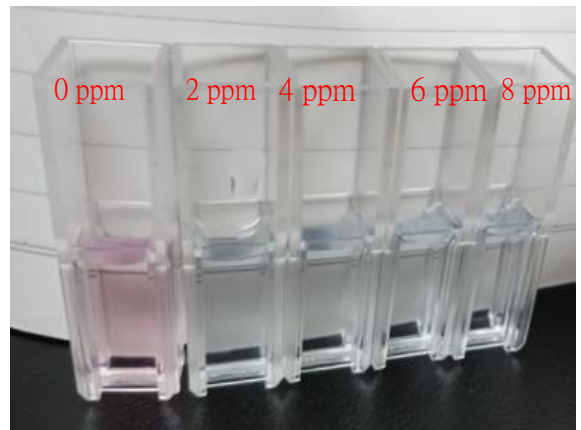


圖(33) 本研究溶液成分比例

配製好的汞溶液，並加入奈米金後的顏色變化情形，如下圖(34)、(35)：



圖(34) 稀釋後的汞溶液



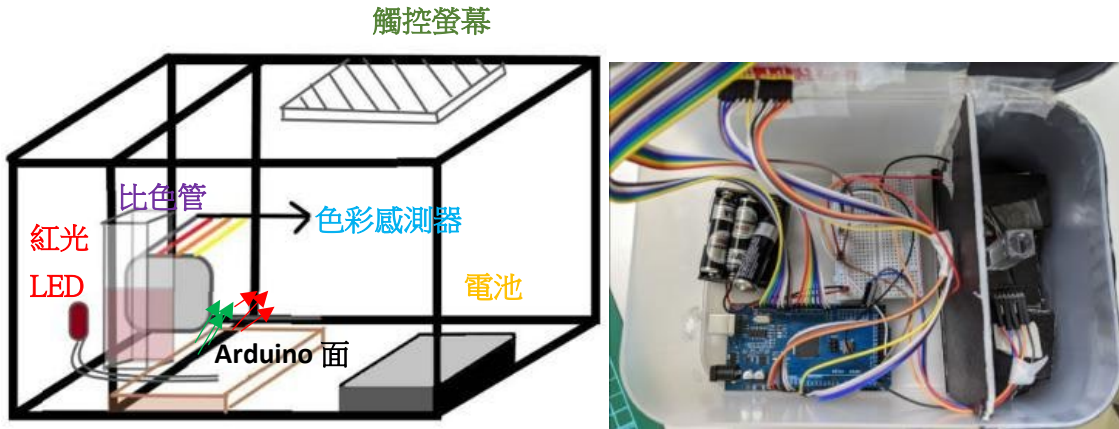
圖(35) 加入奈米金後的汞溶液

## 伍、研究結果

### 一、利用自製快篩器測量溶液中汞含量

#### 1.自製快篩器透視圖及原理：

原理：因為奈米金抓取汞後，聚集使顆粒大小不同，因此在紅色 LED 照射下，顆粒大粒子的易將光吸收或反射回去，使透出去被機器偵收的光減少，以此就可以判斷汞溶液的濃度。



圖(36) 儀器設計與內部裝置

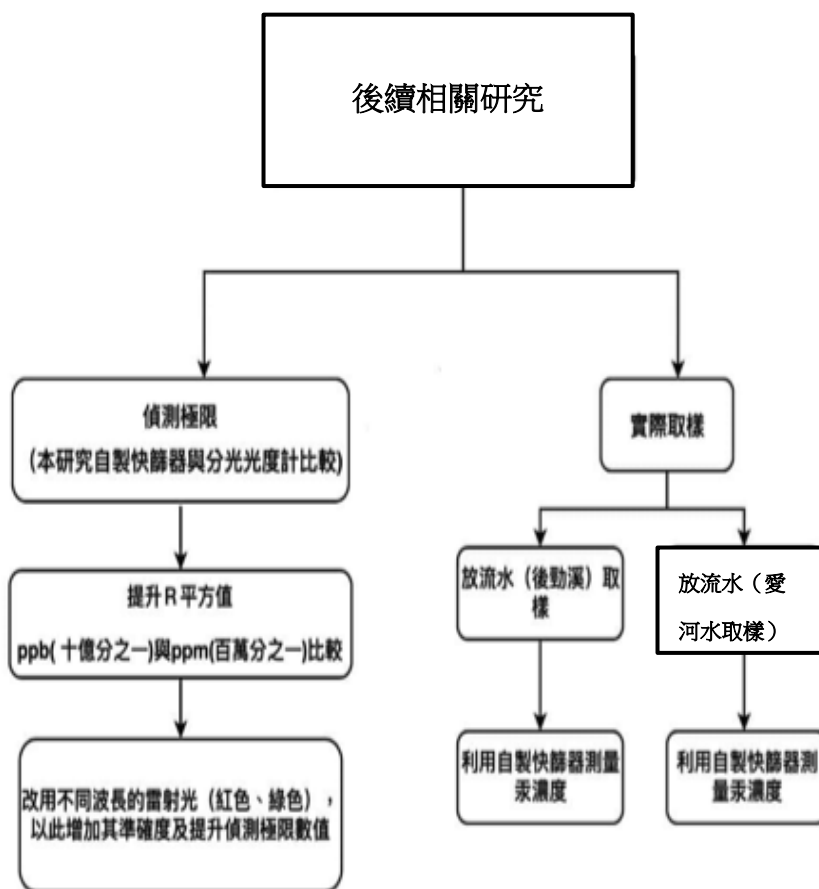
將溶液倒入比色管後，按下 Measure，藉由奈米金與汞結合，顆粒變大，吸收較多光的性質，用紅色 LED 照射，再由色彩感測器感測接收透過奈米金溶液的 R.G.B.colors，並將數據傳回觸控螢幕(須再校正)，即可計算出溶液中汞的濃度。



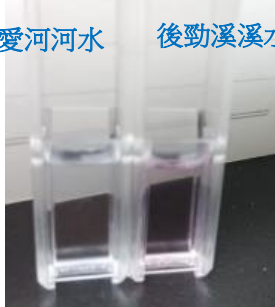
#### 2.測量結果

表(3) 快篩器測量校正範圍

<p>第一次快篩器測量校正</p> <p><math>R^2=0.97</math></p>	<p>第二次快篩器測量校正</p> <p><math>R^2=0.96</math></p>	<p>第三次快篩器測量校正</p> <p><math>R^2=0.95</math></p>

## 二、實際檢測放流水中的汞濃度

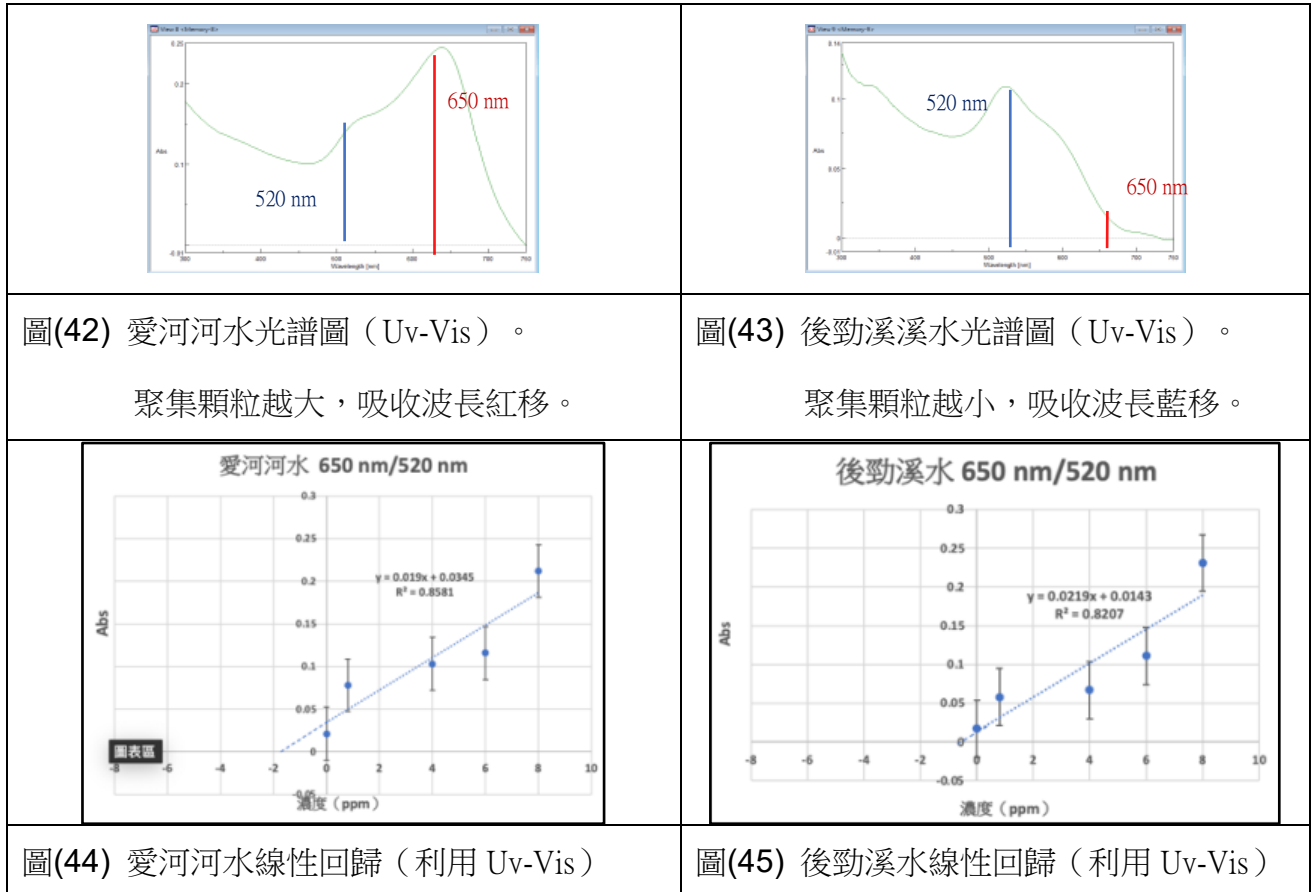


		
<p>圖(37) 後勁溪取水過程(瓶子已用蒸餾水洗淨)</p>	<p>圖(38) 愛河取水過程(桶已用蒸餾水洗淨)</p>	
		
<p>圖(39) 後勁溪水</p>	<p>圖(40) 愛河水</p>	<p>圖(41) 將放流水中加入 MPA-Au NPs</p>

表(4) 未知濃度樣品檢測溶液比例

溶液種類	去離子水 (ul)	MPA-Au NPs(ul)	放流水(ul)	PDCA( $10^{-3}M$ ) (ul)	Tris-buffer(pH9.0) (ul)
Unknown (愛河/後勁溪)	300	100	100	250	250

表(5) 分光光度計測量結果

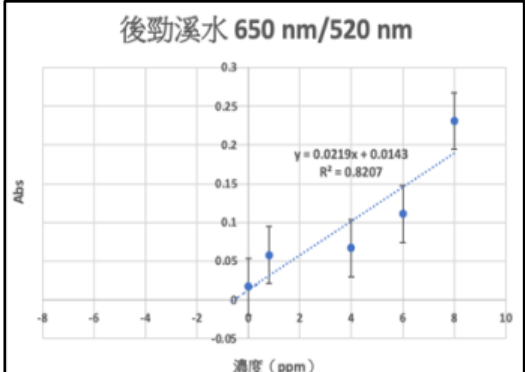
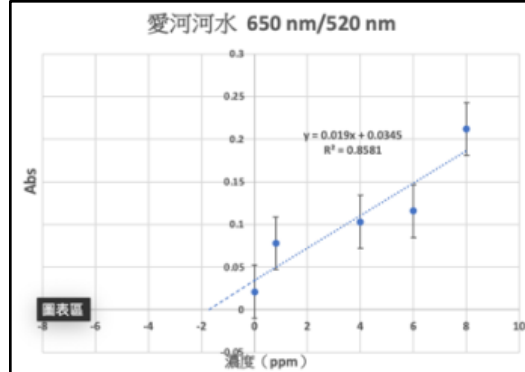


表(6) 自製快篩器測量結果

	
-----------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

圖(46) 愛河河水自製機器檢測結果

圖(47) 後勁溪溪水自製機器檢測結果

<p>線性回歸</p>		
<p>檢量線</p>	<p>後勁溪水 (放流水)  <math>Y=0.0219X+0.0143</math>  <math>R^2=0.82</math></p>	<p>愛河水 (放流水)  <math>Y=0.019X+0.0345</math>  <math>R^2=0.85</math></p>
	<p>標準添加法 (後勁溪水)：  <math>Y</math> (吸收度) = 0 時 (利用外插法)，  <math>X</math> (濃度) = 0.65 (ppm)</p>	<p>標準添加法 (愛河水)：  <math>Y</math> (吸收度) = 0 時 (利用外插法)，  <math>X</math> (濃度) = 1.81 (ppm)</p>

### 三、快篩器改良

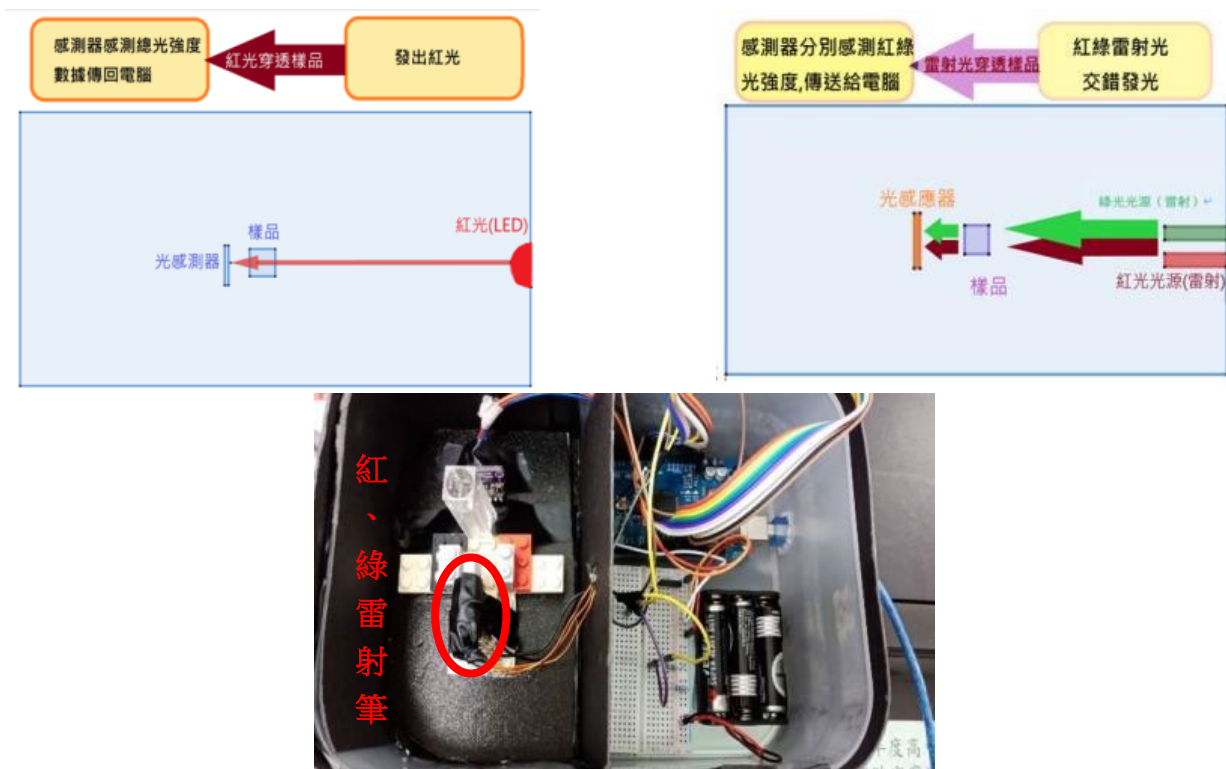
1.目的：利用兩波長的光強度相除，除去外界光源干擾因素，使得測量結果更加準確，可測量更低濃度的汞污染。

2.改變方式：

(1)感測數值：R G B總和→ $650\text{nm}$ (紅光) /  $520\text{nm}$ (綠光)。

(2)光源：紅色 LED 燈→紅色、綠色雷射筆。

3.改良自製快篩器透視圖



圖(48) 改良後實際裝置

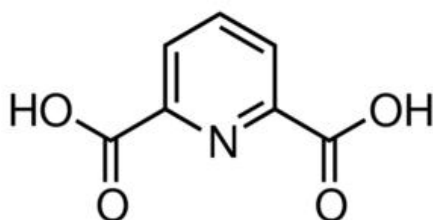
### 4.改良原理

由 Uv-Vis 光譜圖得知，本研究的奈米金溶液與汞離子分別在  $520\text{ nm}$ (未聚集)/ $650\text{ nm}$ (聚集) 有較明顯吸收度。但 LED 的不同顏色是由其不同波長的晶片決定的，而紅光晶片一般波長是  $620\sim 630\text{ nm}$ ，波長範圍較為分散，故挑選單一頻率紅色( $650\text{ nm}$ )與綠色( $520\text{ nm}$ )雷射筆(強度大)，在比色管周圍以黑色厚紙板防止光的洩漏與吸收不必要的反射，且雷射光源方向較 LED 更為固定，應可增加本儀器的靈敏度。

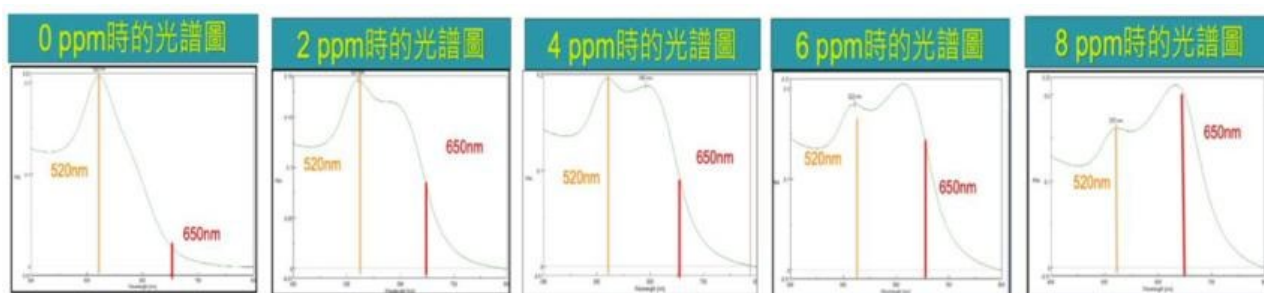


#### 四、不同濃度的汞與奈米金溶液顏色變化

查詢相關資料，發現若在溶液中先添加 PDCA(螯合配體)，會因 PDCA 孔隙大小與汞離子十分相近，因此易與汞結合，而能幫助奈米金粒子抓取溶液中的汞離子，使 MPA-Au NPs 和汞離子結合的專一度提高，大幅度地提升無機汞濃度測量的準確性。而 MPA-Au NPs 和汞離子結合使顆粒變大，吸收波峰紅移，溶液顏色變藍。

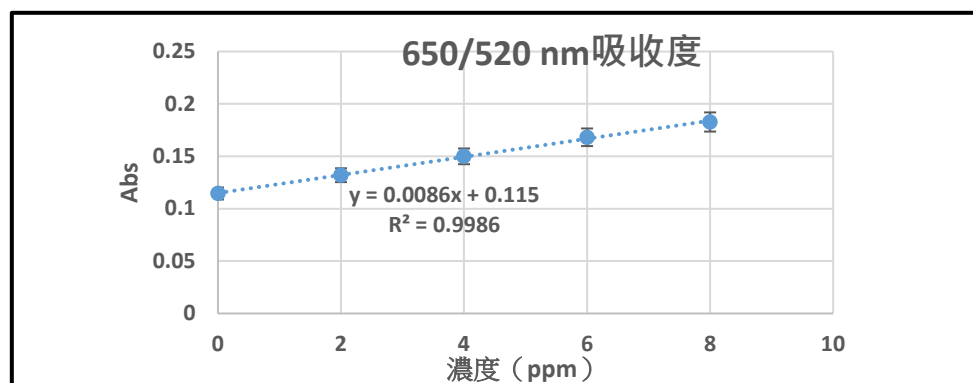


2,6-吡啶二甲酸試劑(2,6-pyridinedicarboxylic acid, PDCA)



圖(49) 在不同汞離子濃度(ppm)下的吸收度-波峰變化

因此我們想知道，PDCA(螯合配體)是否為此實驗的必要元素，我們以上述濃度配製並用 Uv-Vis 光譜圖 520 nm/650 nm 與汞離子濃度做出回歸線，其 $R^2$ 值為 0.99。



圖(50) 有加入 PDCA 測量的迴歸線，其 $R^2$ 值為 0.99

最後我們選擇以 3-巰基丙酸(MPA)修飾金奈米粒子，MPA 一端有巰醇基，能夠和金奈米粒子相接；而另一端有羧酸根，會和汞金屬離子形成配位，彼此帶有相反電荷，可造成表面帶負電量的減少，從而聚集顆粒便大，顏色加深。

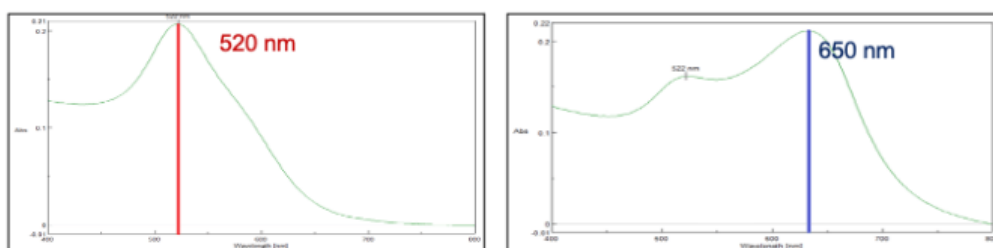
## 五、本研究自製汞離子快篩器

配製 0 ppm、2 ppm、4 ppm、6 ppm、8 ppm 無機汞的奈米金溶液，利用原子螢光光譜確認其濃度，最後量測吸光值與濃度關係數值進行線性回歸( $R^2=0.99$ )。本研究自製快篩器，重覆上述步驟並校正測試，得出 $R^2=0.96\pm 0.01$  與分光光度計 **Uv-Vis** 比較、已經具有一定可信度。

## 陸、討論

### 一、膠體溶液中的廷得耳效應

對於凝聚的溶質粒子，在其周圍所產生的散射效應，可觀察出不同的顏色變化。聚集越大，吸收波長紅移，溶液顏色偏藍，反之，聚集顆粒越小，吸收波峰藍移，溶液顏色偏紅。

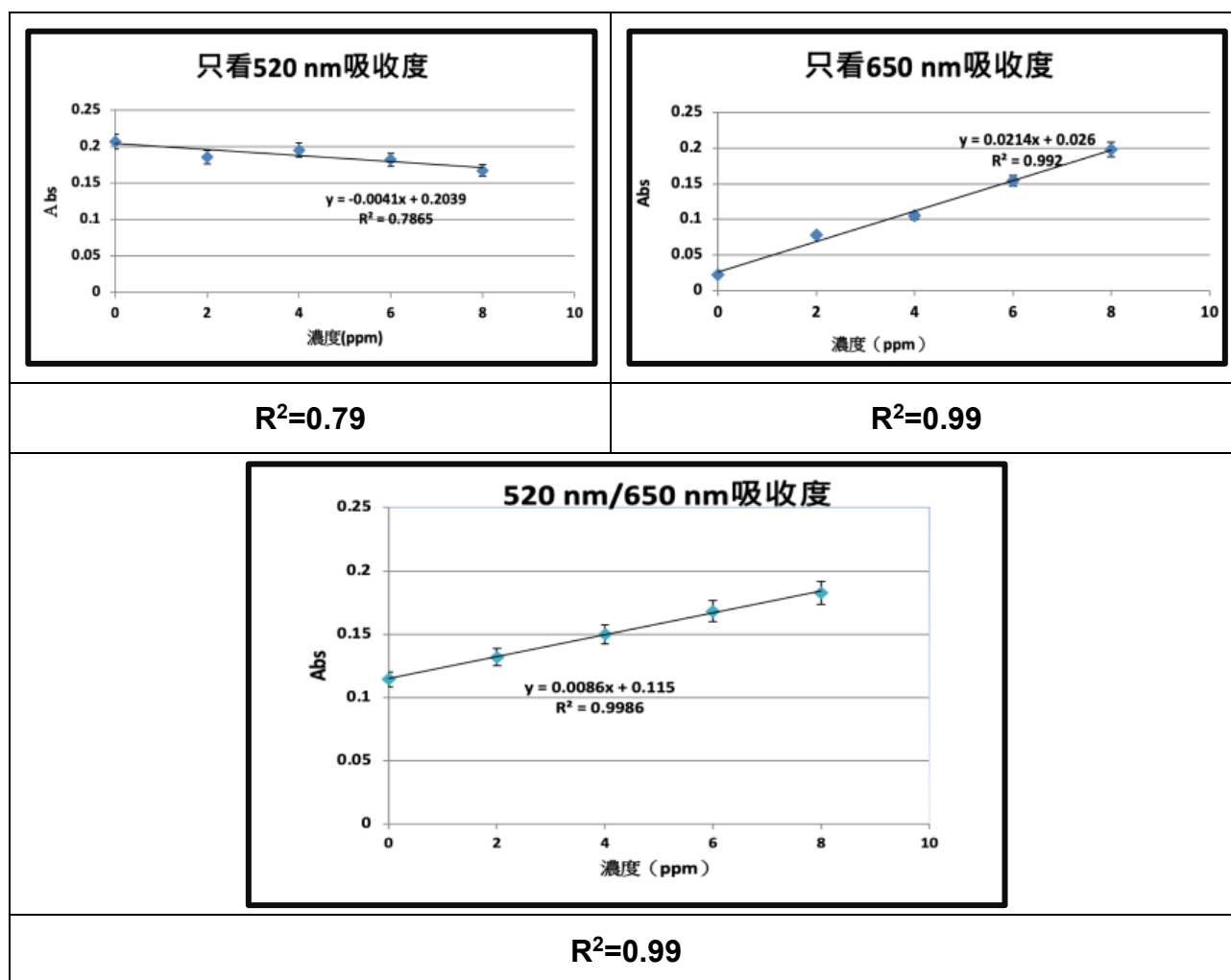


圖(51) 未聚集 (520 nm) 和聚集 (650 nm) 波長變化情形

### 二、光譜波長選擇與背景處理

奈米金沒有聚集時，可見光波長中的 520 nm 附近會出現一個明顯的波峰。而當聚集顆粒越大時，可見光波長中 650 nm 附近會慢慢出現一個波峰，此時的 520 nm 附近的波峰會越來越小。因此我們用 650/520 nm 是因為這兩個值改變時最具代表意義，且將兩個光相除可以去除環境造成的干擾。

表(7) 光譜處理方法



### 三、可改變含硫醇的碳鏈長短或不同官能基(團)，分別檢測不同的離子溶液。

在奈米粒子修飾上不同碳數的硫醇分子，其中一端 SH 附著奈米粒子上；另一端以 COOH、NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、OH 等有機官能基(團)連接，由於硫醇分子間吸引力，彼此間會互相結合、聚集。再加入不同的離子溶液(Mn<sup>+</sup>)，競爭金粒間結合位，造成金粒聚合而顏色改變的效果。例如羧酸基(-COOH) 和重金屬 (鉛、鎘、汞離子) 皆有不錯的鍵結能力，為了增加對某一金屬離子之選擇性，設計出合適的實驗流程與添加的溶劑比例。藉由此種模式，除去其他離子或基質的之干擾，達到對目標金屬離子具專一性之偵測。本研究除了選取羧酸基抓取汞離子，其外部增添的 PDCA (查詢相關文獻，與汞離子結合常數高達 10<sup>20.8</sup>)，進而去除其他離子的干擾，也會提高實驗結果的準確性。

## 柒、結論

(一)自行合成奈米金並接上硫醇基與羧酸根，找出最佳碳鏈長度與溶液成分，使溶液具有選擇性並抓取水中汞離子。

1.根據實驗(一)、(二)、(三)，我們發現碳數越少的硫醇：3-硫醇丙酸(MPA)，其抓汞能力與水溶性皆較佳，用以提升快篩器的靈敏度。

2.本研究奈米金的配製方法：

四氯金酸 20 微升加 10 毫升的去離子水加熱至沸騰後，再加入 38.8mM 檸檬酸鈉水溶液(檸檬酸鈉 0.02 克加入 2 毫升去離子水中)，沸騰 8 分鐘即可。

3.本研究汞溶液的配置方法：

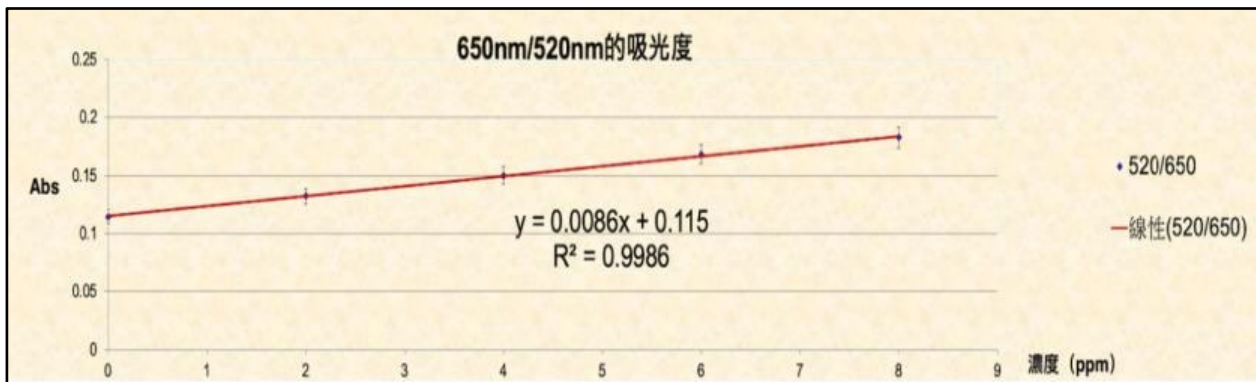
吸取 1 毫升的奈米金，加入 10 微升 10<sup>-4</sup>M 的 3-硫醇丙酸(MPA)，並放入 4 度冰箱 2 小時。

配置五種濃度的溶液 (使用 MPA-Au NPs)  
(加入 2,6-吡啶二甲酸試劑(2,6-pyridinedicarboxylic acid, PDCA) 是為了幫助奈米金能完全與汞結合)

	去離子水 (ul)	MPA-AuNps(ul)	10 <sup>-4</sup> M汞溶液(ul)	PDCA(10 <sup>-3</sup> M) (ul)	Tris-buffer(pH9.0) (ul)
0ppm	400	100	0	100	400
2ppm	300	100	100	100	400
4ppm	200	100	200	100	400
6ppm	100	100	300	100	400
8ppm	0	100	400	100	400

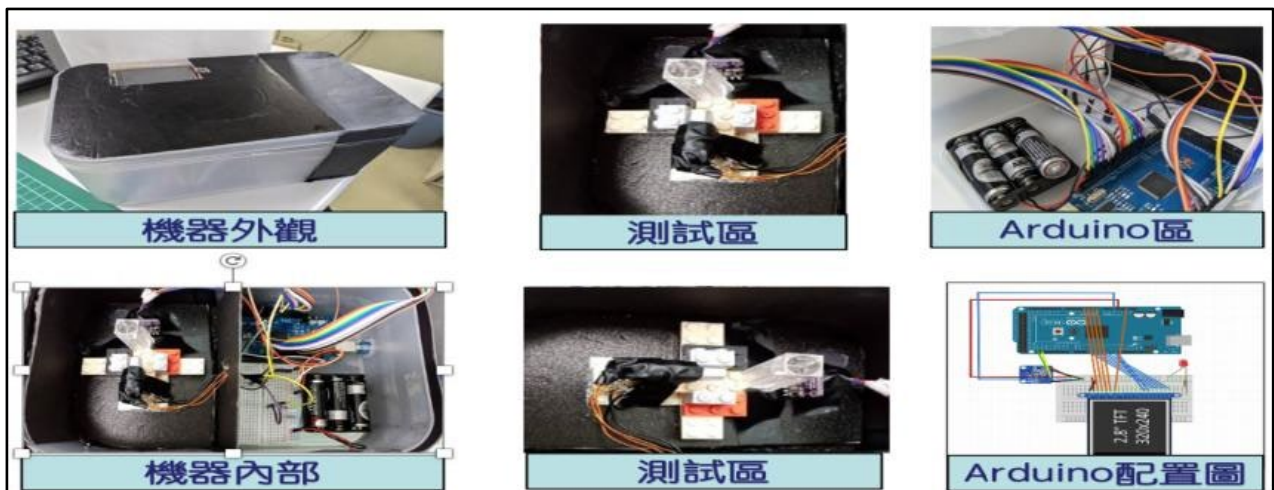
(二)結合 IoT 概念(Internet of Things，物連網):開發一個低成本且體積小的裝置，快速檢測流水中的汞含量是否超標。

1.結合 Arduino 顏色感測器，利用五個標準溶液校準，得到不同濃度與吸光度的線性關係，藉此辨認汞離子汙染程度。



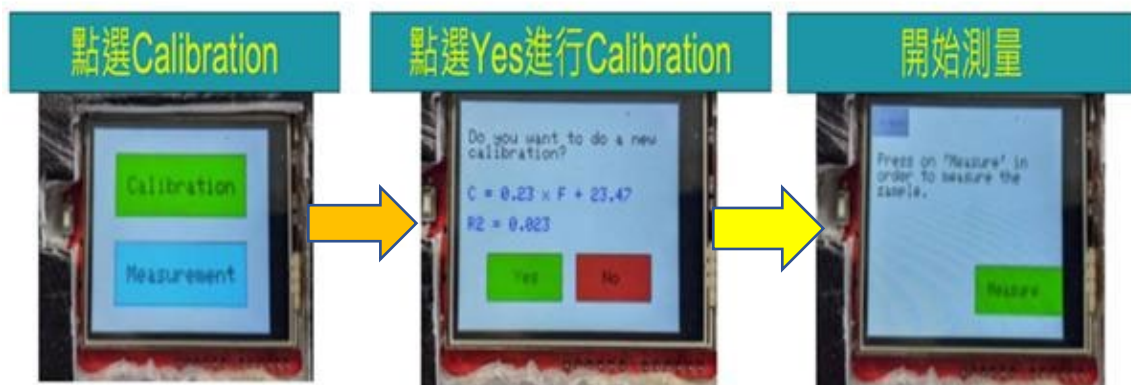
圖(54) 650nm/520nm 的吸光度線性關係

2.將紅色 LED 改成單一頻率的紅、綠雷射燈，可減少光源本身與外在環境干擾造成的誤差



圖(55) 機器內部實際裝製圖

3.本儀器做為快篩汞污染，便宜又有效率（測量一次約 5 秒）的方式，材料成本約 865 元。



設備	價錢（新台幣/元）
1.Arduino MEGA2560	250
2.TFT觸控顯示螢幕	370
3.TCS34725顏色感測器	132
4.麵包板	50
5.電阻	45
6.杜邦線	8
7.紅色LED燈	10
總價	865

## 捌、參考資料及其他

### 一、github 程式庫

- (一)<https://github.com/f1rmb/URTouch>
- (二)[https://github.com/adafruit/Adafruit\\_ILI9341](https://github.com/adafruit/Adafruit_ILI9341)
- (三)[https://github.com/adafruit/Adafruit\\_TCS34725](https://github.com/adafruit/Adafruit_TCS34725)
- (四)<https://github.com/adafruit/Adafruit-GFX-Library>
- 5.[https://github.com/adafruit/Adafruit\\_BusIO](https://github.com/adafruit/Adafruit_BusIO)

### 二、期刊

1. Gopala Krishna Darbha, Anant Kumar Singh, & Uma Shanker Rai. (Jun 1, 2008) Selective Detection of Mercury (II) Ion Using Nonlinear Optical Properties of Gold Nanoparticles. Journal of the American Chemical Society .from <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja801412b>
2. Huang, C. C. & Chang, H. T. (2006). Selective gold-nanoparticle-based "turn-on" fluorescent sensors for detection of mercury(II) in aqueous solution. Analytical Chemistry, 78, 8332- 8338.
3. Lobnik, A. & Urek, S. K. (2011). Nano- Based Optical Chemical Sensors. Journal of Nano Research, 13, 99-110.
4. Mori, K. & Yamashita, H. (2011). Design of Colloidal and Supported Metal Nanoparticles: Their Synthesis, Characterization, and Catalytic Application. Journal of the Japan Petroleum Institute, 54, 1-14.

### 三、網路其他資料

- (一) <https://nano.nstm.gov.tw/NanoConcept/Inspection/MaterialProduction.htm> 奈米材料製作
- (二) <https://scitechvista.nat.gov.tw/c/s9ga.htm> 神奇的奈米科學 2002/09/05 王崇人
- (三) <https://scitechvista.nat.gov.tw/Article/C000003/detail?ID=f782b1bc-dc51-4538-abaf-1eae14d928e6> 科技大觀園 表面電漿及其效應 張家瑜 賴英煌

## 【評語】 052602

本作品為以合成之奈米金溶液，改變不同碳數的硫醇與奈米金結合，再利用羧酸根抓取水中的無機汞，以溶液顏色的改變，以分光光度計量測吸收度與自製的快篩器，比較其檢測速度與可信度之差異。研究方法的描述除了大量提供圖片，建議可加強文字內容；同時對實驗的限制與干擾物排除，建議也應說明，以釐清研究不確定性；實驗所用之  $\text{Hg}^{2+}$  濃度頗高(2-10ppm)，而檢測愛河河水與後勁溪溪水之  $\text{Hg}^{2+}$  濃度，也分別高達 0.65 ppm 與 1.81 ppm，與實際情況有頗大的出入!

## 作品簡報



# 水俣退散-自製有害無機汞快篩 器應用於放流水之檢測

科 別：環境學科（含衛工、環工、環境管理）  
組 別：高級中等學校組

# 水俣退散-自製有害無機汞快篩器應用於放流水之檢測

## 壹、研究動機：

臺灣，是重工業發展十分興盛的區域。因此在這種情況下，為防範工業廢水的危害，我們開發出一個簡易的快篩器，藉由arduino和顏色感測器的偵測，分辨奈米金對汞離子不同吸附能力，所造成的不同大小的粒子其相對應的顏色變化，快速且便宜的測出水質中的汞含量，讓水質檢測這件事，不需要只依靠政府，而是能讓每個民眾能自己及能檢測周遭水質安全。

## 貳、研究目的：

(一)自行合成奈米金並接上**硫醇基與羧酸根**，找出**最佳碳鏈長度與溶液成分比例**，使溶液具有選擇性並**抓取水中汞離子**。

(二)結合IoT概念(Internet of Things，物連網):開發一個**低成本且體積小**的裝置，快速檢測放流水中的汞含量是否超標。

# 自製汞離子快篩器特點

替換硫醇  
測多種金屬離子

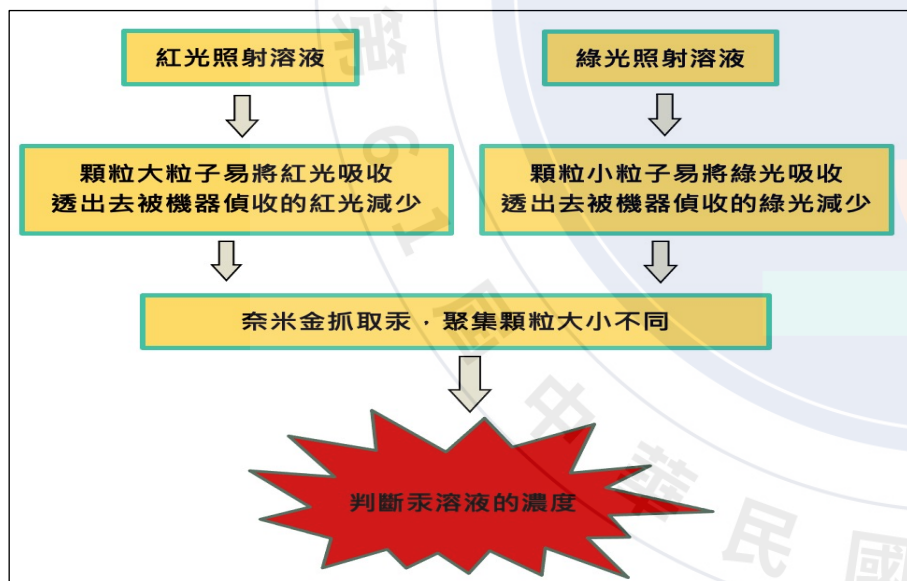
使用觸控螢幕，  
操作簡易

可用於放流水檢測

機器特色

價格低廉

快速測量



自製快篩器價目表

設備	價錢(元)
Arduino MEGA2560	250
TFT觸控顯示螢幕	370
TCS34725顏色感測器	132
麵包板	50
電阻	45
杜邦線	8
紅、綠雷射	500
總價	1355

# 參、研究過程或方法

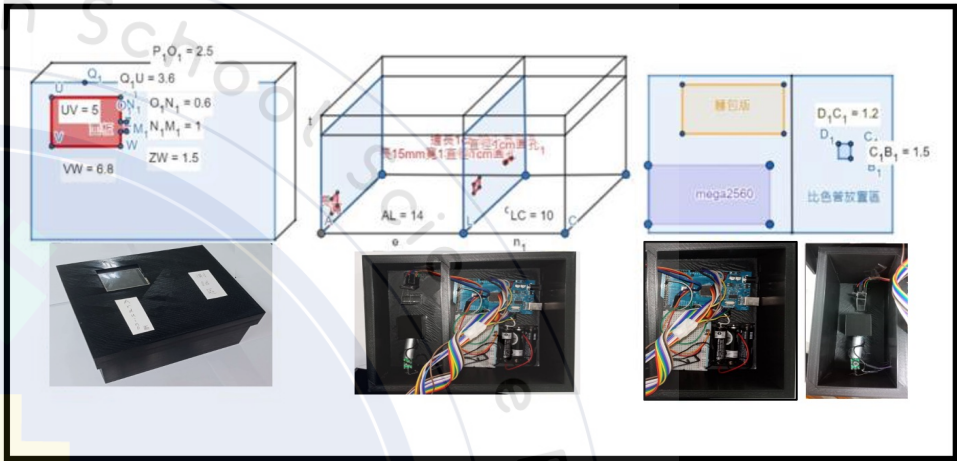
## (一)製作重金屬汞快篩器並組裝

Arduino區：

結合Arduino Mega2560、Color Sensor、觸控顯示螢幕

測試區：

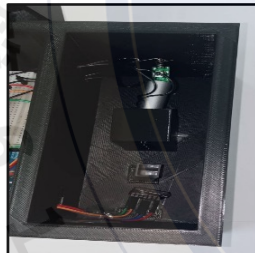
由前至後，分別擺設 紅和綠雷射燈、比色管、Color Sensor



快篩器設計圖與實際成品圖



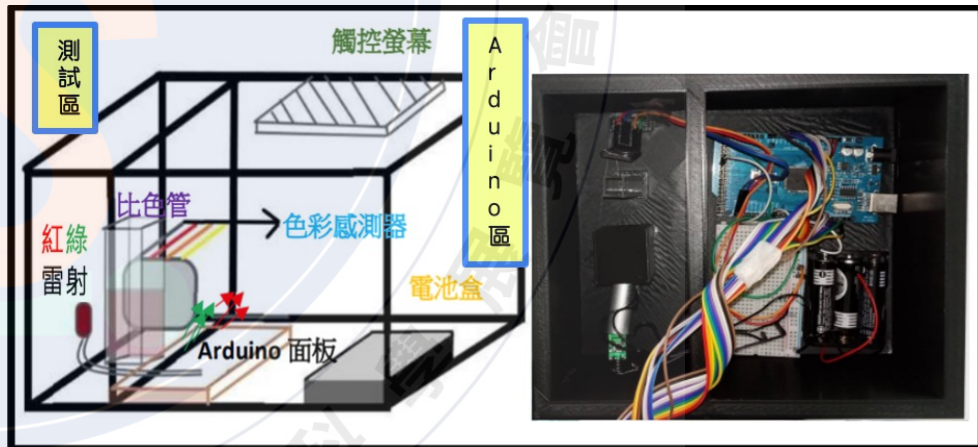
機器外觀



測試區



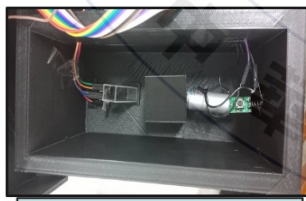
Arduino區



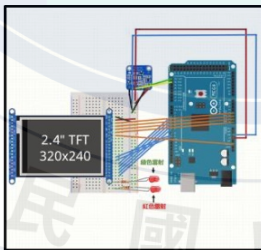
機器透視圖



機器內部



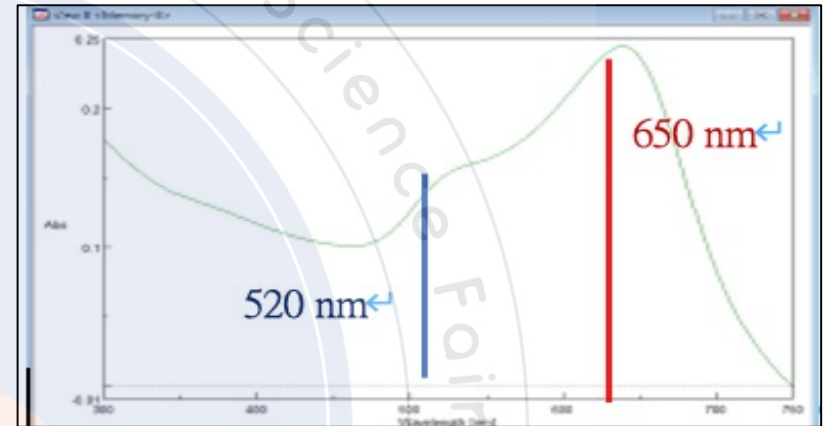
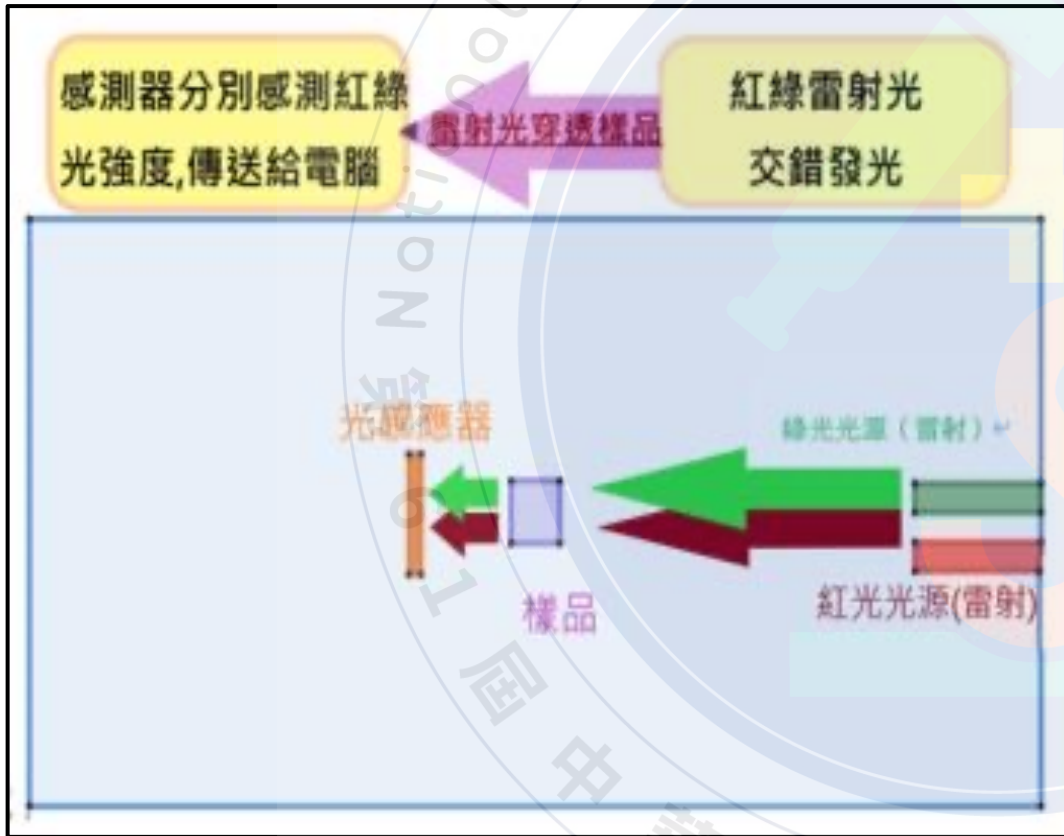
測試區



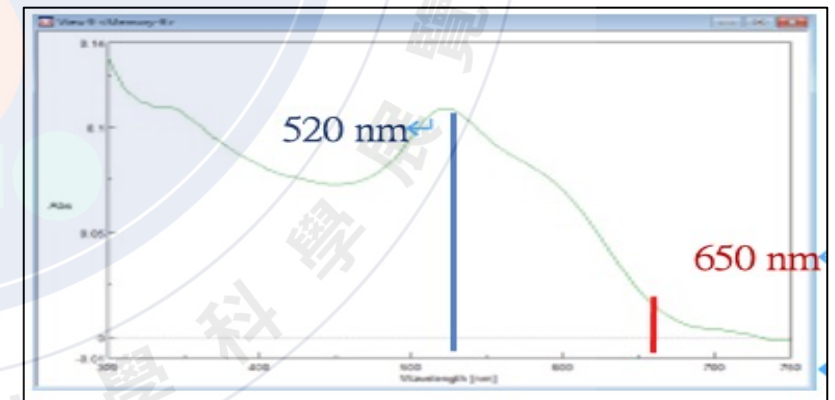
Arduino配置圖

## 奈米金與汞離子結合原理

原理：因為奈米金抓取汞後，聚集的顆粒大小不同，因此在紅、綠雷射燈照射下，顆粒大粒子的易將紅光（650 nm）吸收，而顆粒小的粒子易將綠光（520 nm）吸收，以此變化就可以判斷汞離子溶液的濃度。

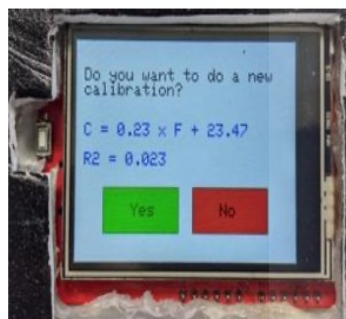


光譜圖 (Uv-Vis)。  
聚集顆粒越大，吸收波長紅移。



光譜圖 (Uv-Vis)。  
聚集顆粒越小，吸收波長藍移。

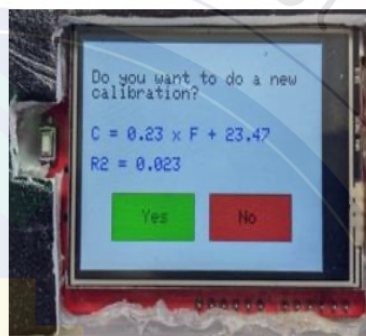
## (二) 螢幕顯示、操作與校正



(步驟一) 每次開始時  
便會先詢問是否要校正



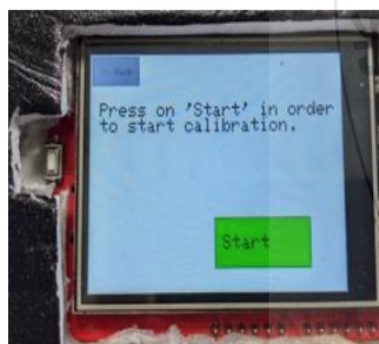
(步驟二) 如果按下Yes  
即會重新測量



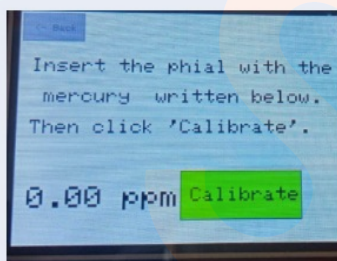
(步驟三) 將測量到的數  
值換成公式



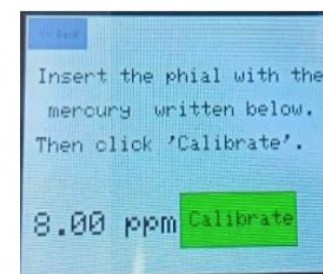
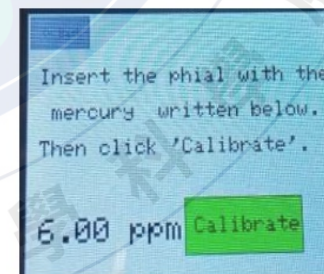
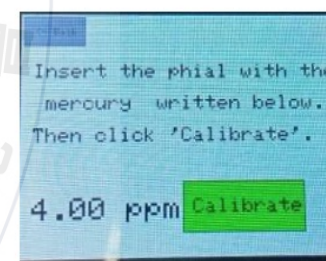
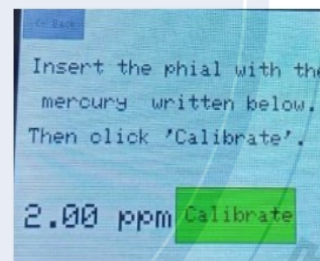
(步驟四) 選擇是否要開  
始進行測量還是重新校正



(步驟五) 如果選擇後M  
easure後即會開始測量



(步驟六) Calibrate (校正)  
時的畫面



### (三)配置MPA-Au Nps

- 1.配置1%的檸檬酸鈉溶液2ml (檸檬酸鈉0.0228g + 2ml去離子水) $10^{-4}$ M MPA水溶液 (10ul 11.5M的MPA + 11ml490ul的去離子水)
- 2.將1998 ml的去離子水及1M且20ul的四氯金酸倒入雙頸瓶中(溶液呈黃色)，一同加熱至沸騰。
- 3.溶液沸騰後快速加入配好的檸檬酸鈉溶液(溶液變成暗紅色)，加熱8分鐘，再將溶液降至室溫(鮮紅色)。
- 4.將900 ul四氯金酸溶液，加入100ul  $10^{-4}$ M MPA水溶液中。
- 5.冰入4℃的冰箱中，靜置2小時。

### (四)配置標準溶液

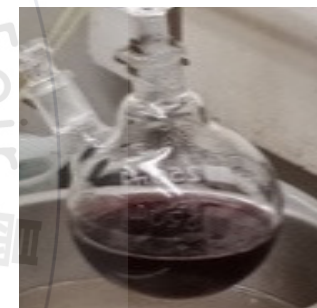
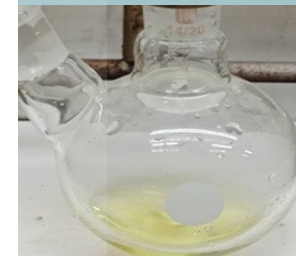
購買汞離子濃度標準品，運用去離子水稀釋，配置出五個濃度 ( 0、2、4、6、8 ppm ) 的無機汞離子溶液

加入2,6-吡啶二甲酸試劑(2,6-pyridinedicarboxylic acid,) 可提高奈米金和汞離子結合的專一度

	去離子水(ul)	MPA-AuNps(ul)	$10^{-4}$ M汞溶液(ul)	PDCA( $10^{-3}$ M) (ul)	Tris-buffer(pH 9.0) (ul)
0 ppm	400	100	0	250	250
2 ppm	300	100	100	250	250
4 ppm	200	100	200	250	250
6 ppm	100	100	300	250	250
8 ppm	0	100	400	250	250

依序加入：去離子水、Tris-buffer、PDCA、汞離子溶液、MPA-Au Nps

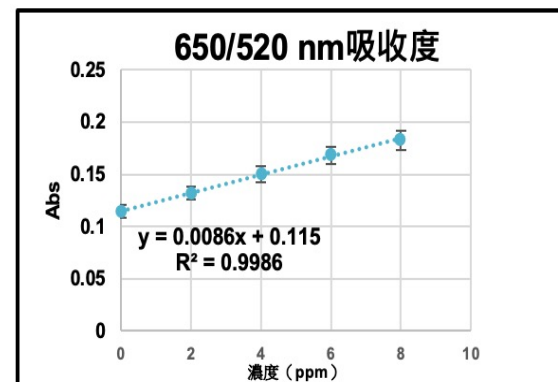
自製奈米金



# 肆、實驗結果

## 一、利用Uv-Vis測量溶液中汞含量

使用去離子水配置五種濃度 ( 0、2、4、6、8 ppm ) 的汞離子溶液並添加MPA-Au Nps



使用Uv-Vis 測量的線性迴歸圖

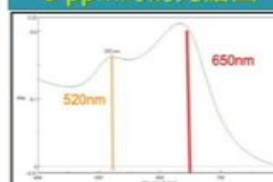
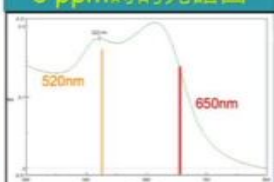
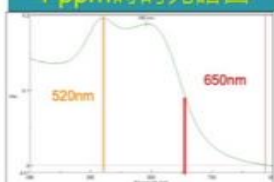
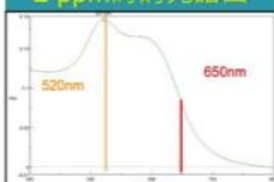
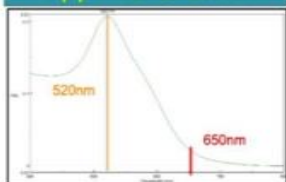
0 ppm時的光譜圖

2 ppm時的光譜圖

4 ppm時的光譜圖

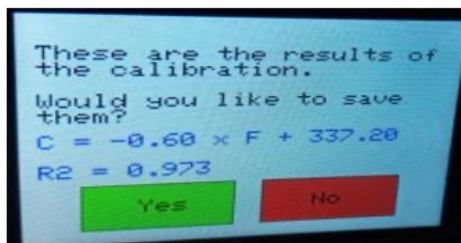
6 ppm時的光譜圖

8 ppm時的光譜圖

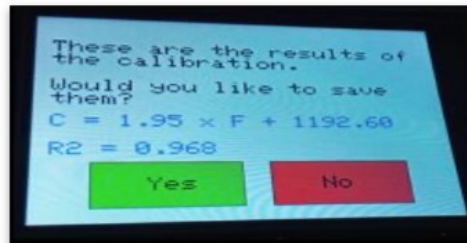


## 二、利用自製快篩器測量溶液中汞含量

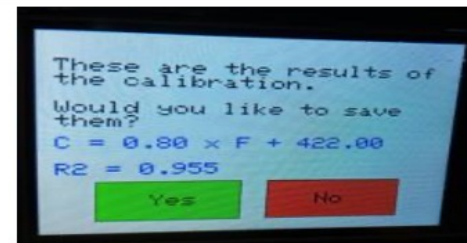
使用去離子水配置五種濃度 ( 0、2、4、6、8 ppm ) 的汞離子溶液並添加MPA-Au Nps



第一次快篩器測量校正， $R^2=0.97$



第二次快篩器測量校正， $R^2=0.96$



第三次快篩器測量校正， $R^2=0.95$

- 1、透過聚集顆粒不同導致的吸光值差異，將吸光值與濃度關係數值進行線性回歸。
- 2、得出自製快篩器 $R^2=0.96\pm 0.01$  並與分光光度計 Uv-Vis 比較，已經具有一定可信度。

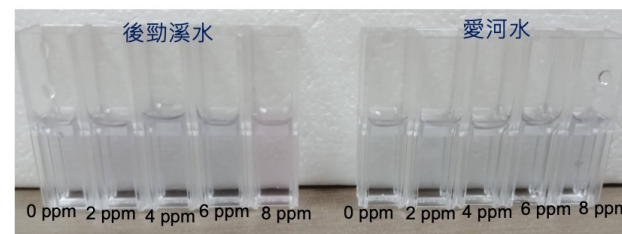


### 三、實際檢測放流水中的汞濃度

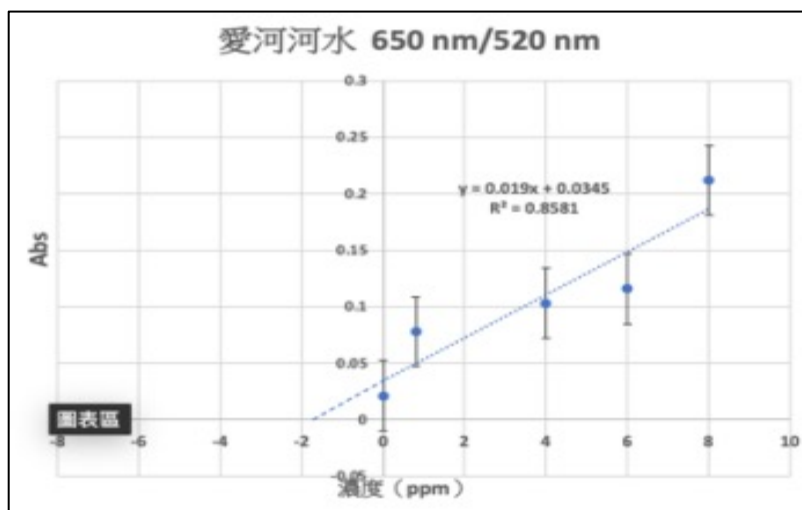
將自製機器實際運用於放流水之檢測！

愛河水和後勁溪五個濃度 ( 0、2、4、6、8 ppm ) 溶液配置比例圖：

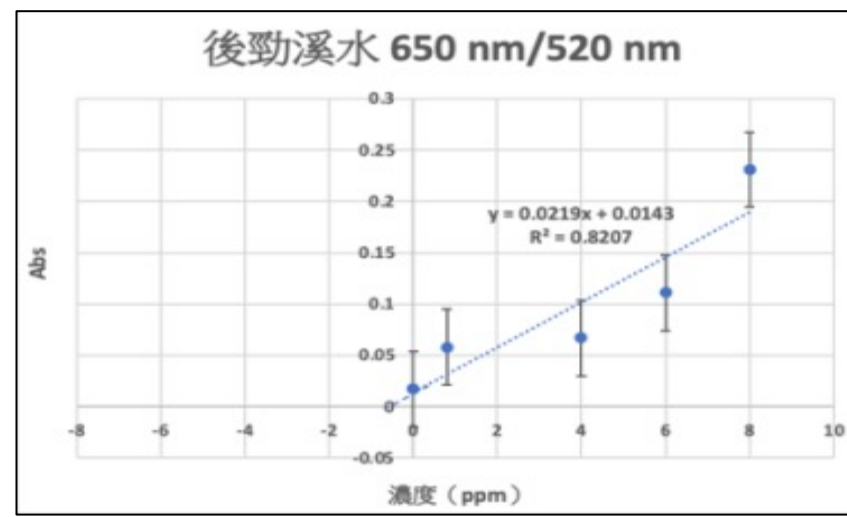
種類	放流水 ( ul )	MPA-Au NPs(ul)	10 <sup>-4</sup> M汞溶液(ul)	PDCA(10 <sup>-3</sup> M) (ul)	Tris-buffer(pH9.0) (ul)
0 ppm	400	100	0	250	250
2 ppm	300	100	100	250	250
4 ppm	200	100	200	250	250
6 ppm	100	100	300	250	250
8 ppm	0	100	400	250	250



分光光度計測量結果：



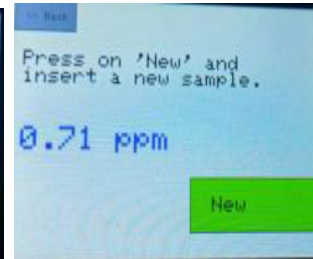
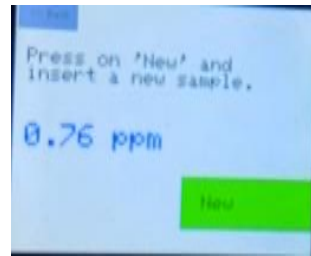
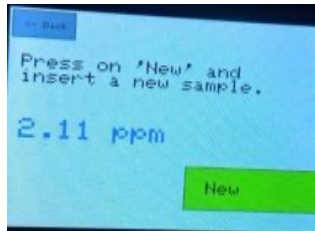
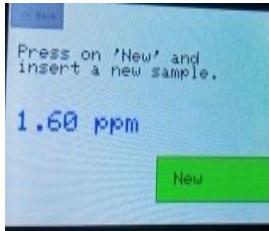
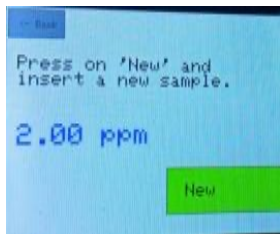
愛河河水檢量線 ( Uv-Vis ) 。



後勁溪水檢量線 ( Uv-Vis ) 。

### 三、實際檢測放流水中的汞濃度

自製快篩器測量結果：

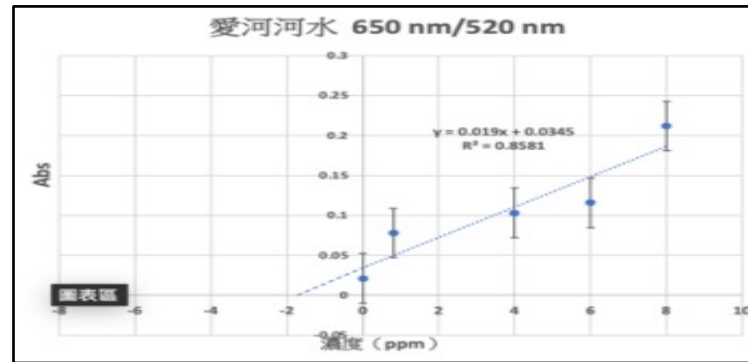
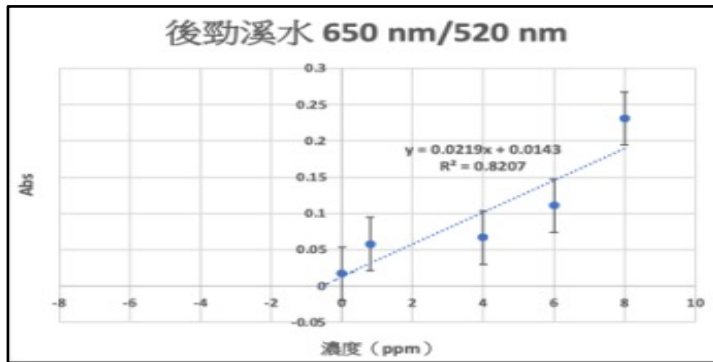


愛河河水自製機器檢測結果 (平均測量值為：1.90 ppm)

後勁溪溪水自製機器檢測結果 (平均測量值為：0.72 ppm)

放流水濃度計算 (利用外插法求得其值)：

線性回歸



檢量線

後勁溪水 (放流水)  
 $Y=0.0219X+0.0143$   
 $R^2=0.82$

愛河水 (放流水)  
 $Y=0.019X+0.0345$   
 $R^2=0.85$

標準添加法 (後勁溪水)：  
 $Y$  (吸收度) = 0時 (利用外插法)，  
 $X$  (濃度) = 0.65 (ppm)  
 Uv-Vis與自製快篩器測量差異值：0.1076

標準添加法 (愛河水)：  
 $Y$  (吸收度) = 0時 (利用外插法)，  
 $X$  (濃度) = 1.81 (ppm)  
 Uv-Vis與自製快篩器測量差異值：0.0513

後勁溪水顏色變化

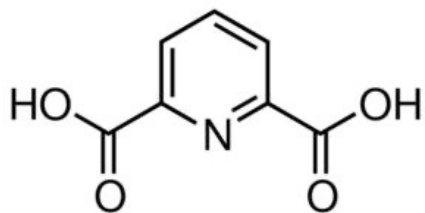


愛河河水顏色變化

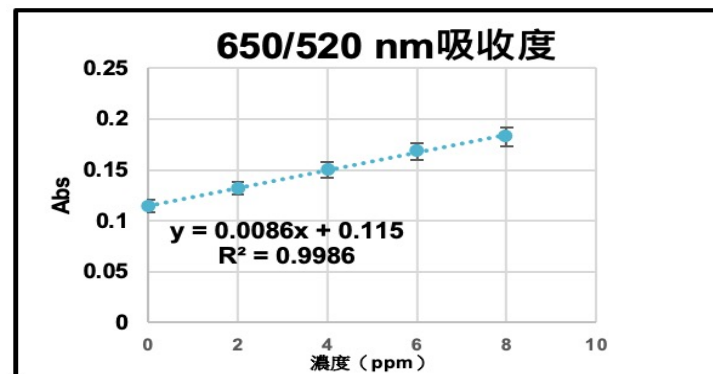


## 四、PDCA與硫醇的選用

查詢相關資料，發現若在溶液中先添加**PDCA**(螯合配體)，會因**PDCA**孔隙大小與汞離子十分相近，因此易與汞結合，而能幫助奈米金粒子抓取溶液中的汞離子，使**MPA-Au NPs**和汞離子結合的專一度提高，大幅度地提升無機汞濃度測量的準確性。而**MPA-Au NPs**和汞離子結合使顆粒變大，吸收波峰紅移，溶液顏色變藍。

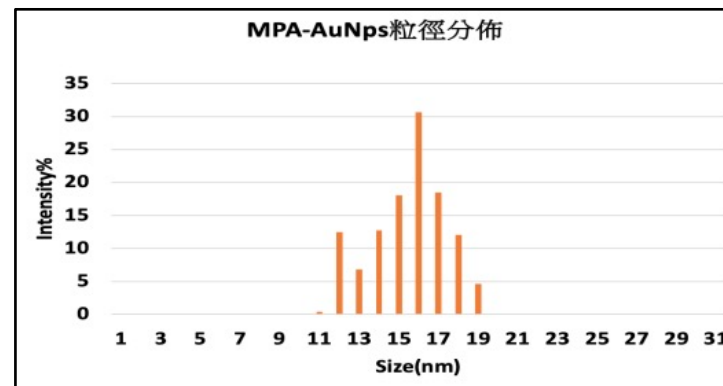
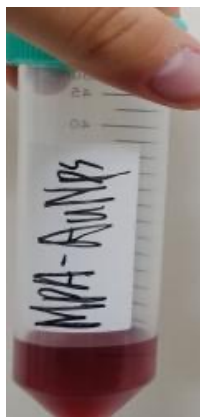


2,6-吡啶二甲酸試劑(2,6-pyridinedicarboxylic acid, PDCA)



有加入PDCA測量的迴歸線，其 $R^2$ 值為0.99

最後我們選擇以**3-巯基丙酸(MPA)**修飾金奈米粒子，MPA一端有硫醇基，能夠和金奈米粒子相接；而另一端有羧酸根，會和汞金屬離子形成配位，彼此帶有相反電荷，可造成表面帶負電量的減少，從而聚集顆粒便大，顏色加深。



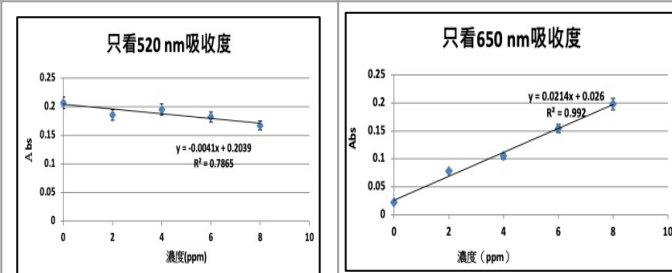
被MPA修飾的奈米金其粒徑介在11 nm~19 nm，並無沉澱。

## 伍、討論

一、膠體溶液中的廷得耳效應（聚集越大，吸收波長紅移，溶液顏色偏藍，聚集顆粒越小，吸收波峰藍移，溶液顏色偏紅。）

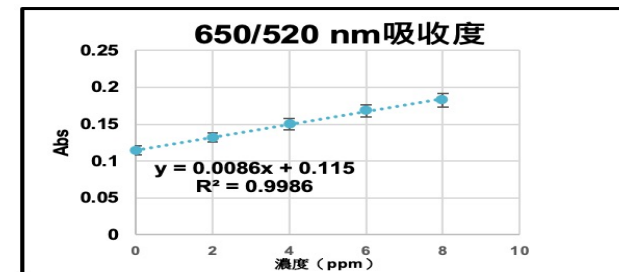
二、光譜波長選擇與背景處理：我們用**650/520 nm**是因為這兩個值改變時最具代表意義，且將兩個光相除可以去除環境造成的干擾。

三、可改變含硫醇的碳鏈長短或不同官能基(團)，分別檢測不同的離子溶液。其中一端SH附著奈米粒子上；另一端以COOH、NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、OH等有機官能基(團)連接，由於硫醇分子間吸引力，彼此間會互相結合、聚集。再加入不同的離子溶液(Mn<sup>+</sup>)，競爭金粒間結合位，造成金粒聚合而顏色改變的效果。



$R^2=0.79$

$R^2=0.99$



$R^2=0.99$

## 陸、結論

一、對應目的(一)，結合Arduino顏色感測器，利用五個標準溶液校準，得到不同濃度與吸光度的線性關係，藉此辨認汞離子汙染程度。

二、本儀器做為快篩汞汙染，便宜又有效率（測量一次約5分鐘）的方式，材料成本約1355元。

耗材	價格	價格 / 次
四氯金酸	7500/1g(3.9ml)	0.02元
PDCA	1700/25g	0.002元

設備	價錢(元)
Arduino Mega2560	250
TFT觸控顯示螢幕	370
TCS34725顏色感測器	132
麵包板	50
電阻	45
杜邦線	8
紅、綠雷射	500
總價	1355

## 柒、參考資料

- Lobnik, A.&Urek, S. K. (2011). Nano- Based Optical Chemical Sensors. Journal of Nano Research, 13, 99-110.
- Mori, K.&Yamashita, H. (2011). Design of Colloidal and Supported Metal Nanoparticles: Their Synthesis, Characterization, and Catalytic Application. Journal of the Japan Petroleum Institute, 54, 1-14.