

中華民國第 65 屆中小學科學展覽會

作品說明書

國小組 化學科

第三名

080203

「膜」力淨水---探討包蚵殼粉的晶球化膠膜在清除磷酸鹽的研究

學校名稱： 臺北市立大學附設實驗國民小學

作者： 小五 張瑄庭 小五 吳品恬 小五 張宇瑋 小五 周鈺宸 小五 賴冠榜	指導老師： 潘蓮菁 龔佳昀
---	-----------------------------

關鍵詞： 包蚵殼粉的晶球化膠膜、磷酸鹽去除、離子交換與化學沉澱

摘要

本研究探討利用含蚵殼粉的海藻酸鈣晶球去除水中磷酸鹽的可行性。我們設計正向與反向晶球，加入不同重量蚵殼粉，觀察其對磷酸根的去除效果。實驗使用 RGB 比色法建立檢量線判讀磷酸鹽濃度，自製 Arduino 微型電導度計，追蹤即時離子變化，數據與 EDTA 滴定一致。反向晶球（4 克蚵殼粉）於 50 分鐘內達 80.8% 去除率，優於其他組。 Ca^{2+} 濃度變化為磷酸鹽反應指標，呈先降後升趨勢，初期與磷酸根結合沉澱，後期因磷酸根減少而釋放量累積。推估晶球在 1 至 12 小時期間可去除約 0.007 mmol/L 磷酸根，具後續吸附潛力。另外，透過煅燒法與 CO_2 排水集氣法反推分析蚵殼粉中 CaCO_3 純度，約為 81.8%。證實晶球具化學沉澱與物理滲透雙重機制，具水質淨化與教學應用價值。

壹、前言

一、研究動機

在科學週活動中，我們接觸到將海藻酸鈉滴入氯化鈣溶液中形成晶球的實驗，晶球的外觀與製程引起我們極大的好奇心。查閱資料後發現，海藻酸鈉不僅能形成膠膜，還可用來包覆其他物質，進行離子交換與控制釋放等應用。我們想到是否能將大量被棄置的蚵殼（主要成分為碳酸鈣）包覆於晶球中，應用於改善水體優養化問題。

在自然課堂中我們學到磷酸鹽是造成水質優養化的主要原因，因此我們嘗試利用含蚵殼粉的晶球膠膜，探討其對磷酸鹽的去除效果。我們進一步自行建立磷酸鹽標準濃度的 RGB 比色檢量線，並自製 Arduino 微型電導度計，即時記錄反應過程中的離子變化趨勢，並與 EDTA 滴定進行交叉比對。透過比色紙與檢量線的比較，我們也評估不同檢測方法的精確性，進一步探索晶球膠膜在水質淨化與實驗應用上的潛力。

本研究亦與教材有高度關聯，對應康軒版國小自然課程：六下第三單元〈生物與環境〉、五下第二單元〈二氧化碳製造與檢驗〉及五上第三單元〈水溶液〉。

二、研究目的

研究一：探討海藻酸鈣膠膜的成膜特性

實驗 1-1：探討海藻酸鈉浸泡不同化合物的鈣離子對成膜的影響

實驗 1-2：探討不同成份的凝膠取代海藻酸鈉對成膜的影響

研究二：探討含蚵殼粉海藻酸鈣膠膜與磷酸鹽溶液間的離子交換與反應行為

實驗 2-1：煅燒法分析蚵殼粉中碳酸鈣純度

實驗 2-1-1：觀察含蚵殼粉膠膜在磷酸鹽溶液中釋放 Ca^{2+} 濃度的變化

實驗 2-2：觀察反應過程中是否產生 CO_2 ，證明有碳酸鹽參與的酸鹼反應

實驗 2-2-1：檢測所蒐集的氣體特性

實驗 2-3：探討磷酸鹽的去除效率是否與膠膜厚度（正/反向）及時間有關

實驗 2-4：透過電導度、pH 變化，分析離子交換過程與趨勢

研究三：探討含有蚵殼粉的反向晶球化膠膜對去除磷酸鹽之成效

實驗 3-1：探討水溶液中磷酸鹽離子通過交聯反應膠膜的可能性檢測

實驗 3-2：了解含有不同重量蚵殼粉的反向晶球化膠膜對去除磷酸鹽的影響

三、文獻回顧

(一) 交聯反應原理

在文獻二中提到，海藻酸鈉中的羧基（ $-\text{COO}^-$ ）能與鈣離子（ Ca^{2+} ）發生離子交互作用。 Ca^{2+} 能同時與兩條或多條海藻酸鈉分子的羧基鍵結，會透過「多點橋接」形成穩定之網狀結構，從而形成「蛋盒模型」的三維網狀結構。我們理解後手繪圖如圖 1-3-1。由液態轉變為凝膠態的關鍵原因，即是鈣離子同時與多條海藻酸鈉分子羧基鍵結所造成之交聯。這也解釋了在食品科學、分子料理與生醫材料上，海藻酸鈣膠膜常被應用於包覆、控制釋放與膠凝等功能。

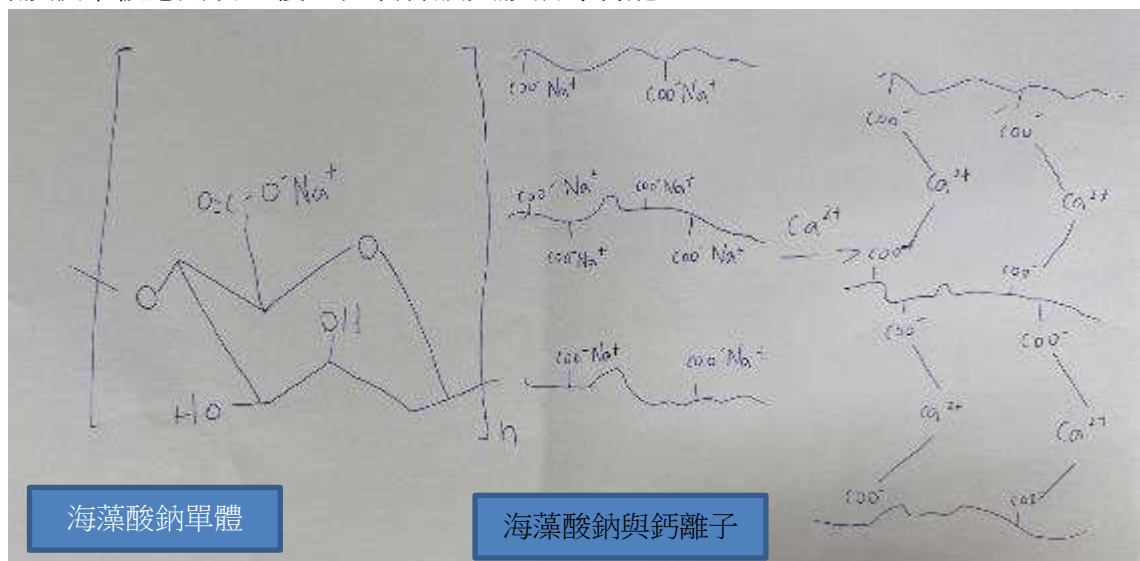


圖 1-3-1 學生手繪鈣離子同時與多條海藻酸鈉分子羧基鍵結交聯反應理解圖

(二) 包覆物質的海藻酸鈉膠球膜滲透相關研究

我們查閱了與包覆物質的海藻酸鈉成膜特性的歷屆科展作品，找出與我們最有相關的資料三，了解不同濃度的海藻酸鈉溶液與鈣離子溶液，以及反應時間對膠球的影響，知道膠球製備與特性。將二氧化錳包覆於膠球中，進行雙氧水分解製氧實驗。結果顯示，這種膠球能有效催化雙氧水分解，且易於處理和回收。探討**膠球膜對不同離子的滲透性**，以了解其在沉澱反應中的應用潛力。

(三) 正向晶球化與冷凍反向晶球化定義及原理

文獻四中，**正向晶球化的定義**將含有海藻酸鈉的液體滴入含鈣離子的溶液中，鈣離子與海藻酸鈉發生交聯反應，形成一層凝膠膜，包裹住內部液體，產生晶球。**反向晶球化的定義**將含有鈣離子的液體（如添加乳酸鈣）冷凍後，再將海藻酸鈉溶液滴入的技術，所形成的凝膠膜較厚，晶球結構更穩定，適合包裹含鈣量高、酸性或酒精含量高的液體。該研究探討了正向與反向晶球化技術的差異，並分析了不同

製作方式對晶球特性的影響。也發現隨著浸泡時間的延長，兩種交聯劑製作的晶球膜厚度均有所增加。本次研究的晶球化膠膜有嘗試正向晶球化及反向晶球化製作膠膜進行實驗。並探討不同條件對晶球外膜特性及穩定性的影響。

(四)EBT 指示劑與 EDTA 複合滴定的原理：

文獻五中，**EBT 與金屬離子** 會形成紅紫色配合物，當乙二胺四乙酸(**EDTA**) 滴定至終點，螯合金屬離子形成穩定的配位化合物後，指示劑恢復藍色（游離形式），達到顯著的**顏色變化**以判定滴定終點。

(五)用磷酸鹽測試劑的原理

文獻八中，水質檢測試劑，**TBS 磷酸鹽試劑**通常利用磷鉬酸比色法來測定水中的磷酸鹽（ PO_4^{3-} ）含量。該方法依賴磷酸鹽與鉬酸鉍反應產生**藍色化合物**，其顏色深淺與磷酸鹽濃度成正比，透過目視比色來量化磷濃度。**藍色變化深淺與 PO_4^{3-} 濃度成正比**，可透過標準色卡比對（半定量）分析。

(六)蚵殼對淨化水質

文獻六中，蚵殼應用於水質中和及重金屬吸附研究，特定重金屬（如鉛、鎘）有較高的吸附能力，主要機制包括離子交換、表面沉澱與配位結合。能有效中和酸性水質，提高 pH 值，且煅燒後的蚵殼效果更佳。

(七)蚵殼吸附磷酸鹽能力

文獻七中，探討了利用茭白筍殼與牡蠣殼共同熱解製備新型氧化鈣（ CaO ）生物炭，並評估其在水溶液中吸附磷酸鹽的能力，以及利用農業廢棄物製備與改質生物炭以回收水中磷酸鹽的潛力。

四、名詞定義

(一)RGB 比色率

小畫家軟體的色彩分析分別表示紅、綠、藍三個顏色，將手機拍照條件都設定一樣，在實驗前、後拍照，進行色彩分析比對，並進行平均，做為顏色系統的判讀，以藍色數值除以紅色、藍色及綠色數值相加的總和，做為比色率。

(二) 去除磷酸鹽比率

1.(實驗組含磷量比色濃度－對照組含磷量比色濃度) /對照組含磷量比色濃度。

(三) 緩釋能力：延長物質釋放時間或降低初期釋放速率，以穩定到外部環境。

貳、研究設備及器材

一、研究器材：本實驗所使用的設備及材料。

藥品		器材		
1.海藻酸鈉粉末	5.乳酸鈣	1. 電子天秤	1.玻璃燒杯	9.滴管
2.緩衝溶液 NH_3	6.EBT 指示劑	2. pH 計	2.試管	10.錐形瓶
3.氯化鈣	7. EDTA 滴定溶液	3. 攪拌機	3.試管架	11.培養皿
4.蚵殼粉	8.TBS 磷酸鹽試劑	4. 100X 放大鏡	4.過濾紙	12.冰模具
		5. 平板	5.集氣瓶	13.集水盆
		6. 自製微電導度	6.計時器	14.瓦斯噴槍
		7. 筆記型電腦&平	7.橡皮管	15.1L 量筒
		板。	8.薊頭漏斗	16.簡易攝影棚

二、自製膠膜的步驟



1. 調配海藻酸鈉溶液濃度 2%：將 2 克海藻酸鈉粉末加入 100 克水中，使用果汁機攪拌，直至完全溶解，形成均勻的膠狀溶液，靜置去除氣泡。
2. 配置 1%氯化鈣水溶液：將 10 克 的氯化鈣加入 1000mL 的水中攪拌即可溶解。



圖 2-2-2：正向晶球化製做

圖 2-2-3：反向晶球化製作

- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 將濃度 2%的海藻酸鈉溶液裝在針筒中。 2. 擠壓滴入氯化鈣溶液中，交聯逐步形成。 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 將濃度 1%氯化鈣水溶液裝模具製成冰塊。 2. 浸入濃度 2%海藻酸鈉水溶液。 |
|---|---|



圖 2-2-4：含有蚵殼粉的正向晶球化製做

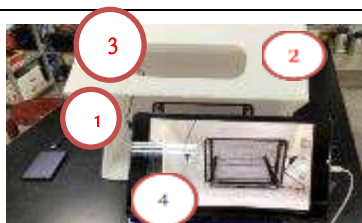
1. 將不同重量 0.5 克~8 克的蚵殼粉加入定量濃度 2% 的海藻酸鈉溶液混合攪拌。
2. 均勻塗布在模具，並浸入鈣離子溶液中，等待 2 小時，讓海藻酸鈉跟鈣離子充分反應。



圖 2-2-5：含有蚵殼粉的反向晶球化製做

1. 將 2、4 克蚵殼粉溶於 10mL 純水中攪拌均勻，倒入模具製成冰塊。
2. 將此冰塊放入更大的冰模中，並加入濃度 1% 氯化鈣水溶液進行冷凍。
3. 將上述步驟的冰塊置於海藻酸鈉水溶液浸泡 10 分鐘，用純水中清洗表面。

三、自製實驗器材

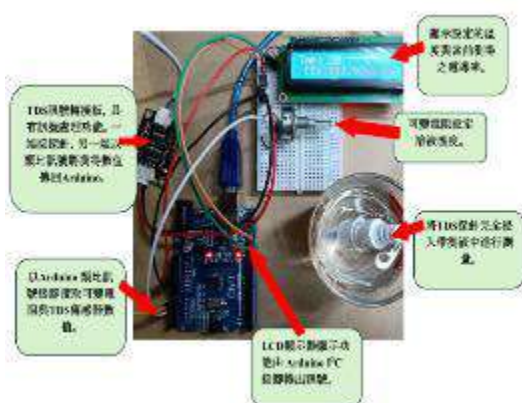


(一)自製色標與磷酸鹽檢量線的攝影棚

1. 試管架 3. 頭上架上兩盞 led 燈。
2. 白色瓦楞紙板架 4. 拍攝架

(二)自製微電導度計

1. 利用學習組裝 Arduino 的零件，並搭配 TDS 水電導率傳感器。



2. TDS 電導率傳感器:是藉由測得溶液電導率(EC)後,以 $2\mu\text{S}/\text{cm}=1\text{PPM}$ 換算,故實測則直接讀取其電導率數值。計算公式:溫度補償係數

$$TCC=1+(T-25)T$$

$$\text{溫度補償電壓 } TCV \text{ IDS 第比電源列量值 } TCC$$

$$\text{TDS 電導率 } EC = 133.42 \times TCV - 255.86 \times TCV + 857.39 \times TCV$$
3. Arduino 數據處理與計算導電度之程式，我們自己撰寫的程式部分內容如下。

```

44 static unsigned long printTimepoint = millis();
45 if(millis()-printTimepoint > 6000){
46   printTimepoint = millis();
47   for(copyIndex = 0; copyIndex<SCOUNT; copyIndex++){
48     analogBufferTemp[copyIndex] = analogBuffer[copyIndex];
49     averageVoltage = getMedianNum(analogBufferTemp, SCOUNT) * (float)VREF / 1024.0; // 資料中得讀取
50     float compensationCoefficient = 1.0 + 0.02 * (temperature - 25.0); // 溫度補償係數 溫度補償公式
51     float compensationVoltage = averageVoltage / compensationCoefficient; // 溫度補償電壓
52     tdsValue = (133.42 * compensationVoltage * compensationVoltage * compensationVoltage - 255.86 *

```

參、研究過程及方法

一、研究架構



二、研究方法

(一) 探討海藻酸鈣膠膜的成膜特性

實驗構想：我們想了解其他交聯劑或添加不同比例的化合物鈣離子對成膜特性有何影響。常見像果凍凝膠的物質，愛玉、鹿角菜膠，嘗試想要取代海藻酸鈉水溶液，探究製做膠膜結果如何呢？

實驗 1-1：探討海藻酸鈉浸泡不同化合物的鈣離子對成膜的影響

實驗步驟

1. 取代氯化鈣水溶液，換成濃度 1%的乳酸鈣水溶液及蚵殼水溶液進行與海藻酸鈉交聯反應。
2. 觀察交聯後，不同的海藻酸鈣膠膜的情況，觀察與記錄。

實驗 1-2：探討不同成份的凝膠取代海藻酸鈉對成膜的影響

實驗步驟

1. 正向晶球化製做及反向晶球化製做過程，取代海藻酸鈉水溶液，換成濃度 2%的愛玉水溶液及鹿角菜膠水溶液，分別進行與濃度 1%氯化鈣水溶液交聯反應。
2. 觀察並記錄不同的水溶液凝膠與氯化鈣離子交聯後的情況。



圖 3-1-2-1 愛玉水溶液



圖 3-1-2-2 鹿角菜膠水溶液



圖 3-1-2-3
海藻酸鈉水溶液

(二) 探討含蚵殼粉海藻酸鈣膠膜與磷酸鹽溶液間的離子交換與反應行為

實驗構想：磷酸鹽在水中易引發優養化，需有效移除。天然資源如蚵殼富含碳酸鈣，若能釋放 Ca^{2+} 與磷酸根形成沉澱；若能有效控制反應速率與效率，對環境水質處理是有幫助。

實驗 2-1：煅燒法分析蚵殼粉中碳酸鈣純度

實驗步驟

1. 稱量蚵殼粉，記錄初始質量（ m_1 ），將蚵殼粉放入坩堝中。
2. 用瓦斯噴槍加熱至 $850-900^{\circ}\text{C}$ ，維持約 30 分鐘，中間翻動增加接觸面積。
3. 取出後冷卻至室溫，再次稱重，記錄加熱後質量（ m_2 ），計算質量損失（ $\Delta m = m_1 - m_2$ ）。



圖 3-2-1-1

原理

1. CaCO_3 在高溫下會熱分解為氧化鈣（ CaO ）與二氧化碳（ CO_2 ），其反應為： $\text{Ca}(\text{CO}_3)(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
2. 藉由燃燒前與燃燒後的質量差（ Δm ），推估所釋放的 CO_2 加熱後質量減少的一部分可視為 CO_2 的損失量，根據反應中 $1 \text{ mol } \text{CaCO}_3 \rightarrow 1 \text{ mol } \text{CO}_2$ 的莫耳比關係，可推得 CaCO_3 的質量為： $\text{CaCO}_3 \text{ 質量} = \Delta m \div 44 \times 100$ 。
3. 進一步求得 CaCO_3 含量（%）=（ CaCO_3 質量 $\div$ 原始蚵殼粉質量） $\times 100$ 。

實驗 2-1-1：觀察含蚵殼粉膠膜在磷酸鹽溶液中釋放 Ca^{2+} 濃度的變化

實驗構想：想釐清 Ca^{2+} 是否由膠膜主動釋放，是否與磷酸鹽產生反應後才被驅動，確立離子交換條件；接著我們試著想要深入觀察不同條件下 Ca^{2+} 釋放行為，驗證交換動力及平衡機制。

原理：如何檢測 Ca^{2+} 濃度，透過 1. 滴加 2-3 滴 EBT 指示劑，溶液應呈現紅色。

2. 加入約 2 mL 的緩衝溶液（使溶液 pH 接近 10）。3. 用濃度為 0.01M 的 EDTA 溶液滴定，邊滴邊攪拌燒杯中的溶液。4. 當溶液顏色由紅色變為藍色時，記錄消耗的 EDTA 體積。5. 用公式計算 Ca^{2+} 濃度。根據化學反應方程式：

$\text{Ca}^{2+} + \text{EDTA} \rightarrow \text{Ca-EDTA}$ 複合物，莫耳比 1:1，則： $n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{EDTA}) = C_{\text{EDTA}}$

$\times V_{\text{EDTA}}$ ， $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n(\text{Ca}^{2+})}{V}$ ，V 浸泡液的體積。

實驗步驟-1：確認反應機制

1. 各組裝固定體積 250 mL 溶液，分別加入相對應的膠膜，分別為正反向晶球，有無蚵殼粉，及有無磷酸鹽溶液共 8 組測試。
2. 控制溶液溫度 28°C 靜置，隔 1、5、10、20

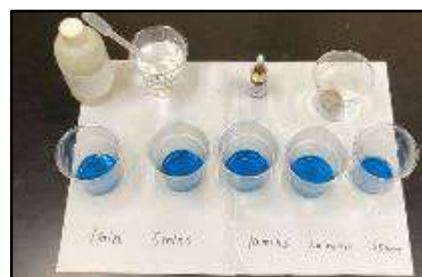


圖 3-2-1-1-1

分鐘，抽取部分液體 25m L 進行 Ca^{2+} 濃度測定，使用 EDTA 滴定並記錄滴定的體積。

實驗步驟-2：變因探討實驗

1. 取浸泡磷酸鹽 250m L 的正向 2 克蚵殼粉的海藻酸鈣膠膜的試水 25mL，置於滴定燒杯中，定溫 13°C 環境。
2. 分別取樣測量，用 EDTA 滴定，檢測浸泡不同時間（1~20 分、1、3、6、9、12 小時）的浸泡液中 Ca^{2+} 濃度。
3. 比較滴定結果，判斷 Ca^{2+} 量是否隨時間增加或減少。



圖 3-2-1-2
0.01M 的 EDTA 溶液滴定



圖 3-2-1-3
了解浸泡不同時間後，達滴定終點的體積

實驗 2-2：觀察反應過程中是否產生 CO_2 ，證明有碳酸鹽參與的酸鹼反應

實驗步驟

1. 以含 2 克蚵殼粉的海藻酸鈣膠膜為實驗組；不含蚵殼粉的海藻酸鈣膠膜作為對照組。
2. 一開始讓抽氣錐形瓶內裝 10m L 的磷酸鹽，薊頭漏斗的玻璃管置於水中，排掉一開始所蒐集的空氣。
3. 分別將 0.5、1、2 克的海藻酸鈣膠膜置於抽氣錐形瓶中，分別慢慢從薊頭漏斗倒入適量 250m L 的濃度 0.01M、0.02M、0.1M 的磷酸鹽溶液，直到沒有任何反應，記錄產生氣體的總體積容量。



圖 3-2-2-1
安裝排水集氣法器材



圖 3-2-2-2
使用離心管收集氣體

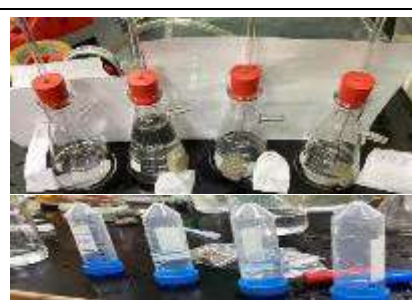


圖 3-2-2-3
晶磚浸泡磷酸鹽

實驗 2-2-1：檢測所蒐集的氣體特性

實驗步驟

1. 檢測化學特性：蒐集氣體並記錄氣體的容量，並將蒐集氣體置澄清石灰水中

檢測是否產生沉澱；再利用石蕊試紙觀察酸鹼性質。2.檢測物理特性：觀察記錄反應完成前後的膠膜內外形態，使用 100 倍放大鏡觀察，進行拍攝。



圖 3-2-2-1-1
澄清石灰水混濁



圖 3-2-2-1-2
石蕊試紙呈現紅色



圖 3-2-2-1-3
實際觀察繪製反應完成後的膠膜

實驗 2-3：探討磷酸鹽的去除效率是否與膠膜厚度（正/反向）及時間有關

實驗構想：為驗證 PO_4^{3-} 需進入膠膜內部與其中的 Ca^{2+} 或 CaCO_3 發生離子交換或沉澱反應生成磷酸鈣實現去除作用，思考膠膜厚度與反應速率的關係。因此使用 TBS 試劑與比色分析量化溶液中即時磷酸鹽濃度變化，了解去除效率與反應趨勢。

實驗步驟

1.建置不同濃度磷酸鹽與試劑反應後 B 比色率的檢量線

(1)調配不同濃度的磷酸鹽溶液，分別為 0.1ppm~5ppm，各溶液加 TBS 試劑反應。



(2)等固定反應時間 5 分鐘後，在固定光源白色背景下拍照。



(3) 拍照後用小畫家等分析出 RGB 值，再用 Excel 建立。
(4)三重複實驗取平均。



2.定溫度 25°C，定溫下，每隔一分鐘判讀浸泡含有 2 克蚵殼粉膠膜的磷酸鹽濃度變化：將每顆正向、反向含有 2 克蚵殼粉晶球，分別浸泡在 2ppm、100ppm 的 200m L 的磷酸鹽水溶液中，每隔一分鐘取樣後加 TBS 試劑，接著如步驟

1(1)~1(4)進行測試。

實驗 2-4：透過電導度、pH 變化，分析離子交換過程與趨勢

實驗構想：溫度會影響電導度，電導度反映溶液中離子的總量。當膠膜內釋放出離子，電導度會上升；反之，離子數量減少則電導度會下降。利用電導度計可即時追蹤膠膜與溶液間的離子交換過程，可判斷蚵殼粉膠膜在不同時間點的離子變化。

實驗步驟

1.將 100 ppm 磷酸鹽溶液預先恆溫 30 分鐘。2.取 30mL 磷酸鹽溶液測量其電導度。3.將正向與反向的 2 克蚵殼粉膠膜，分別放入各濃度的燒杯中，並置於恆溫水槽中反應。4.每隔 1 分鐘測量並記錄一次電導度值，至少持續 30 分鐘。繪製電導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) 及 pH 值對時間 (分鐘)

的變化曲線，觀察膠膜釋放或吸附離子的趨勢。

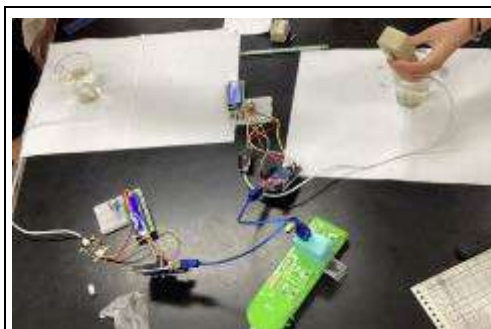


圖 3-2-4-1
自製電導度計使用

(三) 探討含有蚵殼粉的反向晶球化膠膜對去除磷酸鹽之成效

實驗構想：如有試劑的膠膜內部出現藍色則代表晶球之膠膜可讓浸泡液中的磷酸根離子通過；如晶球內及浸泡溶液都有藍色，則代表膠膜組織內的 TBS 試劑及浸泡液中的磷酸根離子皆可進出膠膜；如晶球內無變色而浸泡溶液變色，則說明 TBS 試劑可以穿透薄膜但浸泡溶液磷酸根離子無法穿透膠膜，可以知道反應發生的位置在哪裡。再透過比色可以知道磷酸鹽的濃度，就可以知道去除的成效。

實驗 3-1：探討水溶液中磷酸鹽離子通過交聯反應膠膜的可能性檢測

實驗步驟：1.製備含容量 9.6mL 的 TBS 磷酸鹽試劑之反向晶球化膠膜，實驗組是將此晶球放入容量 100mL 的 5ppm 磷酸鹽水溶液中，對照組是將此晶球放入容量 100mL 的純水中。2.每隔 10 分鐘，觀察晶球內部、外部是否有出現藍色做肉眼判讀。



膜，右：純水之反向晶球化膠膜。

圖 3-3-1-1
左：試劑之反向晶球化膠膜，



圖 3-3-1-2
RGB 進行顏色深淺的比色並計算比率

實驗 3-2：探討含有不同重量蚵殼粉的反向晶球化膠膜對去除磷酸鹽的效果

實驗步驟

- 1.實驗組：2、4克蚵殼粉之反向晶球化膠膜，對照組：純水之反向晶球化膠膜，分別將晶球放入容量 100m L 的 5ppm 磷酸鹽水溶液中。
2. 每隔 10 分鐘，取試水添加 TBS 磷酸鹽試劑檢測，觀察試劑瓶顏色。對照廠商的試劑標準紙的磷酸鹽濃度。
- 3.拍照後，運用小畫家軟體的 RGB 進行比色。
4. 對照自製檢量線的鹽磷酸鹽濃度並算出磷酸鹽去除率。

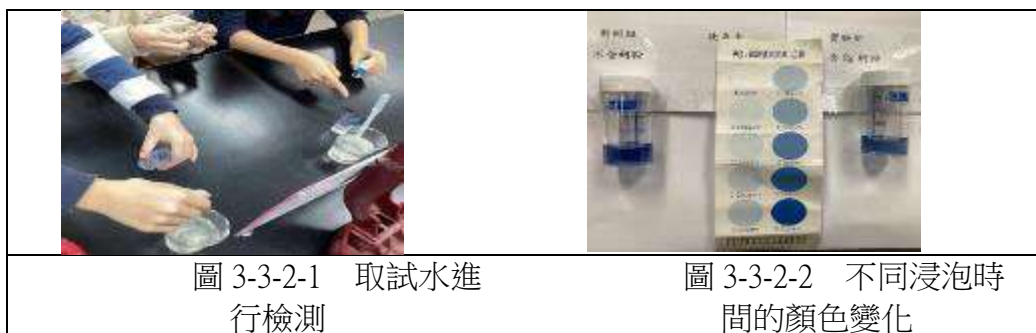


圖 3-3-2-1 取試水進行檢測

圖 3-3-2-2 不同浸泡時間的顏色變化

肆、研究結果

一、實驗數據與結果

(一)實驗 1-1

1.觀察記錄

表 4-1-1-1 晶球化觀察記錄

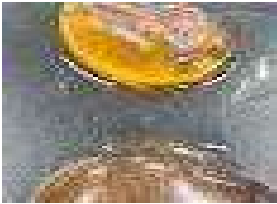
	交聯蚵殼水溶液	交聯氯化鈣水溶液	交聯乳酸鈣水溶液
正向晶球化			
反向晶球化			
觀察現象	有沉澱物，可能是蚵殼粉未混和均勻所留下的沉澱。	表面光滑，內容物凝結，成實心狀態。	表面有孔洞，內容物黏稠，有結塊。

2. 結果：蚵殼粉難溶於水，乳酸鈣膠膜具孔洞現象。氯化鈣因離子分散均勻、溶解度高而能形成穩定膠膜，後續實驗選用氯化鈣水溶液進行交聯。

(二) 實驗 1-2

1. 觀察記錄

表 4-1-2-1 不同凝膠晶球化結果與分析

觀察記錄	愛玉水溶液	鹿角菜膠水溶液	對照組：海藻酸鈉水溶液
正向晶球化	 無法成形，黏滯狀	 無法成形，液體狀	 成形
反向晶球化	 愛玉已凝結成凍狀，與冰塊分離，無法凝結成晶球。	 鹿角菜膠無包覆性，無法凝結成晶球。	 表面光滑。

2. 結果：愛玉水溶液與鹿角菜膠水溶液不適合作為海藻酸鈉水溶液的替代物進行晶球化反應。

(三) 實驗 2-1

1. 數據

表 4-2-1-1 燃燒蚵殼粉後推估 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的重量

組別	燃燒前蚵殼粉重量(克)	燃燒後重量(克)	推估蚵殼粉中 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的比率%
A	5.00	3.20	$(5.00-3.20) \div 44 \times 100 \div 5.00 = 81.8\%$
B	3.00	1.92	$(3.00-1.92) \div 44 \times 100 \div 3.00 = 81.8\%$
C	1.00	0.64	$(1.00-0.64) \div 44 \times 100 \div 1.00 = 81.8\%$

2. 結果：即使取樣蚵殼粉質量不同，加熱後推估的 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 純度大致為 81.8%，顯示樣本取樣具代表性。查網路資料得知屬於高含量天然碳酸鈣材料。

(四) 實驗 2-1-1

1. 數據-1 表 4-2-1-1-1 不同晶球條件下 Ca^{2+} 釋出情形比較

正向晶球	蚵殼粉	磷酸鹽	結果	反向晶球	蚵殼粉	磷酸鹽	結果
1-1	無	無	無 Ca^{2+}	2-1	無	無	無 Ca^{2+}
1-2	有	無	無 Ca^{2+}	2-2	有	無	無 Ca^{2+}
1-3	無	有	無 Ca^{2+}	2-3	無	有	無 Ca^{2+}
1-4	有	有	有 Ca^{2+}	2-4	有	有	有 Ca^{2+}

2.數據-2 表 4-2-1-1-2 短、長時間取樣水溶液檢測所需的 EDTA 容量(mL)

磷酸鹽濃度	晶球類型/時間	1 分鐘	5 分鐘	10 分鐘	20 分鐘	1 小時	3 小時	6 小時	9 小時	12 小時
0.01M	4 克反向晶球	4.15	6.25	6.70	9.35	11.00	3.00	6.00	8.00	10.00
0.02 M	2 克正向晶球	3.85	4.30	5.20	5.60	10.00	3.00	5.00	8.00	9.00
0.1 M	2 克反向晶球	6.05	6.70	7.40	8.20	8.00	2.00	4.00	6.00	7.00

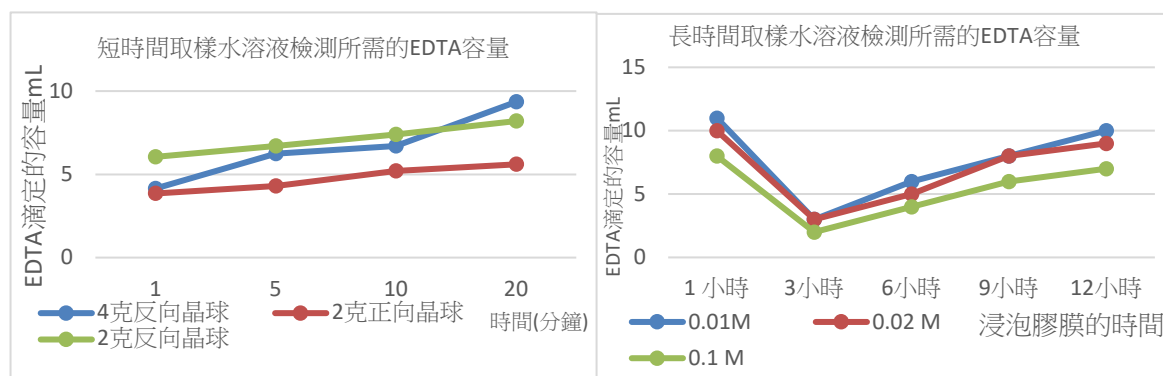


圖 4-2-1-1-1 短、長時間取樣檢測所需的 EDTA 容量

3.數據-3 表 4-2-1-1-3 根據 EDTA 滴定體積，不同浸泡膠膜時間，計算 Ca^{2+} 濃度

磷酸鹽濃度	晶球類型/鈣離子的濃度 (mg/L)	1 分鐘	5 分鐘	10 分鐘	20 分鐘	1 小時	3 小時	6 小時	9 小時	12 小時
0.01M	4 克反向晶球	0.33	0.50	0.54	0.75	4.41	1.2	2.4	3.21	4.01
0.02 M	2 克正向晶球	0.31	0.34	0.42	0.45	4.01	1.2	2	3.21	3.61
0.1 M	2 克反向晶球	0.48	0.54	0.59	0.66	3.21	0.8	1.6	2.4	2.81

4. 結果：(1)從表 4-2-1-1-1 中發現，有磷酸 + 有蚵殼粉才有明顯 Ca^{2+} 釋放，單獨只有沒蚵殼粉的晶球+有磷酸，或有蚵殼粉的晶球+沒磷酸都不會明顯釋出 Ca^{2+} ，可推測 Ca^{2+} 的釋放是因磷酸中的酸的驅動造成離子交換反應，並非膠膜自行溶出或漏出。
- (2)從圖 4-2-1-1-1 中發現，滴定體積反應 Ca^{2+} 濃度，在 1~3 小時間 Ca^{2+} 濃度快速下降，推測 Ca^{2+} 先迅速與 PO_4^{3-} 結合形成沉澱，從白色沉澱物可發現。3 小時後 EDTA 滴定量變多，表示 Ca^{2+} 濃度逐漸恢復，也就說 PO_4^{3-} 被消耗完了，後續釋出的 Ca^{2+} 就不會被沉澱 → EDTA 可以滴定到 → Ca^{2+} 濃度上升。磷酸鹽濃度愈高（如 0.1 M），初期釋放 Ca^{2+} 較少，推測其可能因磷酸鈣沉澱更快生成，抑制 Ca^{2+} 從膠膜內部進一步擴散。
- (3)從表 4-2-1-1-3 中發現，在 0.01M 與 0.02M 條件下， Ca^{2+} 濃度在 3 小時後逐漸回升，12 小時時已回復至 4.01 mg/L 以上；相較之下，0.1M 組別的 Ca^{2+} 濃度在 12 小時時僅為 2.81 mg/L，回升幅度有限。

(五)實驗 2-2

1.數據 表 4-2-2-1 不同晶球類型，固定磷酸鹽量 250mL，產生的二氧化碳量

晶球類型/ CO_2ml /磷酸二氫鉀濃度	0.01(M)	0.02(M)	0.1(M)
正向 0 克蚵殼粉晶球	0	0	0
正向 0.5 克蚵殼粉晶球	25	50	105
正向 1 克蚵殼粉晶球	26	55	210
正向 1.5 克蚵殼粉晶球	27	56	275
正向 2 克蚵殼粉晶球	28	57	280

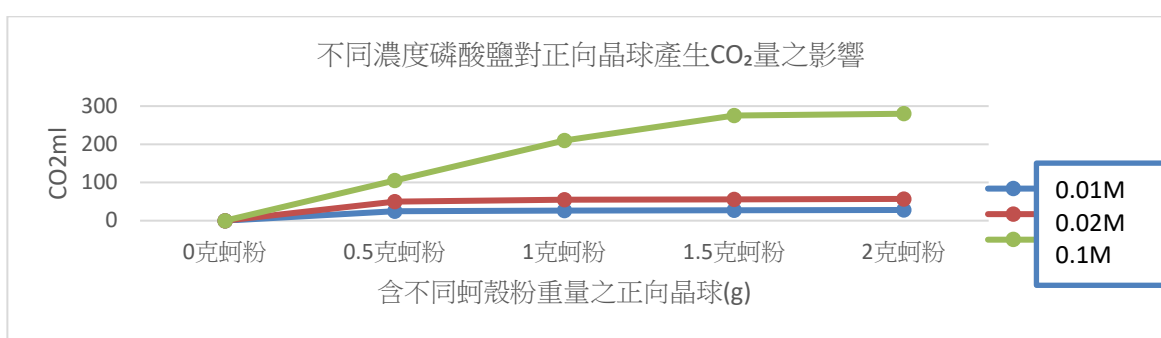


圖 4-2-2-1 含不同蚵殼粉重量之正向晶球在磷酸鹽濃度變化下 CO_2 產量折線圖

2.結果：在高濃度條件下（0.1 M）， CO_2 產量隨蚵殼粉重量線性上升至 1.5 克後趨於平緩，顯示反應接近完全；而在低濃度條件下（0.01 M、0.02 M）， CO_2 產量早在 1 克已達平緩，代表磷酸鹽為限量試劑。可說明：不同磷酸鹽濃度與蚵殼粉重量對 CO_2 產生量有明顯影響。另外，正向 0.5 克蚵殼粉晶球，在磷酸鹽濃度愈高，釋放的 CO_2 愈多，表示反應進行得更完全。

(六)實驗 2-2-1

1.結果：(1)浸泡磷酸鹽的對照組未產生氣體，實驗組產生氣體。實驗組的氣體，透過澄清石灰水檢測出現乳白色，石蕊試紙檢測水溶液是酸性，反應後組織表現有孔洞，驗證此氣體是二氧化碳。(2)透過放大鏡發現，隔著膠膜從外往內看，組織有孔洞。(3)氣體則可能是膠膜組織內的碳酸鈣與浸泡液的磷酸鹽發生反應，驗證磷酸鹽會進入膠膜組織與碳酸鈣反應。

(七)實驗 2-3

1.數據-1

表 4-2-3-1 不同濃度磷酸鹽與比色率的關係

磷酸鹽濃度(ppm)	0	0.01	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20
比色率(%)	34.5	34.8	35.0	35.0	35.7	36.2	36.3	37.6	37.7	37.9	38.0	38.1	38.5	38.6	39.2
磷酸鹽濃度(ppm)	1.30	1.40	1.50	1.60	1.70	1.80	1.90	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00	4.50	5.00	
比色率(%)	39.8	40.2	40.3	41.0	41.5	41.7	41.8	42.3	45.0	51.6	55.0	58.0	63.0	67.9	

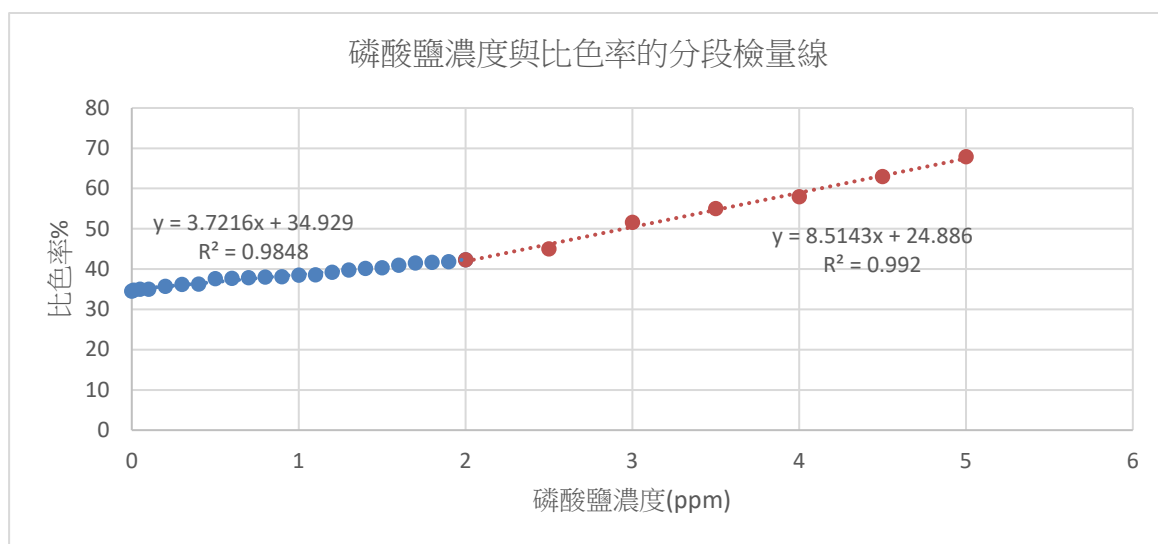


圖 4-2-3-1 不同濃度磷酸鹽與比色率的檢量線

2.數據-2 表 4-2-3-2 2 克蚵殼粉晶球浸泡不同濃度的磷酸鹽溶液的比色率與時間之關係

T	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
甲	60	58	55	52	50	64	70	66	72	70	52	50	49	48	47	62	55	57	60	58	54	50	42	48	45	46	44	40	43	41
乙	64	62	60	58	56	60	55	54	53	51	48	52	50	48	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	34	34	34
丙	63	61	57	57	55	43	41	40	45	40	38	40	36	39	39	39	39	38	37	37	36	34	34	3	34	34	34	34	34	34

註: T.時間(分鐘) 甲.正向 100ppm 比色率(%) 乙.反向 100ppm 比色率(%) 丙. 正向 2ppm 比色率(%)

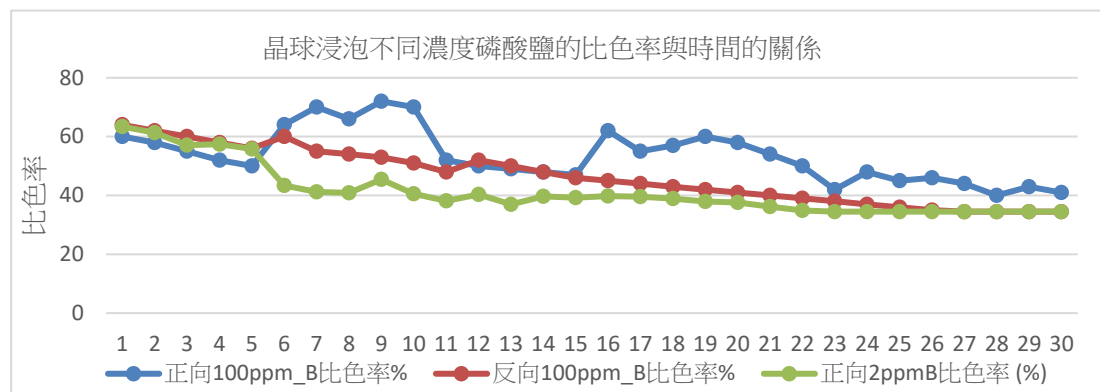


圖 4-2-3-2 2 克蚵殼粉晶球浸泡不同濃度的磷酸鹽的比色率隨時間變化

3.結果：(1)磷酸鹽濃度與比色率之檢量線的線性趨勢發現，決定係數 R^2 是 0.95，磷酸鹽濃度與比色率呈現正相關，濃度愈高，比色率愈大，比色檢測對磷酸鹽濃度具有良好的定量。(2)在 100 ppm 磷酸鹽下，正向晶球的比色率由約 60 – 70% 降至約 40 – 50%，推估去除濃度約 60 ppm。反向晶球的比色率由約 64% 降至接近 34.5%，去除濃度約為 65 – 70 ppm。(3)在相同條件下（2 克正向晶球），比較不同初始濃度下的磷酸鹽去除效果，結果顯示：在低濃度（2 ppm）條件下，比色率可降至接近背景值（約 34.5%）。在高濃度（100 ppm）條件下，雖然初期反應迅速、比色率明顯下降，但最終仍停留在約 40 – 50%，可能晶球的 Ca^{2+} 釋放可能已接近極限。(4)分段建立低濃度與高濃度檢量線，比色率與磷酸鹽濃度皆呈良好線性關係。低濃度區（0 – 2 ppm） R^2 達 0.982，高濃度區（2 – 5 ppm） R^2 為 0.990，顯示比色法在全濃度範圍內皆具高準確度，適合應用於後續磷酸鹽去除量的推估。

(八)實驗 2-4-1

1.數據 表 4-2-4-1 2 克、4 克蚵殼粉膠膜在 28°C磷酸鹽(100ppm)的電導度&pH 值

T	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
甲	185	264	522	653	696	780	814	833	876	797	640	707	672	714	619	703
甲 1	6.7	6.5	6.5	7.2	6.4	6.5	6.5	6.4	6.4	6.4	6.3	6.5	6.3	6.4	6.4	6.4
乙	1544	1594	1639	1613	1666	1686	1706	1720	1720	1999	1979	1727	1783	1804	1525	1513
乙 1	7.0	7.0	7.0	7.2	7.2	7.1	7.0	6.9	6.7	7.3	6.8	6.6	7.1	6.7	7.0	6.8
丙	174	445	469	485	506	499	523	547	536	563	591	594	527	570	581	594
丙 1	6.4	6.5	6.6	6.5	6.6	6.6	6.6	6.6	6.7	6.5	6.5	6.6	6.5	6.6	6.5	6.5
丁	1336	1384	1419	1442	1470	1462	1429	1384	1382	1403	1415	1394	1401	1429	1477	1518
丁 1	6.8	7.0	7.1	7.2	7.1	6.9	6.9	7.0	6.9	6.9	6.9	6.8	6.9	6.9	6.8	6.9

T	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
甲	736	769	798	670	591	580	580	557	589	636	660	738	710	728	601
甲 1	6.5	6.5	6.5	6.4	6.5	6.5	6.4	6.4	6.5	6.5	6.3	6.5	6.6	7.1	6.8
乙	1531	1892	1897	1848	1897	1930	1945	1826	1840	1862	1811	1804	1818	1829	1839
乙 1	6.7	6.9	6.9	6.4	7.1	6.9	7.0	6.7	7.0	6.7	6.9	6.4	6.8	6.6	6.6
丙	622	634	633	633	622	626	650	661	665	668	707	703	721	650	668
丙 1	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.7	6.7	6.8	6.7	6.8	6.8	6.8	6.8	6.7
丁	1541	1532	1504	1511	1502	1458	1432	1387	1376	1439	1454	1436	1416	1382	1332
丁 1	6.7	6.8	6.8	6.9	6.9	7.0	6.8	6.9	6.8	6.7	6.6	6.6	6.7	6.7	6.8

註: T 時間(分鐘)，甲: 正向 2 克電導度，甲 1: 正向 2 克 pH，乙: 反向 2 克電導度，

乙 1: 反向 2 克 pH，丙: 正向 4 克導電度，丙 1: 正向 4 克 pH，丁: 反向 4 克導電度，

丁 1: 反向 4 克 pH。

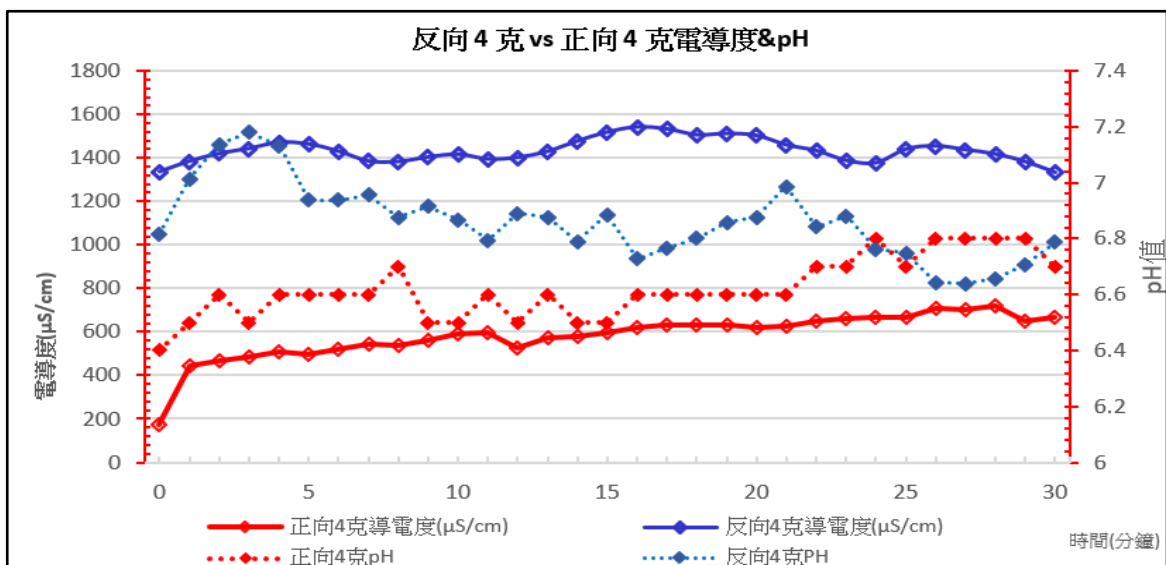
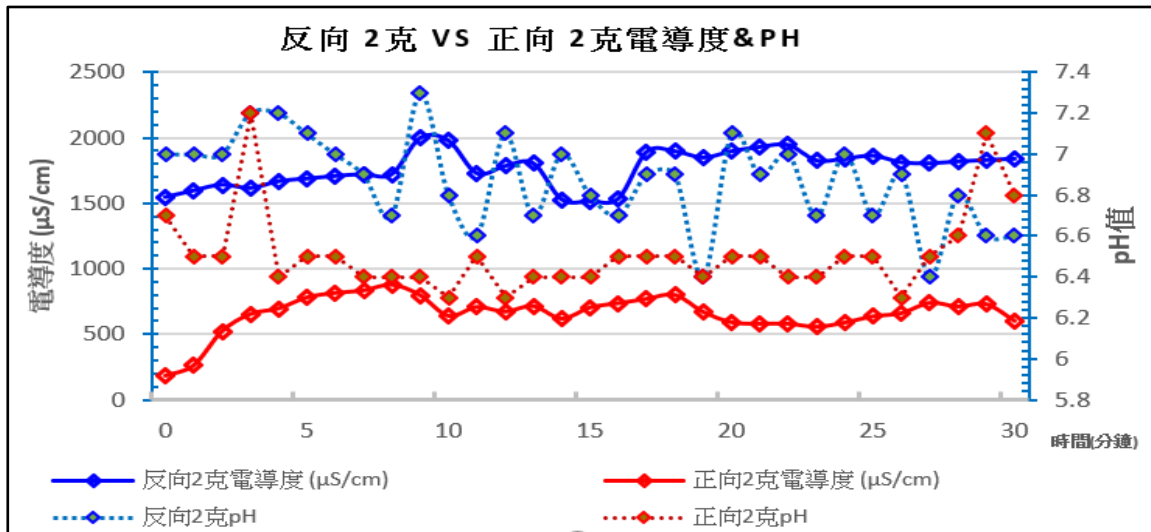


圖 4-2-4-1 2 克(上面)、4 克(下面)蚵殼粉膠膜浸泡在 28°C 不同濃度磷酸鹽的電導度&pH 值之折線圖

2.結果：(1)兩張折線圖中發現，初期反應（0－5 分鐘）電導度都是短暫上升，pH 值上升，可能與 Ca^{2+} 大量釋出，與 H^+ 中和反應；中期反應（5－15 分鐘）電導度快速下降，pH 值下降，可能隨即因與磷酸根形成沉澱，使可導離子濃度下降；後期反應（15 分鐘以後）電導度下降波動不大，pH 穩定或略升， Ca^{2+} 緩慢增加，系統趨於平衡。

(2)反向組（2 克 與 4 克）電導度遠高出 2 倍以上於正向組，顯示反向晶球釋放出更多游離 Ca^{2+} 與離子物質，4 克 組的電導度普遍高於 2 克組。(4)反向組（2 克 與 4 克）的 pH 起始較高並維持在 6.9－7.1 之間；4 克組比 2 克組維持時間久，推測其內部蚵殼粉多與釋放 Ca^{2+} 並中和 H^+ 的能力穩定有關。而正向晶球 pH 明顯較低（6.3－6.5），且變化幅度大，顯示酸鹼反應不穩，容易被外部磷酸鹽溶液迅速中和。

(九)實驗 3-1

1.數據 表 4-3-1-1：反向晶球包覆試劑浸泡磷酸鹽水溶液的顏色 RGB 變化

時間	10mins				20mins				30mins				40mins				50mins			
	R	G	B	B 比色率 %	R	G	B	B 比色率 %	R	G	B	B 比色率 %	R	G	B	B 比色率 %	R	G	B	B 比色率 %
對照組	140	137	128	31.6	140	137	128	31.6	140	137	128	31.6	140	137	128	31.6	140	137	128	31.6
實驗組	115	117	121	34.0	79	83	89	35.0	102	111	124	36.8	111	125	138	36.9	104	114	128	37.0

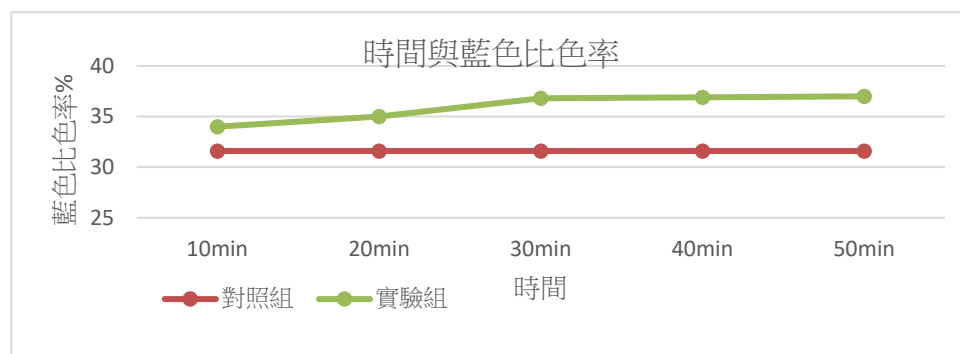


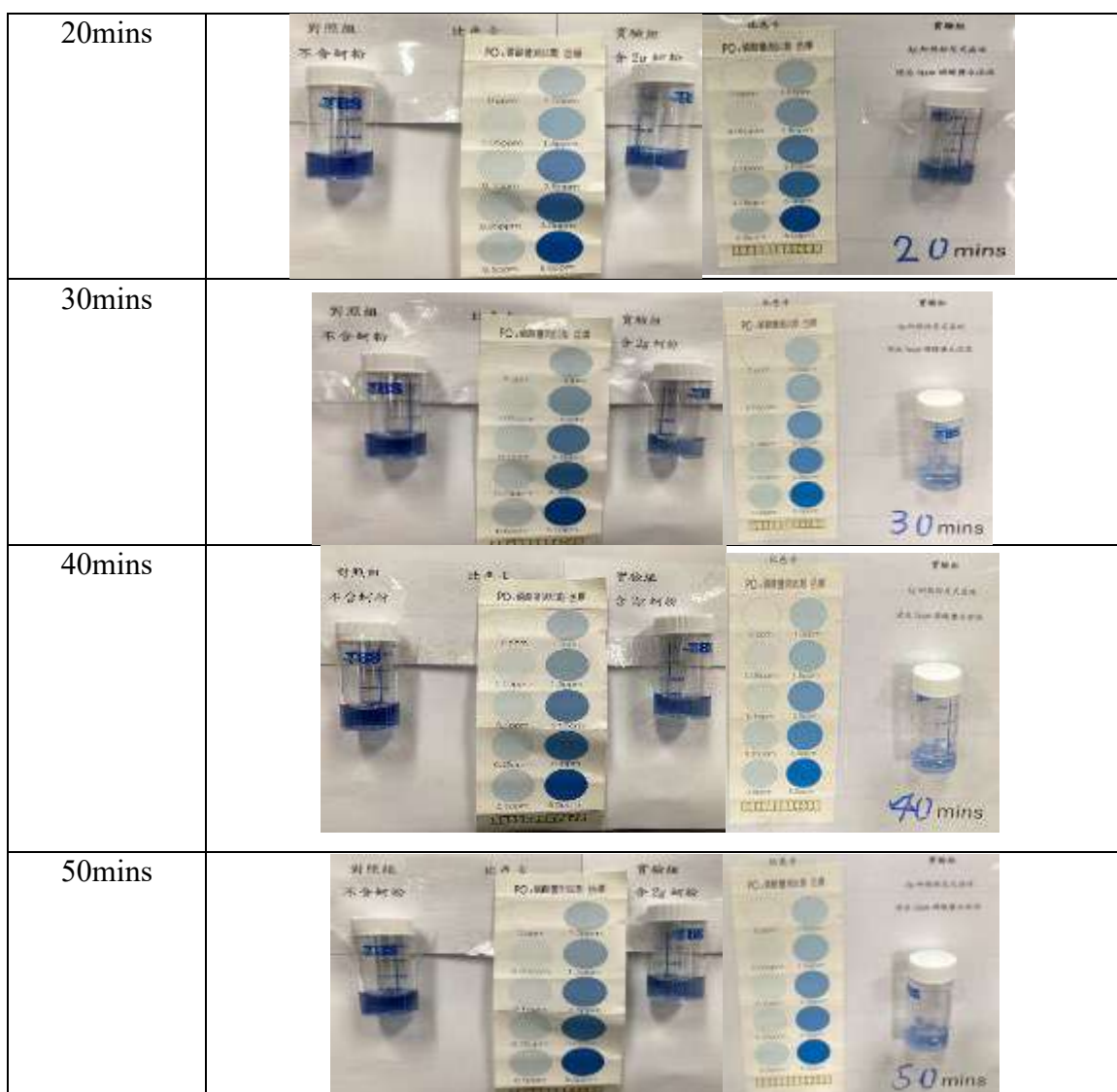
圖 4-3-1-1：反向晶球包覆試劑浸泡磷酸鹽水溶液的顏色 RGB 變化

2.結果：從磷酸鹽類通過交聯反應膜的可能性檢測研究中發現，10 分鐘到 50 分鐘內，浸泡液中的磷酸鹽能夠穿透海藻酸鈣膠膜，與反向晶球內的試劑反應呈現藍色，藍色由淺至深，而純水浸泡液的反向晶球都沒變色，浸泡液也沒有變色，可推測浸泡液的磷酸鹽進入晶球內部與試劑產生反應，晶球內部的磷酸鹽試劑並未向外滲透。

(十)實驗 3-2

1.實驗記錄 表 4-3- 2-1：反向晶球包覆蚵殼粉浸泡磷酸鹽水溶液的試劑顏色變化

樣本/時間	對照組 0g 蚵殼粉	實驗組 2g 蚵殼粉	實驗組 4g 蚵殼粉
10mins			



2.數據 -1 表 4-3-2-2：反向晶球浸泡磷酸鹽水溶液的濃度對照標準紙&檢量線的數據

時間 (min)	2g 晶球類型的磷酸鹽濃度(ppm)				4g 晶球類型的磷酸鹽濃度(ppm)			
	肉眼辨識試劑的標準紙	試劑的標準紙 量化	用自製的檢量線估測	誤差值 (ppm)	肉眼辨識試劑的標準紙	試劑的標準紙 量化	用自製的檢量線估 值	誤差值 (ppm)
0	5	5	5	0	5	5	5	0
10	3	3	2.46	0.54	≈3.00	3	2	1
20	3	3	2.41	0.59	2.50<值	2.75	1.22	1.53
30	≈3.00	3	2.2	0.8	2.50<值	2.75	1.12	1.63
40	2.50<值<3.00	2.75	1.62	1.13	2.50<值	2.75	1.14	1.61
50	2.50<值<3.00	2.75	1.53	1.22	≈2.50	2.5	0.96	1.54

2.數據 -2 表 4-3-2-3：反向晶球浸泡磷酸鹽水溶液的試劑顏色 RGB 比色數據

	0min				10min				20min				30min				40min				50min			
蚵殼粉	R	G	B	B 比色率	R	G	B	B 比色率	R	G	B	B 比色率	R	G	B	B 比色率	R	G	B	B 比色率	R	G	B	B 比色率
0g	3	16	54	0.739	3	16	54	0.739	3	16	54	0.739	3	16	54	0.739	3	16	54	0.739	3	16	54	0.739
2g	3	16	54	0.739	63	85	120	0.448	61	81	114	0.445	81	107	144	0.434	89	100	132	0.411	66	78	98	0.405
4g	3	16	54	0.739	89	117	151	0.423	74	88	105	0.3933	129	150	176	0.387	81	95	111	0.388	145	173	198	0.383

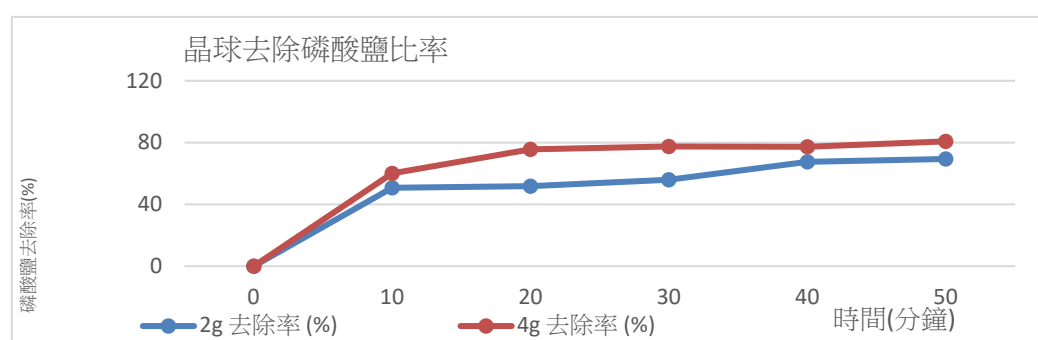


圖 4-3-2-1 晶球去除磷酸鹽比率

3.結果: (1) 從海藻酸鈣膠膜包覆不同克數蚵殼粉去除磷酸鹽之成效中，由試劑檢測可以發現，在 50 分鐘以內，浸泡的磷酸鹽水溶液顏色，由深到淺，分別是：未添加蚵殼粉的反向晶球>添加 2 克蚵殼粉的反向晶球>添加 4 克蚵殼粉的反向晶球。浸泡的磷酸鹽水溶液經顏色變淡的程度較明顯，推論磷酸鹽進入晶球後，能夠被蚵殼粉吸附或降解。說明包覆 4 克蚵殼粉的反向晶球降解磷酸鹽類的能力較好。(2) 我們也發現包覆 4 克蚵殼粉反向晶球在前 10 分鐘已與對照組發生明顯的顏色差異，到了 30 分鐘時，已到達 1.5-2ppm 的顏色，後面就沒有明顯的顏色改變了，表示可能已達限量或是平衡。(3)從比色率檢量線換算磷酸鹽濃度也發現，4 克晶球整體去除率明顯高於 2 克，在 50 分鐘時達到 80.8%，2 克晶球去除率逐步上升，但相較略慢，在 50 分鐘時為 69.4%，兩者在前 10 分鐘就去除超過一半磷酸鹽，顯示反應初期效果顯著，後期趨於緩和。(4) 觀察使用市售磷酸鹽試劑比色紙與自製 RGB 比色檢量線，進行濃度判讀兩者有差異，兩者間濃度差距約為 $\pm 0.5 \sim \pm 1.5$ ppm。

伍、討論

一、**晶球結構與磷酸鹽反應的現象分析**：在研究一發現：包覆蚵殼粉的海藻酸鈣膠膜，是較高交聯度的膠膜，呼應了在文獻二中指出，膠膜與鈣離子結合，會形成三維網狀結構，分子間聯結性更強，結構穩定性。在研究二中，我們實驗發現海藻酸鈣膠膜具有離子交換能力，水中 pH 有逐漸提高；在磷酸鹽環境，含蚵殼粉的膠膜產生二氧化碳氣泡，顯示碳酸鈣參與酸鹼反應，並有助於磷酸鹽的去除，與文獻七中提到的牡蠣殼具多孔性及吸附性一致。儘管化學反應後，膠膜內部產生了一些小孔，但並未造成明顯的結構破壞，呼應文獻四中提到，即使在 pH 值為 3 的環境中，膠膜能保持完整的形狀及厚度，具有良好的物理穩定性相符。

二、**Ca²⁺濃度變化與磷酸鹽反應關係分析**：Ca²⁺濃度的時間變化，可進一步推論溶液中 PO₄³⁻ 是否已消耗殆盡。從圖 5-2-1 可看出，Ca²⁺濃度隨時間呈現「先下降、後回升」的趨勢。初期濃度偏低，推測 Ca²⁺與磷酸根（PO₄³⁻）迅速結合生成沉澱，導致可滴定的 Ca²⁺量減少；但隨時間延長，當 PO₄³⁻反應完後，Ca²⁺釋出後不再沉澱，濃度因而上升。根據 EDTA 滴定得出的 Ca²⁺濃度變化，可推算磷酸根（PO₄³⁻）的去除量。以 12 小時與 1 小時的 Ca²⁺差值為 0.4 mg/L 為例，換算為 0.010 mmol/L，再依沉澱反應比例（3Ca²⁺ : 2PO₄³⁻），推估約去除了 0.007 mmol/L 的磷酸根。完整計算步驟如圖 5-2-2 所示。

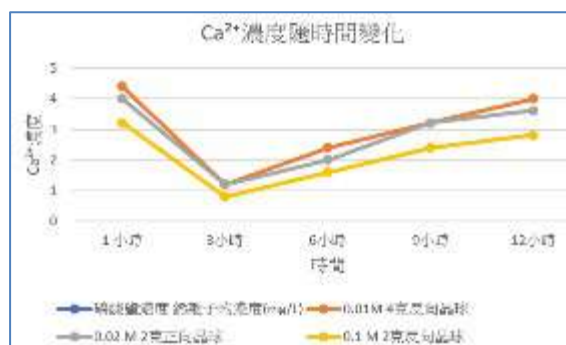


圖 5-2-1

磷酸鹽濃度(M)	晶球類型	1小時Ca ²⁺ 濃度(mg/L)	12小時Ca ²⁺ 濃度(mg/L)	Ca ²⁺ 濃度減少量(mg/L)	Ca ²⁺ 減少量(mmol/L)	依比例算磷酸根離子去除量(mmol/L)
0.01	4克反向	4.41	4.01	0.4	0.4/40=0.01	0.010*2/3=0.0067
0.02	2克正向	4.01	3.61	0.4	0.4/40=0.01	0.010*2/3=0.0067
0.1	2克反向	3.21	2.81	0.4	0.4/40=0.01	0.010*2/3=0.0067

圖 5-2-2

三、**Ca²⁺快速釋放與 pH 不穩定之矛盾現象探討**：（一）在實驗 2-4 中，我們觀察到正向晶球（2 克與 4 克）雖釋放 Ca²⁺快速，pH 卻未穩定上升，尤其 2 克正向晶球電導度波動明顯。理論上 CaCO₃與 H⁺反應應提升 pH，但由於正向晶球內 CaCO₃分散、暴露面積大，反應雖快卻不持久，Ca²⁺短時間內大量釋出後迅速耗盡，不再有中和酸的能力，使 pH 回落，此可能涉及磷酸緩衝系統再平衡： $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ ，當 Ca²⁺將 HPO₄²⁻沉澱後，平衡會向右移動，釋出 H⁺→ 進一步讓 pH 降低（pH 回落）。此外，正向晶球

外層缺乏包覆(如圖 5-1 左)，碳酸鈣易與溶液直接反應，形成的沉澱不穩定，可能留下未中和的酸性磷酸根，導致 pH 不穩定。相較之下，反向晶球具較厚膠膜外層(如圖 5-1 右)， Ca^{2+} 釋放較慢但可持續，表現出穩定的緩釋行為。(二) 另一方面，2 克反向晶球電導度波動仍大於 4 克，顯示在低劑量下離子濃度變化更敏感。膠膜厚度與 CaCO_3 總量共同影響釋放速率與穩定性。本研究，4 克反向晶球於持續反應與穩定性上表現最佳，未來可進一步測試不同膠膜結構以優化條件。

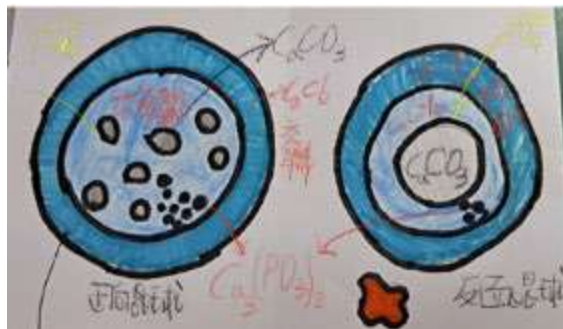


圖 5-3-1 作者自繪正、反向晶球吸附磷酸鹽情形

四、**探討蚵殼中所含碳酸鈣純度比較分析**：(一)在實驗 2-2 中根據產生的 CO_2 量換算出 CaCO_3 的實際參與量，進而估算蚵殼粉參與反應的實際量，可推測純度。作為後續吸附與緩釋材料的參考，依據本實驗以下反應式為依據：

$3 \text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 2\text{K}^+(\text{aq}) + 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，說明：每消耗 1 mol CaCO_3 會產生 1 mol CO_2 。以下為不同磷酸鹽濃度條件下的實驗比較結果：

磷酸鹽濃度 (M)	CO_2 產生量 (mL)	CaCO_3 消耗量 (g)	蚵殼粉重 (g)	推算 CaCO_3 純度 (%)
0.01	25	0.1062	0.5	21.24
0.02	50	0.2120	0.5	42.40
0.1	105	0.4460	0.5	89.20
0.1	210	0.8920	1.0	89.20

從數據中可以看出，0.01M 及 0.02M 是因為磷酸鹽為限量試劑，所產生的二氧化碳量並不是最大量，蚵殼粉反應不完全所導致；當磷酸鹽濃度提高至 0.1 M 時，推算出來的 CaCO_3 純度趨於穩定（約 89.2%），表示此濃度下已能較完整地釋放出蚵殼粉中可反應的碳酸鈣。(二) 另以實驗 2-1 中對蚵殼粉進行高溫煅燒後的質量變化，推算 CaCO_3 純度，估算值為 81.8%。與前述 CO_2 氣體分析法高濃度(0.1M)所得純度 89.2% 較低。探討煅燒法可能低估的原因：1. 煅燒不完全，如果溫度不夠高或加熱時間不夠，部分 CaCO_3 沒有分解→減少 CO_2 釋放→計算出來的 CaCO_3 含量偏低。2. CaO 吸水或吸 CO_2 回反應：1. 冷卻過程中 CaO 容易吸收空氣中的水氣(生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 CO_2 (生成 CaCO_3)，導致殘渣質量上升→錯估原始 CaCO_3 含量。這說明無論是透過氣體分析或煅燒質量損失法，在高濃度或高溫條件下測得的 CaCO_3 純度皆落在 82% – 89% 之間，顯示蚵殼粉本身碳酸鈣含量穩定，具備作為反應材料的潛力。

五、**比色率與磷酸鹽濃度的對應關係**：（一）在實驗 2-3 中，我們以 RGB 比色法分析磷酸鹽濃度。因未使用分光光度計，我們改以小畫家擷取顏色 RGB 值，建立簡易檢量線。結果顯示，低濃度區間 R^2 為 0.98，高濃度區間為 0.99，具良好線性。此方法可估算反應後溶液中的剩餘磷酸鹽濃度，進而計算去除率，比色率下降代表去除效果越佳。（二）在實驗 3-2 中，將自製 RGB 比色檢量線與市售磷酸鹽比色紙比較，發現前 20 分鐘兩者差距小（ ± 0.5 ppm），但 30 分鐘後差距增大至 ± 1.5 ppm，推測比色紙受限於肉眼辨色與光源干擾，導致在低濃度時高估；反觀 RGB 檢量線為連續數值反映，更具解析度，適合追蹤濃度變化。（三）在實驗 3-1 中，我們預期晶球內顯色應接近 5 ppm 深藍色，實際卻偏淡，約為 2.5 ppm。推測因晶球內含純水，造成磷酸鹽進入後被稀釋，導致顯色偏低。計算去除率時，應以比色法推回之濃度為準，以排除稀釋效應干擾。

陸、結論

一、研究結論

- （一）**晶球結構明顯影響釋鈣行為與反應速率**：反向晶球具有外層交聯膠膜，可穩定釋放 Ca^{2+} 並緩衝 pH 變化，展現出緩釋與穩定特性；而正向晶球反應初期迅速但後期效能下降，變化較劇烈。
- （二）**4 克反向晶球去除磷酸鹽效率最佳**：於 100 ppm 磷酸鹽溶液中，4 克反向晶球在 50 分鐘內的去除率高達 80.8%，明顯優於正向與低劑量組別。
- （三）**藉 Ca^{2+} 濃度變化推估磷酸鹽去除情形**：在高濃度磷酸鹽條件下，EDTA 滴定所需體積減少，顯示磷酸鈣沉澱生成會降低 Ca^{2+} 的活性，進而影響測值。實驗亦觀察到反應後期 Ca^{2+} 濃度持續上升，顯示晶球具緩慢釋放特性。根據 1 至 12 小時的測值推估，晶球仍可額外去除約 0.007 mmol/L 的磷酸根，展現長效去除能力。 Ca^{2+} 濃度的時間趨勢是評估磷酸鹽是否已充分反應的間接指標，亦可應用於現場水質監測。
- （四）**結合市售與自製檢測法分析磷酸鹽變化**：我們以市售 TBS 磷酸鹽試劑判斷磷酸鹽是否穿透晶球，觀察內部顯色變化，證實其可進入膠膜反應區，但因僅為目視比色，無法定量。我們另以標準磷酸鹽溶液建立 RGB 比色分段檢量線，並自製 Arduino 微型電導度計，即時監測反應過程中離子變化，與比色法及 EDTA 滴定結果一致，能同步判讀磷酸鹽去除率與 Ca^{2+} 釋放行為，提升數據準確性與穩定性。
- （五）**膠膜系統兼具物理與化學去磷機制**：磷酸鹽可穿透膠膜與 CaCO_3 反應產生 CO_2 並

生成磷酸鈣沉澱，過程同時伴隨離子擴散與酸鹼中和反應，顯示膠膜具雙重機制。

(六) **蚵殼粉 CaCO_3 純度高且穩定**：我們透過煅燒法推算蚵殼粉中 CaCO_3 含量為 81.8%，並以產生的 CO_2 氣體體積反推計算，結果相近，顯示兩種方法所得純度一致，材料品質穩定，具實驗可用性與可信度。

(七) **兼具環保與教育價值**：本研究將廢棄蚵殼粉有效再利用，並結合自製分析裝置與簡易比色檢測法，具實際推廣與應用延伸潛力。

二、未來展望

(一) 包覆蚵殼粉膠膜去除磷酸鹽效率佳，使用在酸性環境，需要在測試不同環境條件（如 pH 值、溫度等）對膠膜穩定性的影響。確保其在不同水質條件下的有效性，以提升膠膜的強度與吸附能力。

(二) 本研究已建立自製磷酸鹽檢量線，透過 RGB 比色分析與電腦軟體推估濃度，雖可取代儀器，但仍受光源與人工誤差影響。未來建議搭配標準光源或簡易影像分析工具，提高判讀準確度，並發展成更普及的水質快篩方法。

柒、參考文獻資料

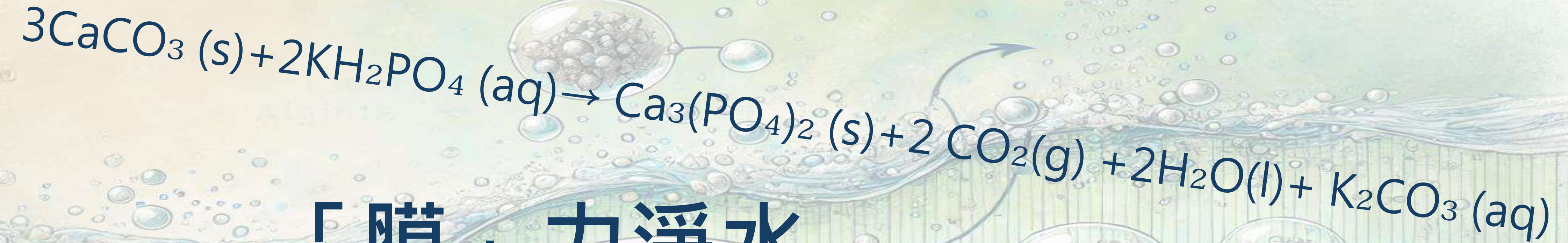
- 一、康軒國小六下及五下自然課本。2019。康軒編輯部。康軒出版社。
- 二、Sophia. (2019, 8 月 9 日). 令人驚奇的分子料理是這樣來的：食品科學中的晶球技術（上）。*泛科學*。取。
- 三、不「球」「滲」「解」—探討膠球膜對不同離子的滲透性及應用。中華民國第五十七屆中小學科學展覽優勝作品專輯〔國中組〕。P12~P15。
- 四、鈣多晶球。中華民國第五十八屆中小學科學展覽優勝作品專輯〔國小組〕。P9~10。
- 五、陳建國, 劉偉, & 趙敏. (2017). 水處理過程中鈣離子濃度的 EDTA 滴定測定及磷酸鈣沉澱的影響. *環境科學與技術*, 50(3), 123-128.
- 六、行政院環境保護署 (2018)。水中磷檢測方法-分立式分析系統比色法。
- 七、林巧雯 (2011)。利用牡蠣殼粉等溫吸附磷之研究。《*農業工程學報*》，57(3)，32-43。
- 八、黎文發. (2022). 複合茭白筍殼與牡蠣殼製備新型氧化鈣生物炭以回收水中磷提升農業永續性 (碩士論文, 國立暨南國際大學)。臺灣博碩士論文知識加值系統。

註:本研究報告中所有照片、圖片、圖表皆由作者拍攝、繪製

【評語】 080203

1. 本研究將廢棄蚵殼粉結合海藻酸鈣膠膜技術應用於磷酸鹽去除，主題明確且具環保意義。與鄉土資源（蚵殼）及國小自然課程（水溶液、環境議題）連結度高，符合教學應用需求。研究問題可藉由實驗驗證，具科學性。
2. 創新結合正向與反向晶球化技術，自製電導度計及 RGB 比色檢量線，展現方法之創新性。將農業廢棄物轉化為水質淨化材料，對環境保護具實際應用潛力。研究成果可推廣至水質監測領域。
3. 實驗設計系統完整，包含對照組設置、變因控制（膠膜厚度、蚵殼粉重量、時間）。運用多種檢測方法（EDTA 滴定、電導度測量）進行交叉驗證，數據收集嚴謹。統計分析採用檢量線迴歸，結果具再現性。結論與數據支持度高，科學論證邏輯清晰。
4. 研究結合環保議題與創新技術，方法嚴謹且具實用價值。

作品海報



「膜」力淨水---

探討包蚶殼粉的晶球化膠膜在清除磷酸鹽的研究

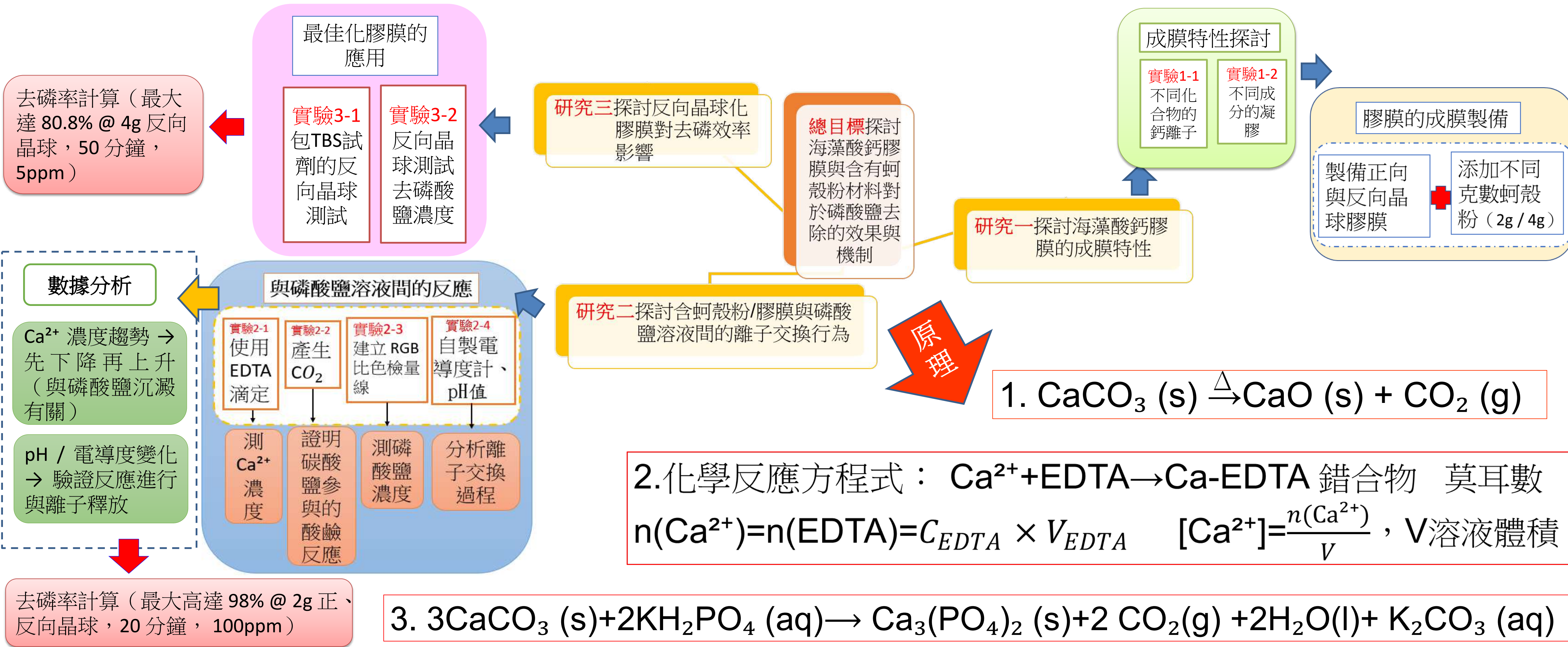
摘要

本研究探討含蚵殼粉海藻酸鈣晶球對水中磷酸鹽的去除效果，設計正反向晶球並調整蚵殼粉用量。透過RGB比色與自製電導度計監測，反向晶球在(4克@5ppm)50分鐘內去磷率達80.8%、(2克@100ppm)30分鐘高達98%。Ca²⁺濃度變化顯示其與磷酸根反應形成沉澱，後期仍具釋放與吸附潛力。蚵殼粉CaCO₃純度約81.8%，具化學沉澱與物理擴散雙重機制，具環保與教學應用價值。

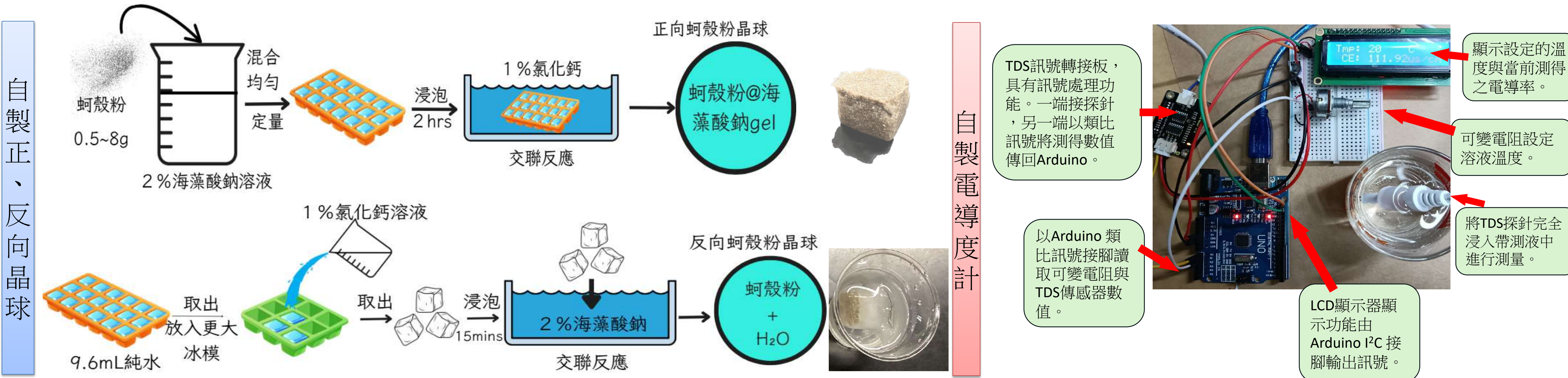
壹、研究動機

在科學週活動中，我們觀察到海藻酸鈉與氯化鈣反應形成晶球，引發對其應用的興趣。查詢後發現，晶球膠膜具包覆與離子交換功能，因此我們嘗試將蚵殼粉（含碳酸鈣）包覆其中，應用於去除水中造成優養化的磷酸鹽。實驗中，我們使用自製RGB比色檢量線與Arduino電導度計，即時追蹤反應中離子變化，並與EDTA滴定結果比對。結果顯示晶球具有水質淨化潛力，並與六下課程〈生物與環境〉密切相關。

貳、研究架構、研究目的與研究原理



參、自製研究器材



肆、研究過程、結果與討論

研究一：探討海藻酸鈣膠膜的成膜特性

實驗1-1：探討海藻酸鈉浸泡不同化合物的鈣離子對成膜的影響

結果	交聯蚵殼溶液	交聯氯化鈣溶液	交聯乳酸鈣溶液
正向晶球化			
反向晶球化			
觀察現象	有沉澱物，可能是蚵殼粉未混合均勻所留下的沉澱。	表面光滑，內容物凝結，成實心狀態。	表面有孔洞，內容物黏稠，有結塊。

小結：蚵殼粉難溶且乳酸鈣膠膜易產生孔洞，後續實驗改用溶解度高、離子分散均勻的氯化鈣水溶液進行交聯。

實驗1-2：探討不同成份的凝膠取代海藻酸鈉對成膜的影響

觀察記錄	愛玉溶液	鹿角菜膠溶液	對照組：海藻酸鈉溶液
正向晶球化	 無法成形，黏滯狀。	 無法成形，液體狀。	 形成明顯球狀外殼，結構穩定。表面光滑、具彈性，觸感緊實。
反向晶球化	 愛玉已凝結成凍狀，與冰塊分離，無法凝結成晶球。	 鹿角菜膠無包覆性，無法凝結成晶球。	 隨著冰塊融化，形成凝膠殼，外層逐步硬化，表面光滑。

小結：由於無法與鈣離子有效交聯，愛玉膠與鹿角菜膠不適合作為海藻酸鈉的替代品進行晶球化反應。

研究二：探討含蚵殼粉海藻酸鈣膠膜與磷酸鹽溶液間的離子交換與反應行為

實驗2-1：煅燒法分析蚵殼粉中碳酸鈣純度

- 步驟**
- 稱量蚵殼粉 → 記錄初始質量 m₁
 - 高溫加熱 → 850 - 900°C 加熱 30 分鐘，翻動樣品
 - 冷卻後再稱重 → 記錄加熱後質量 m₂
 - 計算質量損失 → $\Delta m = m_1 - m_2$
 - 推算 CaCO₃ 含量 → $\text{CaCO}_3 \text{ 質量} = (\Delta m \div 44) \times 100$
 $\text{CaCO}_3 \text{ 含量} (\%) = (\text{CaCO}_3 \text{ 質量} \div m_1) \times 100\%$

項目	A	B	C
燃燒前蚵殼粉重量 w ₁ (g)	5.00	3.00	1.00
燃燒後重量 w ₂ (g)	3.20	1.92	0.64
蚵殼粉中 CaCO ₃ 含量 %	81.8	81.8	81.8



矽酸蓋板桌面上放鐵盤，進行實驗。在通風處避免瓦斯積聚，要有安全防護及大人陪同。

小結：蚵殼粉中含碳酸鈣純度平均值81.8%，顯示取樣具代表性，屬於高含量天然碳酸鈣材料。

實驗2-1-1：觀察含蚵殼粉膠膜在磷酸鹽溶液中釋放Ca²⁺濃度的變化

驅動機制

操縱變因

晶球類型 (正向 / 反向)
蚵殼粉 (有 / 無)
磷酸鹽 (有 / 無)

觀察

是否有 Ca²⁺
釋放

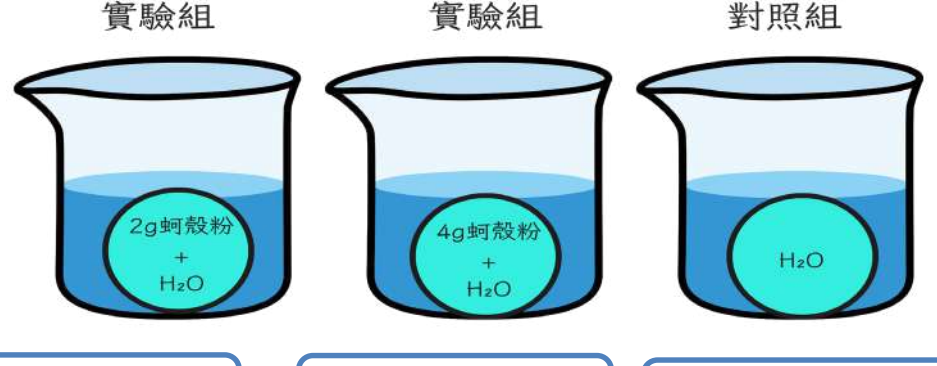
數據

正向晶球	蚵殼粉	磷酸鹽	結果	反向晶球	蚵殼粉	磷酸鹽	結果
1-1	無	無	無 Ca ²⁺	2-1	無	無	無 Ca ²⁺
1-2	有	無	無 Ca ²⁺	2-2	有	無	無 Ca ²⁺
1-3	無	有	無 Ca ²⁺	2-3	無	有	無 Ca ²⁺
1-4	有	有	有 Ca ²⁺	2-4	有	有	有 Ca ²⁺

推論：Ca²⁺的釋放並非單純物理溶解，而須依賴磷酸鹽中酸性陰離子（如H₂PO₄⁻、H⁺）與CaCO₃發生離子交換反應。酸為離子交換反應的驅動。

實驗3-2：探討含有不同重量蚵殼粉反向晶球去除磷酸鹽的效果

步驟

1.準備晶球與溶液：
實驗組實驗組對照組

5ppm KH_2PO_4
100mL

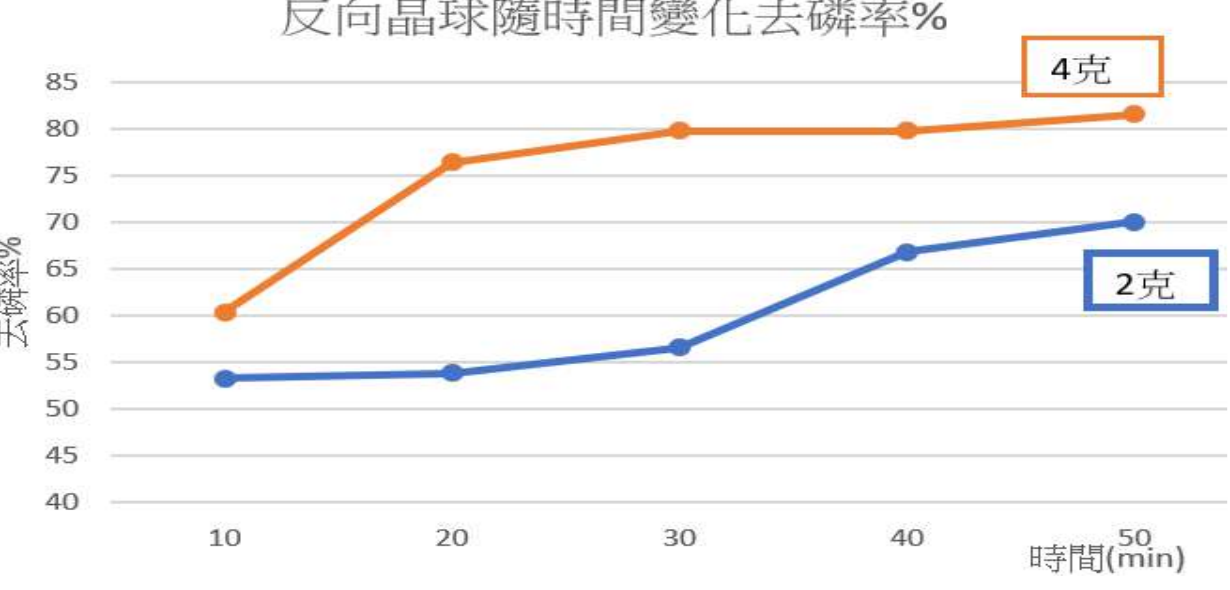
2.定時取樣比色：每10分鐘取部分溶液樣本，加入TBS磷酸鹽試劑，觀察顏色變化。

3.比色與濃度判讀：拍照後用小畫家讀取RGB數值，對照自製檢量線換算磷酸鹽濃度。

4.計算去磷率：初始與各時間點的濃度，計算磷酸鹽的去除率。

數據


B比色率 73.97%
30 mins


反向晶球隨時間變化去磷率%
4克
2克

晶球	2g 反向晶球浸泡濃度5(ppm)磷酸鹽				4g 反向晶球浸泡濃度5(ppm)磷酸鹽			
時間 (min)	B 比色率 %	試劑比色紙對照濃度	自製檢量線換算濃度	檢量線換算去磷率 %	B 比色率 %	試劑比色紙對照濃度	自製檢量線換算濃度	檢量線換算去磷率 %
10	44.78	3.00	2.34	53.27	42.30	3.00	1.98	60.40
20	44.53	3.00	2.31	53.86	39.33	2.75	1.18	76.40
30	43.37	3.00	2.17	56.58	38.68	2.75	1.01	79.80
40	41.12	2.75	1.66	66.80	38.68	2.75	1.01	79.80
50	40.50	2.75	1.50	70.00	38.37	2.50	0.92	81.60

討論與小結：

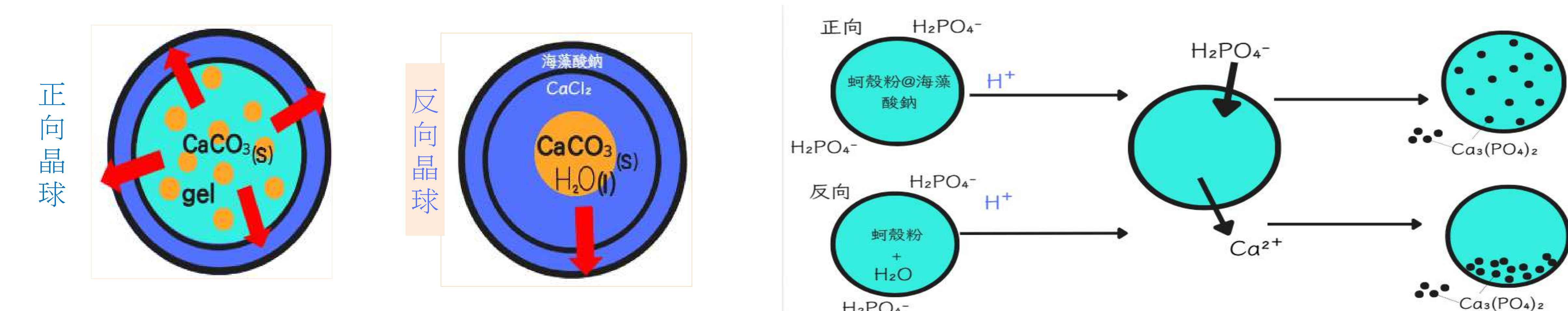
1. 初期（10 – 20 分鐘）：4克組去磷率迅速上升（從 60.40% 到 76.40%），顯示釋放出較大量 Ca^{2+} 並快速與磷酸根形成沉澱。
中期（20 – 30 分鐘）：4克組已接近飽和去除率（79.80%），增幅趨緩。
後期（30 – 50 分鐘）：4 克組去磷率維持於約 82%，反應出已達穩定狀態。

2. 比色分析與磷酸鹽濃度判讀：使用RGB比色法建立檢量線，可準確追蹤磷酸鹽濃度變化；避免肉眼判色誤差，特別適用於**低濃度區間**；市售磷酸鹽比色紙容易高估， RGB檢量線為連續數值反應，更具解析度，適合追蹤濃度變化。

伍、結論

一、正向及反向蚵殼粉晶球結構

晶球類型	CaCO ₃ 分布	離子釋放特性	反應機制	製程難易
正向晶球	均勻分散	釋放多點、多方向，且還會在內部生成沉澱，減緩擴散	濃度分布平均，無明顯擴散動力，反應速率較慢	結構簡單、製程穩定
反向晶球	集中核心	由中心向外擴散，擴散集中、濃度梯度高	初期變化明顯，沉澱速率快，但持久性較低，易於晶球外部反應區沉澱析出，減少堵塞	膠膜外層較厚，製作過程相對複雜
海藻酸鈣膠膜(共同外殼)	交聯固定於膠膜網狀結構中	具備微孔與離子交換特性，有助於 Ca^{2+} 穩定釋放	延長反應時間，提升磷酸鹽去除效率	提供穩定外殼結構，提升反應穩定性



二、檢驗設計	三、去除磷酸鹽效果	四、綠色化學
(一)肉眼判讀容易產生誤差 原僅以TBS試劑比色紙來確認磷酸鹽濃度，後來改以自製RGB檢量線(0-2ppm時 $R^2=0.982$，2-5ppm時更達 $R^2=0.990$)，與電導度計即時追蹤反應，結果與滴定一致，提升數據準確性。 (二)Ca^{2+}變化可推估磷酸鹽去除情形 透過EDTA滴定，Ca^{2+}初期下降、後期上升，顯示沉澱反應與緩慢釋放並存。12小時內推估可額外去除約 $0.007\text{mmol}/25\text{mL } PO_4^{3-}$，具長效性與現場監測潛力。	(一)膠膜具雙重去磷機制 磷酸鹽穿透膠膜後與$CaCO_3$反應，同時Ca^{2+}進行離子梯度與酸鹼中和，展現物理與化學雙重去除磷酸鹽的能力。 (二)蚵殼粉晶球結構影響反應特性 30分鐘內，正向晶球採用較緩慢的釋放機制，反應時間較長，適合用於需要持續作用的情境。反向晶球在離子釋放上效率極高，去除效果迅速且具體，因外層膠膜可穩定釋放Ca^{2+}與緩衝pH，具緩釋與穩定特性。 (三)4克反向晶球去除效率最佳 在5 ppm磷酸鹽溶液中，4克反向晶球50分鐘內去磷率達82%，顯著優於正向與低劑量2克組。在100 ppm30分鐘內，2克反向晶球去磷率達98.37%以上。	(一)蚵殼粉純度高，品質穩定 $CaCO_3$純度經煅燒及排水集氣法約佔82%及89%，證明其能較完整地釋放出蚵殼粉中可反應的碳酸鈣。有效成分多、可用性高。 (二)兼具環保與教育價值 本研究再利用廢棄蚵殼，克服整塊蚵殼表面積小、雜質多、反應效率低等缺點。將其研磨成粉並結合海藻酸鈣膠膜，不僅提升與磷酸鹽的接觸與反應效率，也避免粉塵污染，使其成為穩定、可控、具推廣潛力的去除材料。

陸、未來發展

- 一、膠膜應用不同環境仍需驗證：膠膜具良好去磷效果，未來應進一步測試不同pH與溫度條件下的穩定性與效能，強化其在多樣水質環境中的適用性。
- 二、自製檢測方法可再優化： RGB比色結合電腦分析雖可用，但易受光線影響。未來可加入固定光源或影像工具，提升準確度並簡化操作。

柒、參考文獻

(一)康軒編輯部（2019）。康軒國小六下及五下自然課本。臺北市：康軒出版社。

(二)Sophia（2019年8月9日）。令人驚奇的分子料理是這樣來的：食品科學中的晶球技術（上）。[線上資料]。取自泛科學網站。

(三)不「球」「滲」「解」—探討膠球膜對不同離子的滲透性及應用。中華民國第五十七屆中小學科學展覽優勝作品專輯（國中組），12 – 15。

(四)鈣多晶球。中華民國第五十八屆中小學科學展覽優勝作品專輯（國小組），9 – 10。

(五)陳建國、劉偉與趙敏（2017）。水處理過程中鈣離子濃度的 EDTA 滴定測定及磷酸鈣沉澱的影響。環境科學與技術，50(3)，123 – 128。

(六)行政院環境保護署（2018）。水中磷檢測方法一分立式分析系統比色法。行政院環保署。

(七)林巧雯（2011）。利用牡蠣殼粉等溫吸附磷之研究。農業工程學報，57(3)，32 – 43。

(八)黎文發（2022）。複合茭白筍殼與牡蠣殼製備新型氧化鈣生物炭以回收水中磷提升農業永續性（碩士論文）。國立暨南國際大學。

本研究報告
中的照片、
圖片及圖表
皆由作者拍
攝及繪製