

中華民國第 53 屆中小學科學展覽會

作品說明書

科 別：化學科

組 別：國中組

作品名稱：蝦米吸金^Ⅰ—幾丁聚醣顆粒對金屬離子吸附之探討

關 鍵 詞：幾丁質、幾丁聚醣、去乙酰化

指導老師：黃立宇

摘要

本實驗先從蝦殼中萃取幾丁質，對 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 進行吸附，發現效果和實驗室的藥品級幾丁質並無明顯差異，接下來的實驗都以蝦殼中所萃取的幾丁質進行，由於表面帶電的影響，在 pH 值接近中性時對 Cu^{2+} 及 Cr^{3+} 有最好的吸附效果，溫度越高，吸附的速率越差，因此在常溫的吸附效果最佳，因為電荷密度的影響，對 Cr^{3+} 較 Cu^{2+} 好，幾丁質經過去乙醯化反應後的幾丁聚醣可溶於弱酸中，再由鍵結反應和包覆過鐵粉的二氧化矽產生共價鍵結，形成幾丁聚醣顆粒，在 pH=值 6 至 7 時，幾丁聚醣顆粒對 Cu^{2+} 及 Cr^{3+} 有最好的吸附效果，溫度越高，吸附的速率越差，在特定的情況下，幾乎可以將溶液中 Cr^{3+} 完全移除，因為幾丁聚醣顆粒表面具有胺基 ($-\text{NH}_2$)，且附著於奈米大小的鐵粉上，顆粒變小反應面積增加，故吸附的效果及速率較幾丁質明顯提升。

壹、研究動機

近年來新聞中常出現重金屬污染事件，課本上也有提過 75 年高雄二仁溪沿岸的綠牡蠣事件曾喧騰一時，重金屬已侵入我們的生活。隨著環保意識的高漲，很多人開始重視工廠廢水問題。先前已經有很多人嘗試過如何以甲殼素處理廢水，但我們還是想試試看以相同的原理加以改進，再對工業廢水進行處理。

貳、研究目的

- 一、從蝦殼中萃取出幾丁質，並了解上面所具有的官能基。
- 二、幾丁質經過去乙醯化產生幾丁聚醣，和氧化鐵粉接合，製成幾丁聚醣顆粒。
- 三、了解蝦殼萃取出幾丁質對金屬離子吸附的狀況。
- 四、了解幾丁聚醣顆粒對金屬離子的吸附能力。

參、研究原理及方法

一、銅離子

銅離子是實驗室中常見的重金屬離子，經常會出現於實驗室中或工廠的廢水中，很難以一般的理化方式加以去除，最常見的處理方式是利用鹼液，使溶液中的銅離子產生氫氧化銅的沉澱，或是利用電解法，使負極產生銅金屬的析出，還有國中常見的活性碳吸附，但沉澱法會產生大量的重金屬污泥，電解法和活性碳吸附則是浪費能源及材料昂貴，不符合環保及經濟價值。

二、銅離子檢測

1、自來水廠火焰式原子吸收光譜儀：將實驗所得銅離子溶液帶至自來水廠，直接吸入火焰式原子吸收光譜儀(俗稱 AA)，測定其中 Cu^{2+} 之濃度。

2、銅氨錯離子檢測：

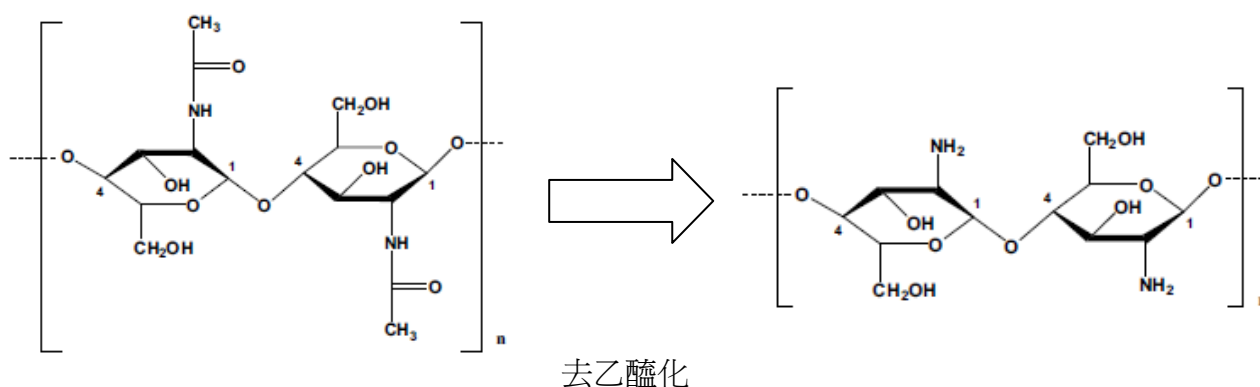
硫酸銅溶液，它的顏色(淡藍色)是來自銅離子。當我們加入濃氨水時，溶液的顏色將從銅離子的淡藍色轉變成深藍紫色的銅氨錯離子，將不同濃度的銅離子溶液加入氨水，以分光光度計測量吸收度並繪製檢量線。

三、幾丁質

幾丁質(chitosan)來自於動物，是由一般蝦、蟹等甲殼類動物的外骨骼(甲殼)，經過去除蛋白質、碳酸鈣及去乙醯基的過程精製而來，屬於一種膳食纖維。

四、幾丁聚醣

幾丁質是以 N-乙醯葡萄糖胺($C_8H_{15}NO_6$)為基本材料構成的巨大分子，將幾丁質在鹼性溶液裡加熱，可以轉化成另一種物質，也就是俗稱為甲殼素的幾丁聚醣($(C_6H_{11}O_4N)_n$)在此過程中，幾丁質分子裡的乙醯基($-CH_3CO$)被移除，只剩下以葡萄糖胺($C_6H_{13}NO_5$)為組成單位所構成的長。



肆、研究設備及器材

(實驗器材)：電子秤、磨粉機、刮杓、量筒、試管、滴管、稱量紙、試管刷、分光光度計、往復恆溫震盪器、pH 計、低溫循環水槽、電動攪拌器、乾燥箱。

(實驗藥品)：蝦殼、藥品級幾丁質()、鹽酸(HCl)、奈米級四氧化三鐵(Fe_3O_4)、氨水(NH_4OH)、氫氧化鈉($NaOH$)、乙醇(C_2H_5OH)、硫酸(H_2SO_4)、硫酸銅($CuSO_4$)、矽酸鈉($NaO \cdot NSiO_2$)、硝酸鉻($Cr(NO_3)_3$)

伍、實驗步驟

根據實驗目的及原理，我們設計以下的實驗

實驗一 自蝦殼中萃取幾丁質

1. 將 100g 的蝦殼洗乾淨、烘乾，置於 100mL 2M 的鹽酸中一天，去掉碳酸鈣(產生二氧化碳)。
2. 取出蝦殼，用蒸餾水沖洗，直到蝦殼變成中性(pH 大約是 7)。
3. 靜置於 100mL 2.5M 的氫氧化鈉一天，去掉蛋白質，放入乾燥箱以 $120^{\circ}C$ 烘乾。
4. 重複步驟二，以磨粉機磨成粉得到幾丁質粉末。
5. 取 0.2g 自製幾丁質，分別加入 200ppm、200mL 的銅離子溶液中，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
6. 取 0.2g 藥品級幾丁質，分別加入 200ppm、200mL 的銅離子溶液中，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
7. 取 0.2g 自製幾丁質，分別加入 200ppm、200mL 的鉻離子溶液中，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。

8. 取 0.2g 藥品級幾丁質，分別加入 200ppm、200mL 的鉻離子溶液中，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。

實驗二 幾丁質對銅離子吸附

1. 將分光光度計波長調整至 600nm，繪製銅離子檢量線。
2. 調製不同 pH 值(3~12) 200ppm 的銅離子溶液 200mL，分別加入 1.0g 幾丁質，經過 24 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
3. 取 0.2g、0.4g、0.6g、0.8g、1.0g 的幾丁質，分別加入 200ppm、200mL 的銅離子溶液中，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
4. 取 1.0g 的幾丁質，分別加入 200ppm、200mL 的銅離子溶液中，放置在溫度分別為 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃、75℃、85℃ 的恆溫槽中，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
5. 取 1.0g 的幾丁質分別加入 40ppm、80ppm、120ppm、160ppm、200ppm 的 200 mL 銅離子溶液中，經過 24 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。

實驗三 幾丁質對鉻離子的吸附

1. 將分光光度計波長調整至 415nm，繪製鉻離子檢量線。
2. 調製不同 pH 值(3~12) 200ppm 的鉻離子溶液 200mL，分別加入 1.0g 幾丁質，經過 24 小時，以分光光度計測量鉻離子濃度。
3. 取 0.2g、0.4g、0.6g、0.8g、1.0g 的幾丁質，分別加入 200ppm、200mL 的鉻離子溶液中，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。
4. 取 1.0g 的幾丁質，分別加入 200ppm、200mL 的鉻離子溶液中，放置在溫度分別為 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃、75℃、85℃ 的恆溫槽中，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。
5. 取 1.0g 的幾丁質分別加入 40ppm、80ppm、120ppm、160ppm、200ppm 的 200mL 鉻離子溶液中，經過 24 小時，以分光光度計測量鉻離子濃度。

實驗四 幾丁質去乙醯化

1. 取 10g 已去蛋白、去碳酸鈣的幾丁質，加入莫耳濃度 8M 的 NaOH 100mL，在攝氏 130 度下加熱 3 小時。
2. 將反應物倒入大燒杯加水使其反應停止。
3. 再反覆過濾以清水清洗，待其 pH 值降至 8 以下。
4. 將已去乙醯化的幾丁聚醣過濾泡入 1M 的醋酸中。

實驗五 製作幾丁聚醣顆粒

1. 在 1080mL 的蒸餾水中，取 20g 的 Fe_3O_4 混合，再加入 1M NaOH 混合液調其至 pH= 9 並加熱。
2. 當加熱至 90℃ 時加入 10% 矽酸鈉水溶液 120mL，攪拌 30 分鐘，再加入 2.5M H_2SO_4 調整至 pH= 6，再攪拌 30 分鐘。
3. 將反應物以酒精與蒸餾水清洗，並放入乾燥箱中以 120℃ 烘乾。
4. 重複步驟 1~3，但將步驟 2 中矽酸鈉水溶液 10% 改至 20%。
5. 測量上述已乾燥的粒子質量。。

6. 將得到的乾燥粒子，泡入實驗四溶有去乙醯化的幾丁聚醣醋酸溶液中，放置 24 小時，製成幾丁聚醣顆粒。
7. 調製不同 pH 值(3~12) 水溶液 200mL，分別加入 1.0g 幾丁聚醣顆粒，經過 24 小時，測量 pH 值變化。

實驗六幾丁聚醣顆粒對銅離子的吸附

1. 調製不同 pH 值(3~12) 200ppm 銅離子溶液 200mL，分別加入 1.0g 幾丁聚醣顆粒，放入震盪器震盪，經過 24 小時，以強力磁鐵將幾丁聚醣顆粒吸附至底部，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
2. 取 0.2g、0.4g、0.6g、0.8g、1.0g 幾丁聚醣顆粒，分別加入 200ppm、200mL 的銅離子溶液中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，以強力磁鐵將幾丁聚醣顆粒吸附至底部，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
3. 取 1.0g 幾丁聚醣顆粒，分別加入 200ppm、200mL 的銅離子溶液中，放置在溫度分別為 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃、75℃、85℃ 恆溫槽中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，以強力磁鐵將幾丁聚醣顆粒吸附至底部，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
4. 取 1.0g 幾丁聚醣顆粒分別加入 40ppm、80ppm、120ppm、160ppm、200ppm 的 200 mL 銅離子溶液中，放入震盪器震盪，經過 24 小時，以強力磁鐵將幾丁聚醣顆粒吸附至底部，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。

實驗七幾丁聚醣顆粒對鉻離子的吸附

1. 調製不同 pH 值(3~12) 200ppm 鉻離子溶液 200mL，分別加入 1.0g 幾丁聚醣顆粒，放入震盪器震盪，經過 24 小時，以強力磁鐵將幾丁聚醣顆粒吸附至底部，以分光光度計測量鉻離子濃度。
2. 取 0.2g、0.4g、0.6g、0.8g、1.0g 幾丁聚醣顆粒，分別加入 200ppm、200mL 的鉻離子溶液中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，以強力磁鐵將幾丁聚醣顆粒吸附至底部，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。
3. 取 1.0g 幾丁聚醣顆粒，分別加入 200ppm、200mL 的鉻離子溶液中，放置在溫度分別為 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃、75℃、85℃ 恆溫槽中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，以強力磁鐵將幾丁聚醣顆粒吸附至底部，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。
4. 取 1.0g 幾丁聚醣顆粒分別加入 40ppm、80ppm、120ppm、160ppm、200ppm 的 200 mL 鉻離子溶液中，放入震盪器震盪，經過 24 小時，以強力磁鐵將幾丁聚醣顆粒吸附至底部，以分光光度計測量鉻離子濃度。

實驗八 幾丁聚醣顆粒表面金屬離子的移除

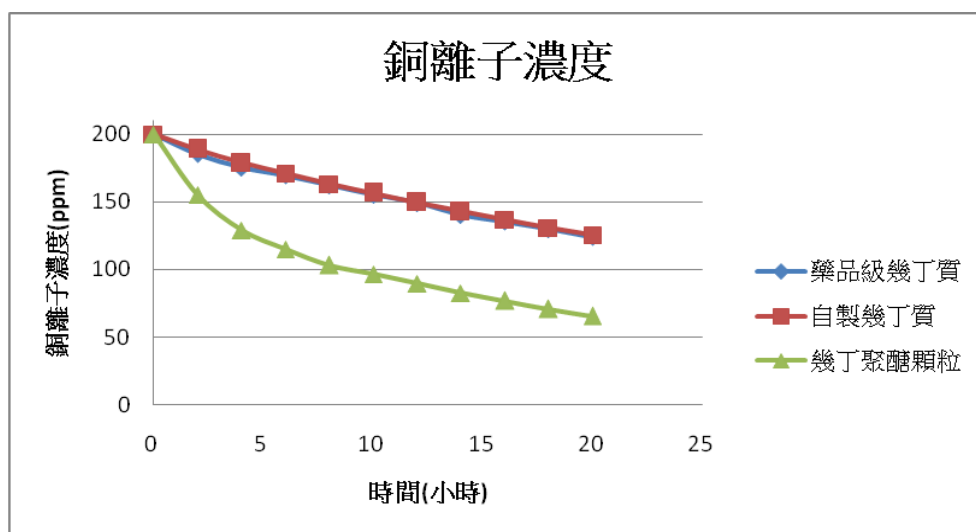
1. 取 1.0g 幾丁聚醣顆粒加入 200ppm、200mL 的 Cu^{2+} 溶液中，震盪 24 小時，以強力磁鐵將幾丁聚醣顆粒吸附至底部。
2. 將步驟 1 中已吸附 Cu^{2+} 的幾丁聚醣顆粒放入乾燥箱，以 120℃ 烘乾。
3. 分別調製不同 pH 值(2~7)的 H_2SO_4 溶液 200mL，分別加入步驟 2 中已烘乾的吸附 Cu^{2+} 的幾丁聚醣顆粒 1g，每隔 24 小時，測量 Cu^{2+} 濃度。

4. 取 1.0g 幾丁聚醣顆粒加入 200ppm、200mL 的 Cr^{3+} 溶液中，震盪 24 小時，以強力磁鐵將幾丁聚醣顆粒吸附至底部。
5. 將步驟 4 中已吸附 Cr^{3+} 的幾丁聚醣顆粒放入乾燥箱，以 120°C 烘乾。
6. 分別調製不同 pH 值(2~7)的 H_2SO_4 溶液 200mL，各加入步驟 4 中已烘乾的吸附 Cr^{3+} 的幾丁聚醣顆粒 1g，每隔 24 小時，測量 Cr^{3+} 濃度。

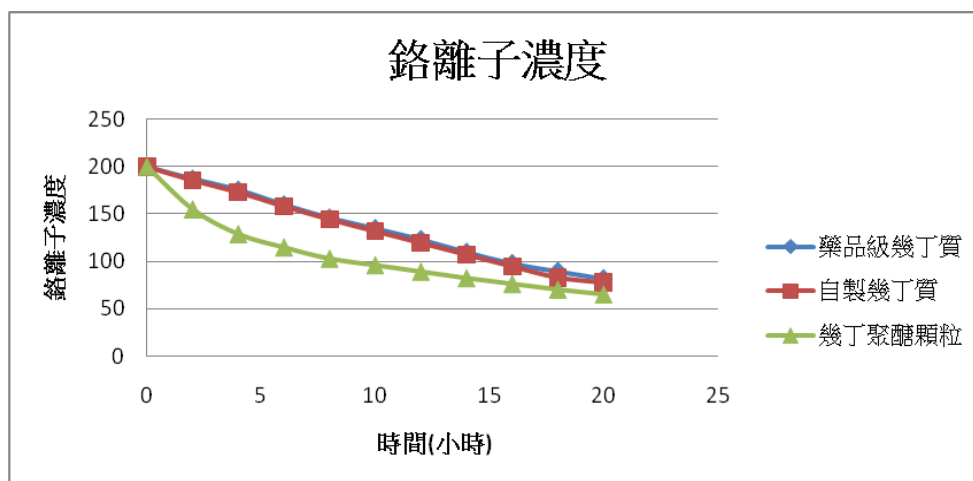
陸、研究結果

實驗一：蝦殼中萃取幾丁質

	
蝦殼以清水洗淨	泡入 HCl 及 NaOH 溶液中
	
放入乾燥箱中烘乾	以磨粉機粉碎



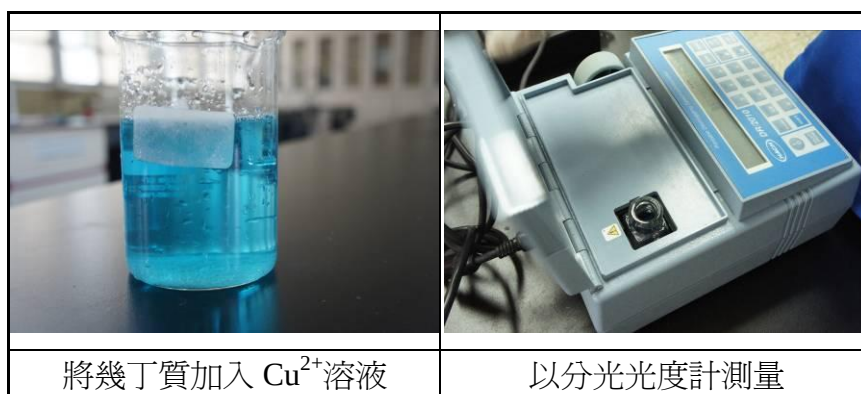
幾丁聚醣顆粒對銅離子的吸附效果及速率較幾丁質為佳



幾丁聚醣顆粒對鉻離子的吸附效果及速率較幾丁質為佳

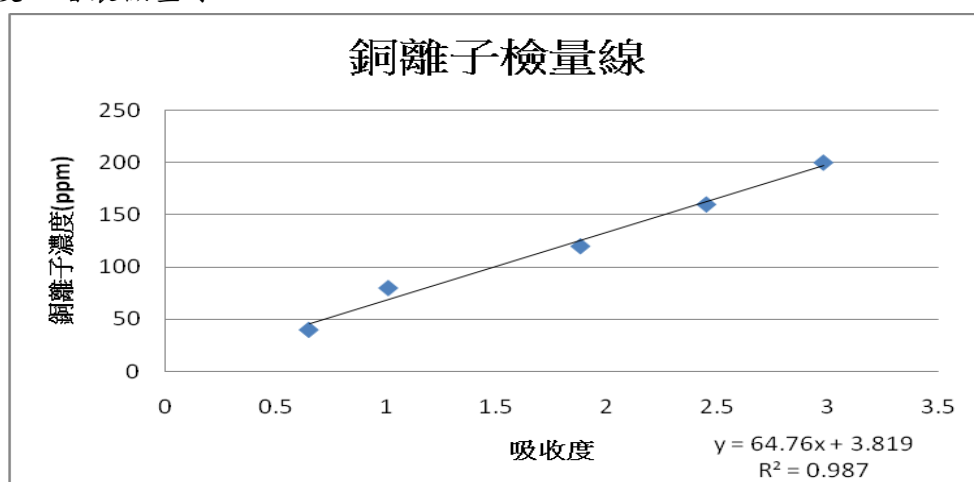
因為我們自行從蝦殼中萃取的幾丁質,和實驗室中藥品級的幾丁質,對 Cu^{2+} 及 Cr^{3+} 吸附效果差異不大,接下來實驗都是利用自行由蝦殼中萃取的幾丁質進行。

實驗二：幾丁質對 Cu^{2+} 的吸附

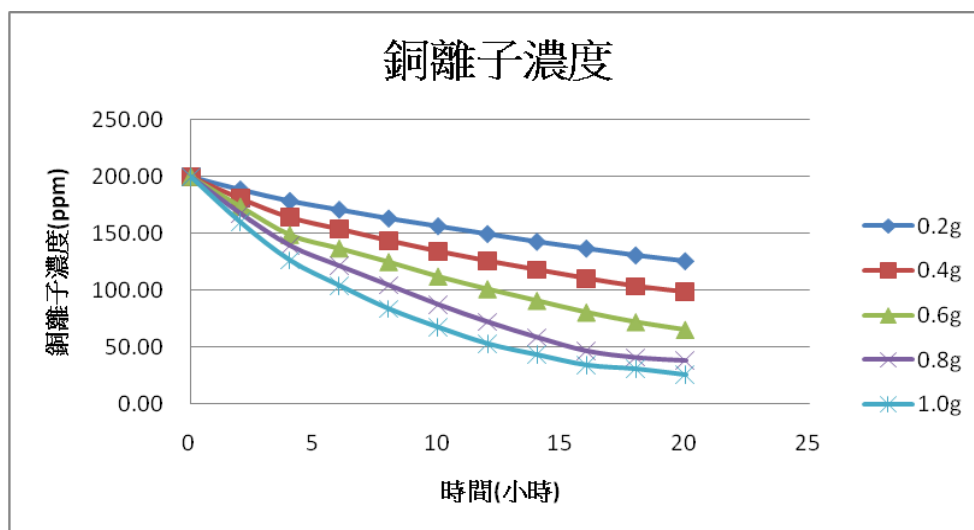


(一)、不同質量幾丁質對 Cu^{2+} 的吸附

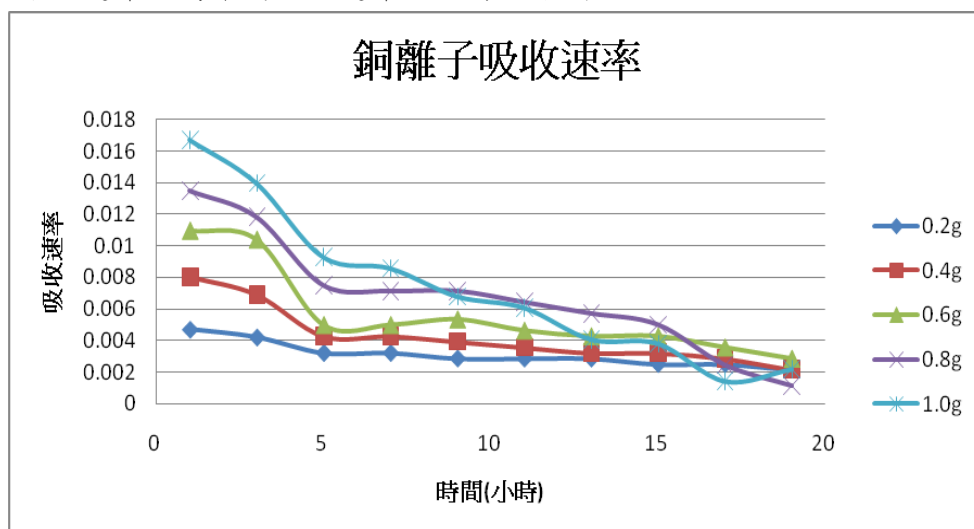
銅離子顏色較淡,不易測量,故加入氨水會形成深藍色的銅氨錯離子,分別調配 200ppm、160ppm、120ppm、80ppm、40ppm、的 Cu^{2+} 溶液,加入適量的濃氨水,可得藍色的溶液,測量吸收度,繪製檢量線。



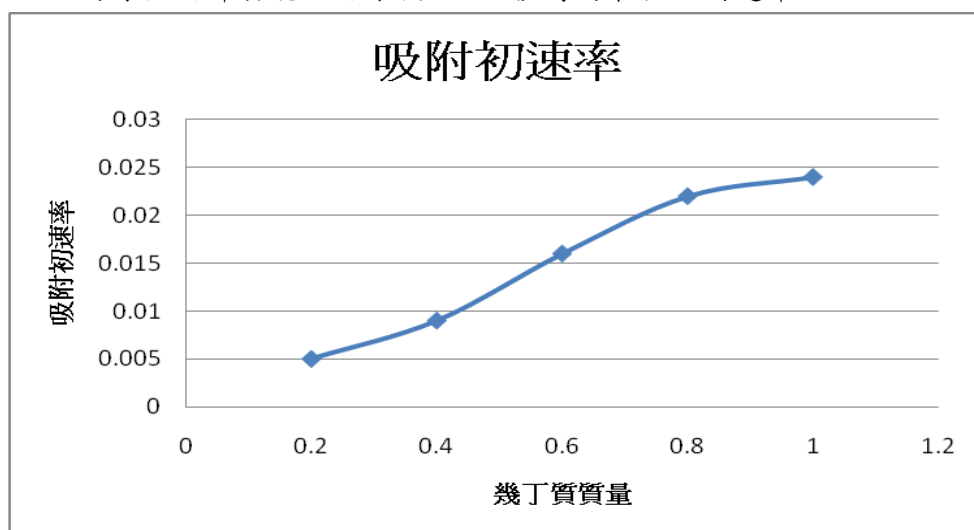
經由檢量線可由吸收度換算銅離子濃度



將相隔兩小時的濃度相減，再除以 2 小時，可得到 2 小時內的平均反應速率，並可將中點速率視為平均反應速率，可得出下圖：

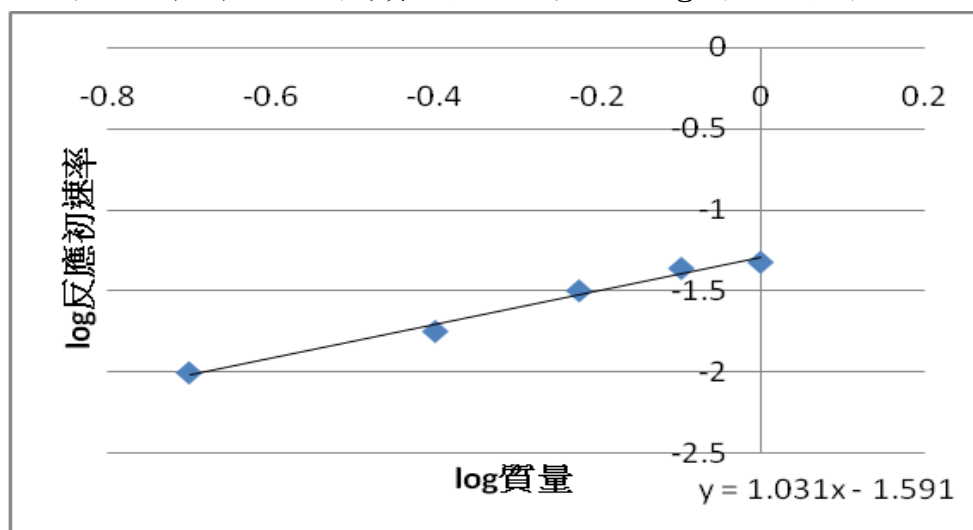


以 EXCEL 的線性迴歸功能，可求出 $T=0$ 秒時的最初吸附速率



上圖代表反應速率和濃度之間的關係，當反應物濃度增加時，反應速率會加快。因此在化學反應速率中，可用下列之通式表示：

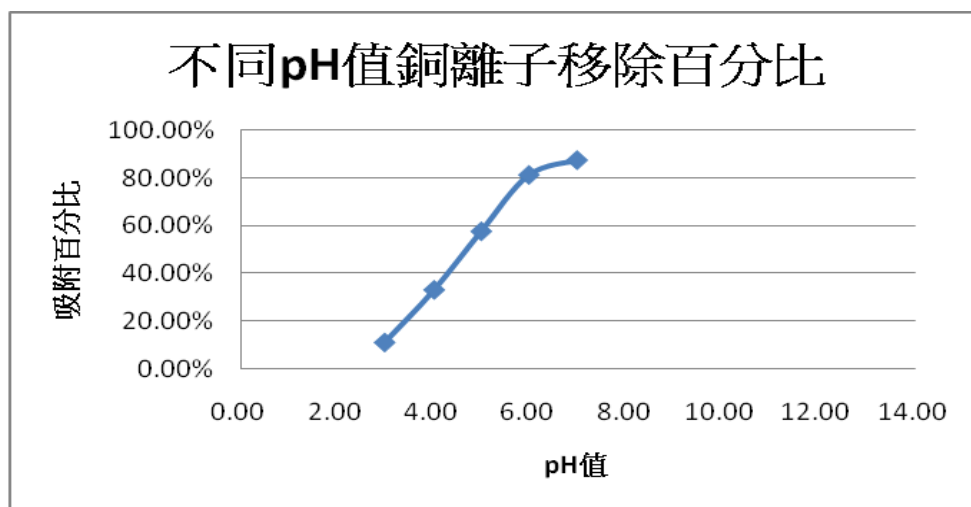
$R = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots$ 其中 R 為反應速率， k 為反應速率常數， $[A]$, $[B]$, ... 分別表示各反應物之濃度， a , b , ... 分別為實驗值。以濃度做 $\log$ 圖，如下所示：

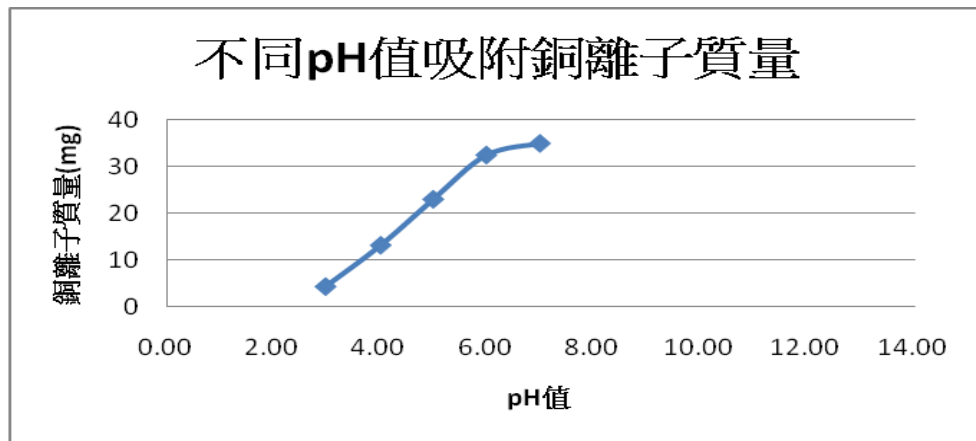


由方程式： $y = 1.031x - 1.591$ 可得反應速率式： $R = 0.0256 \times [\text{質量}]^{1.031}$ ，反應級數為 1.031

(二)、不同 pH 值幾丁質對 Cu^{2+} 的吸附

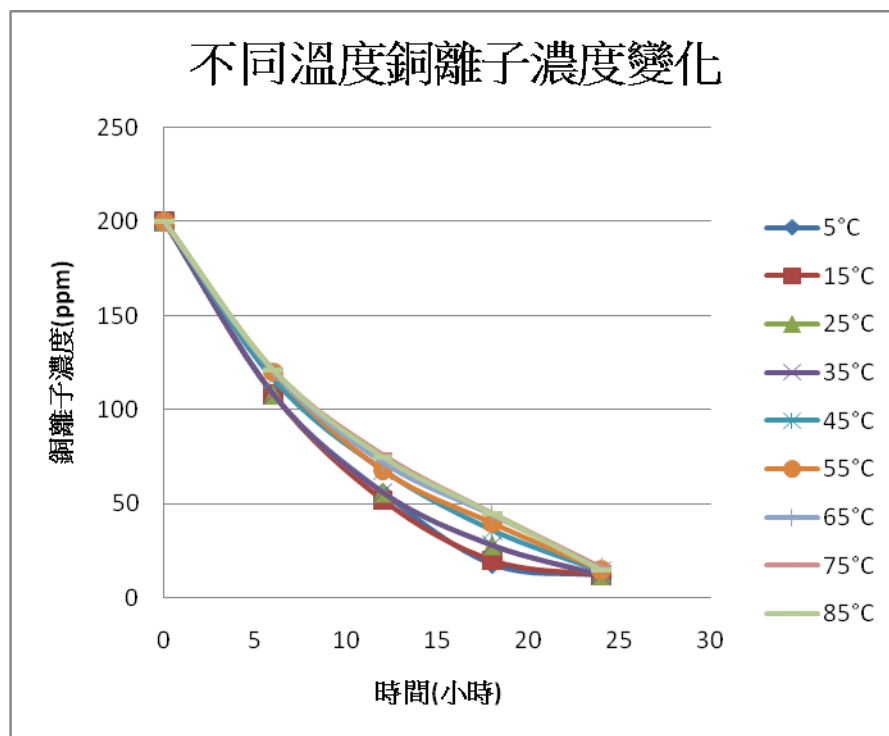
PH=值	2.98	4.01	4.99	5.98	6.98
初始濃度(ppm)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(ppm)	178.4	134.2	85	37.6	25.2
吸附百分比	10.8%	32.9%	57.5%	81.2%	87.4%
每克幾丁質吸附銅離子(mg)	4.32	13.16	23	32.48	34.96
PH=值	8.02	8.99	10.12	11.01	12.08
初始濃度(ppm)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(ppm)	2.4	4.2	3.6	2.6	2.6
吸附百分比					
每克幾丁質吸附銅離子(mg)					





由上圖可以了解，當 pH 值小於 7，pH 值越大，幾丁質對銅離子吸附的效果越好

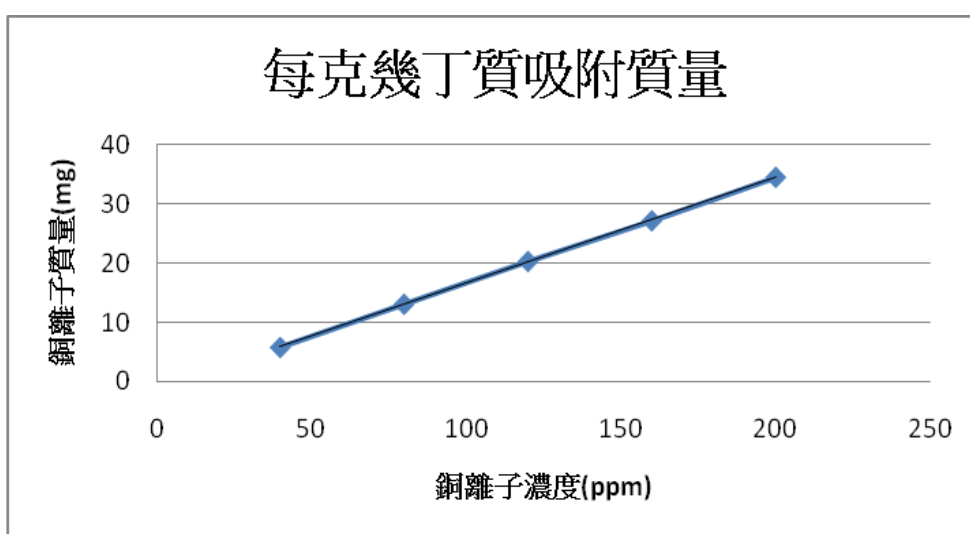
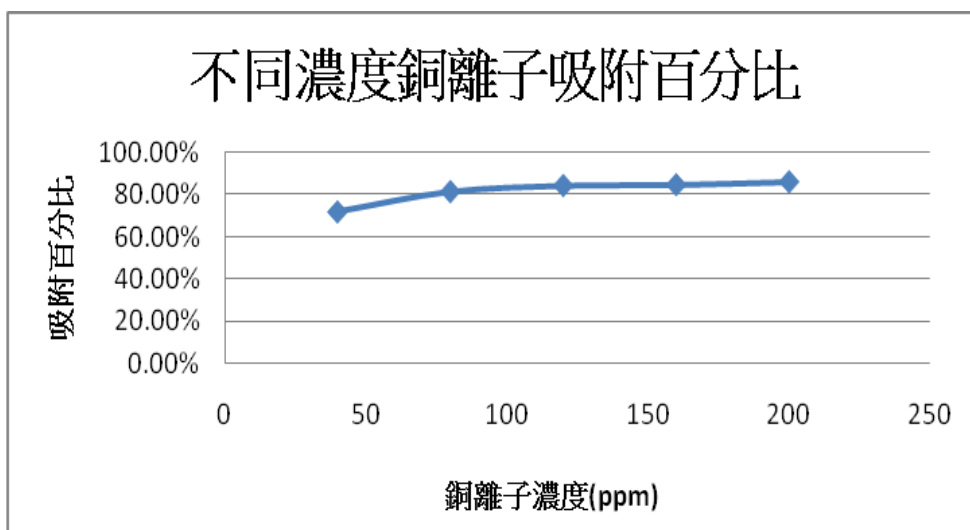
(三)、不同溫度幾丁質對 Cu^{2+} 的吸附



由上面的實驗結果可知，當溫度越高時，幾丁質吸附的速率越慢

(四)、固定質量的幾丁質對不同濃度 Cu^{2+} 的吸附

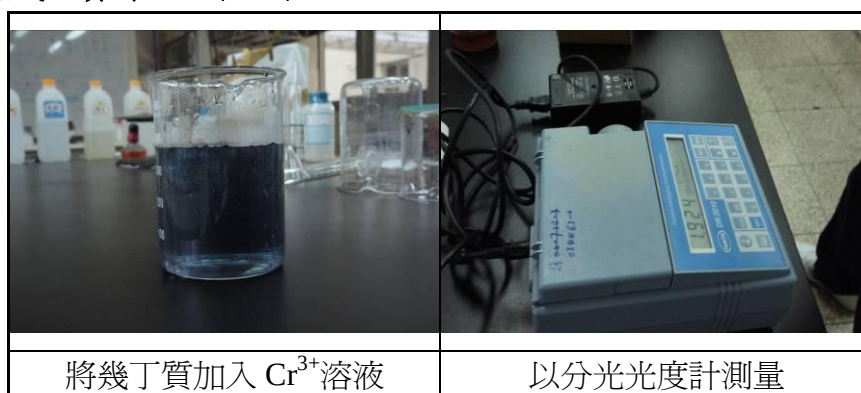
銅離子初始濃度(ppm)	40	80	120	160	200
24 小時後濃度	11.3	14.8	18.7	24.3	27.6
吸附質量(mg)	5.74	13.04	20.26	27.14	34.48
吸附百分比	71.75%	81.50%	84.42%	84.81%	86.20%

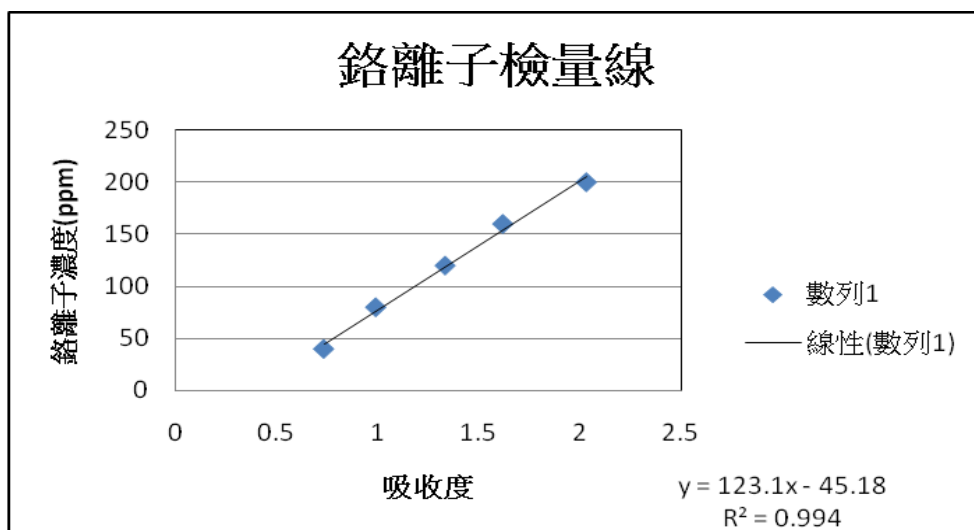


由上圖可以知道，當銅離子的初始濃度越大，移除百分比越大，每公克幾丁質吸附銅離子的質量也越大

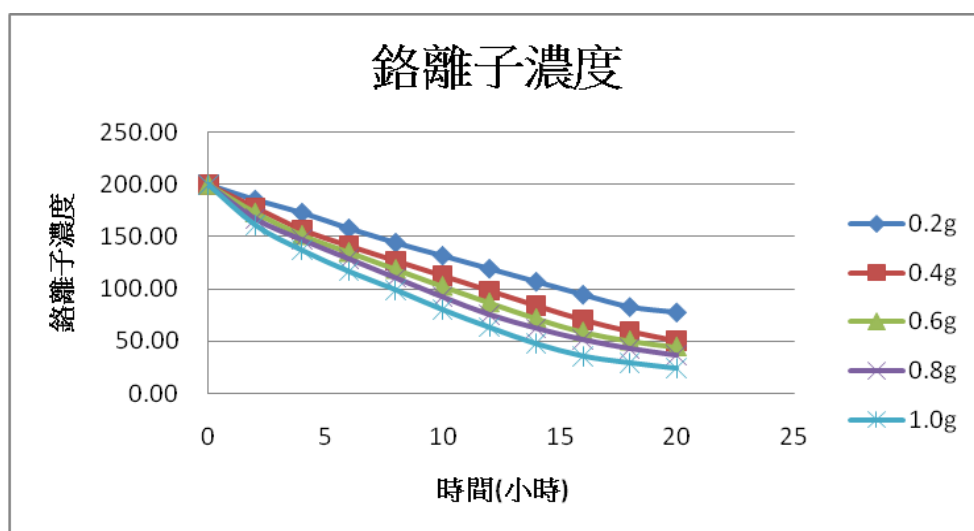
實驗三：幾丁質對 Cr^{3+} 的吸附

(一)、不同質量幾丁質對 Cr^{3+} 的吸附

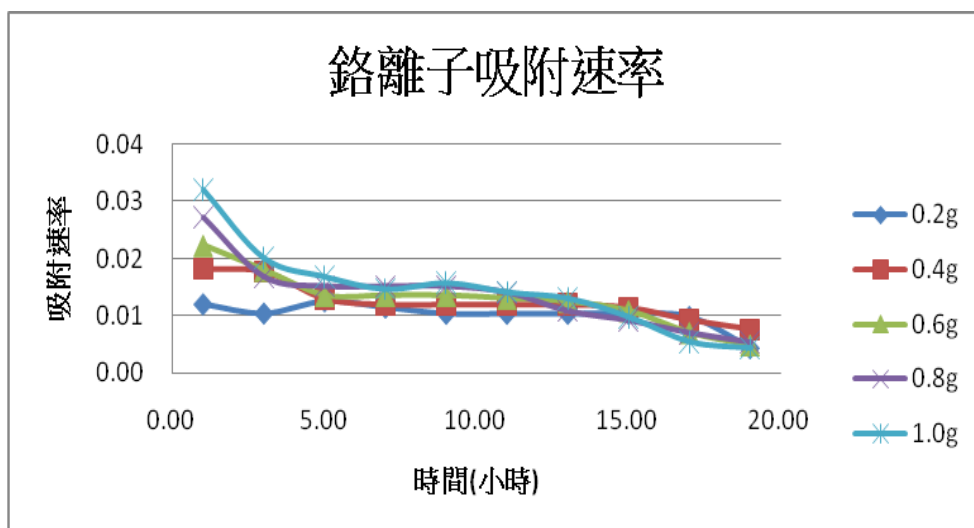




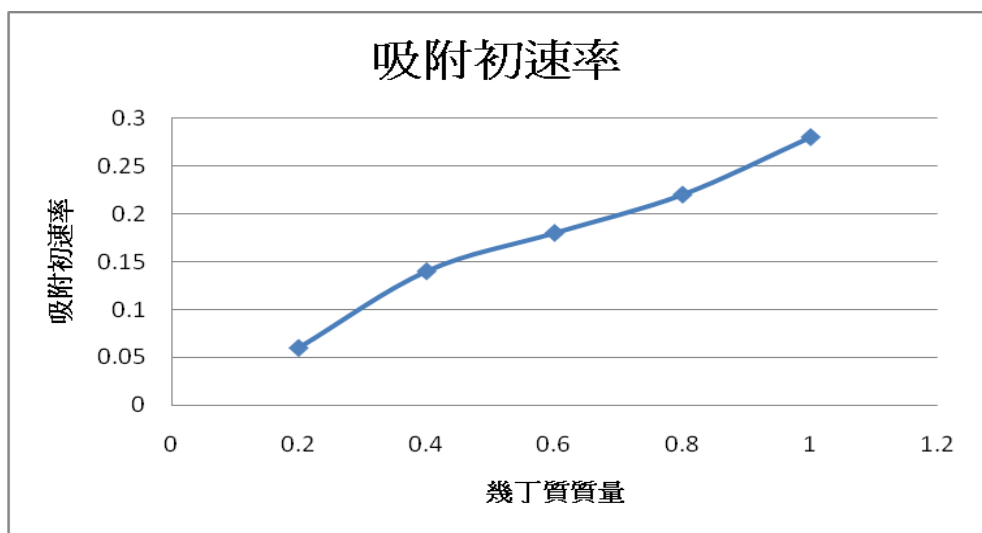
經由檢量線可由吸收度換算鉻離子濃度



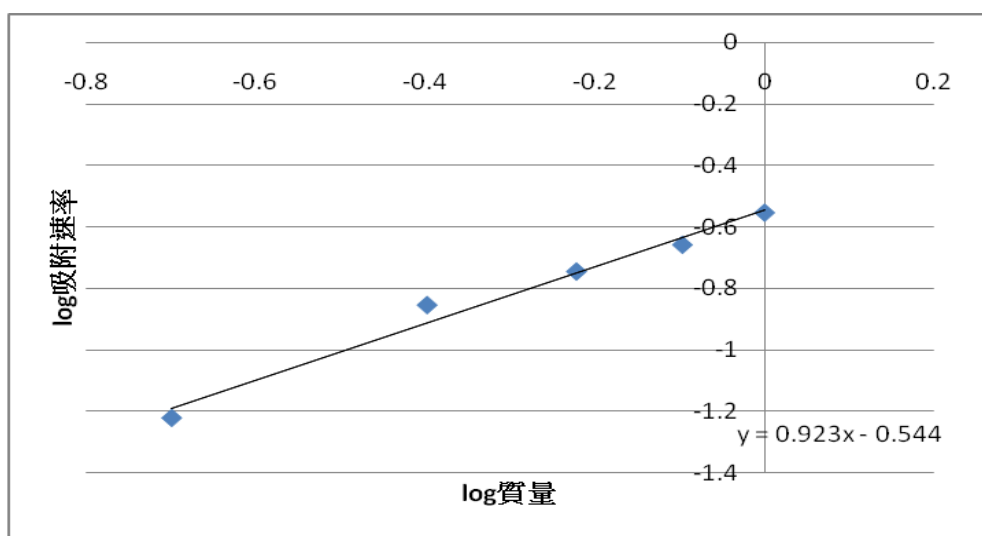
將相隔兩小時的濃度相減，再除以 2 小時，可得到 2 小時內的平均反應速率



以 EXCEL 的線性迴歸功能，可求出 T=0 秒時的最初吸附速率：



以濃度做 log 圖，如下所示：

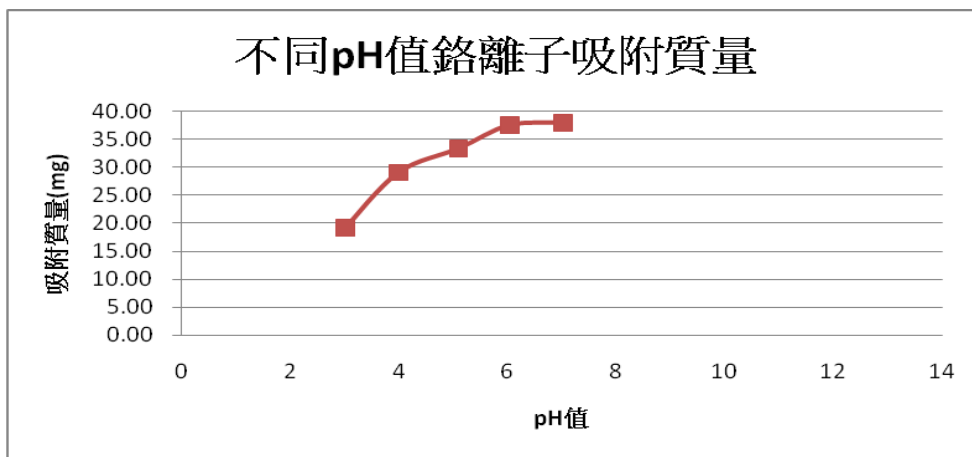
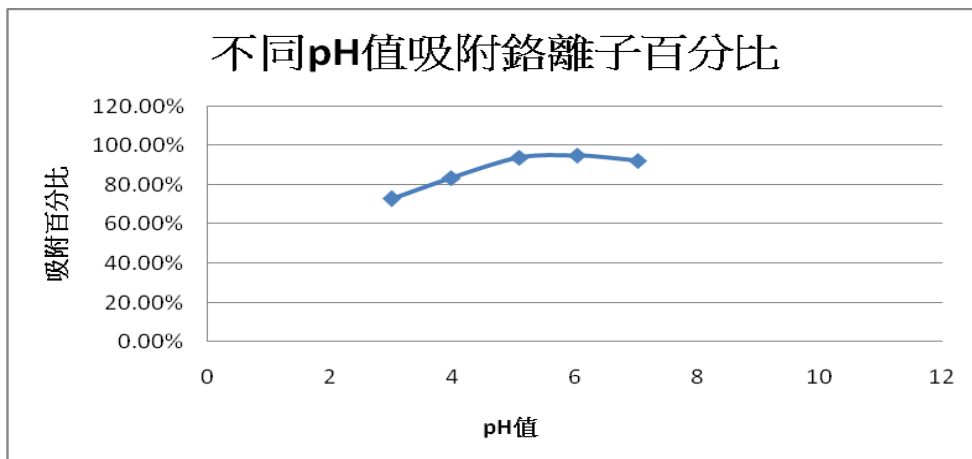


由方程式： $y = 0.923x - 0.544$

可得反應速率式： $R = 0.285 \times [\text{質量}]^{0.923}$ ，反應級數為 0.923

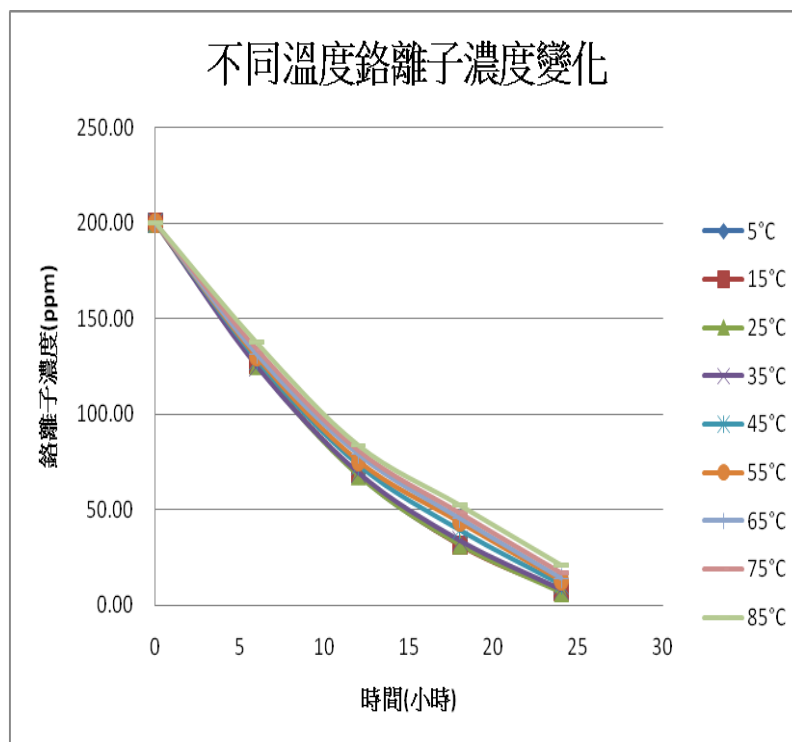
(二)、不同 pH 值的幾丁質對 Cr^{3+} 的吸附

PH 值	3.01	3.99	5.1	6.04	7.03
鉻離子初始濃度(ppm)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(ppm)	54.334	32.788	11.894	9.9354	15.159
吸附百分比	0.7283	0.8361	0.9405	0.9503	0.9242
每克幾丁質吸附鉻離子質量(mg)	29.133	33.443	37.621	38.013	36.968
PH 值	7.9	9.01	10.1	10.89	12.24
鉻離子初始濃度(ppm)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(ppm)	0.47	1.22	1.44	1.68	1.98
吸附百分比					
每克幾丁質吸附鉻離子質量(mg)					



由上圖可以了解，當 pH 值小於 7，pH 值越大，幾丁質對鉻離子吸附的效果越好

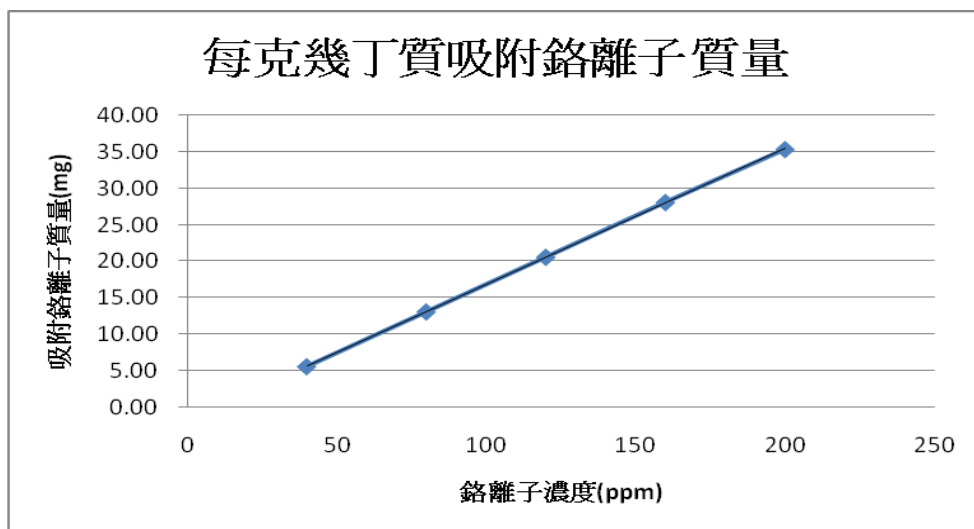
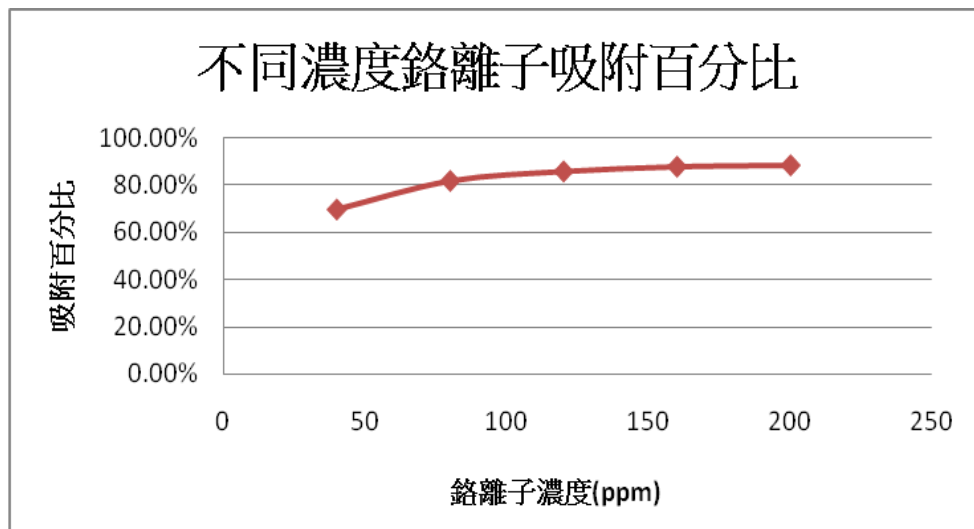
(三)、不同溫度的幾丁質對 Cr^{3+} 的吸附



由上面的實驗結果可知，當溫度越高時，幾丁質吸附的速率越慢

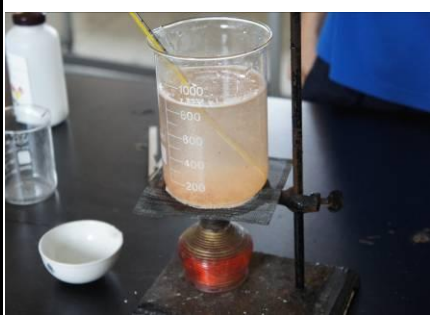
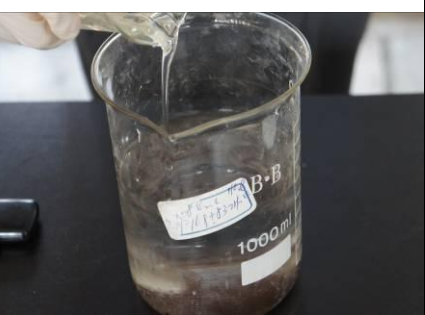
(四)、固定質量的幾丁質對不同濃度 Cr^{3+} 的吸附

鉻離子濃度(ppm)	40	80	120	160	200
24 小時後濃度	12.02	14.52	17.03	19.54	23.30
每克幾丁質吸附質量(mg)	5.60	13.10	20.59	28.09	35.34
吸附百分比	69.95%	81.85%	85.81%	87.79%	88.35%

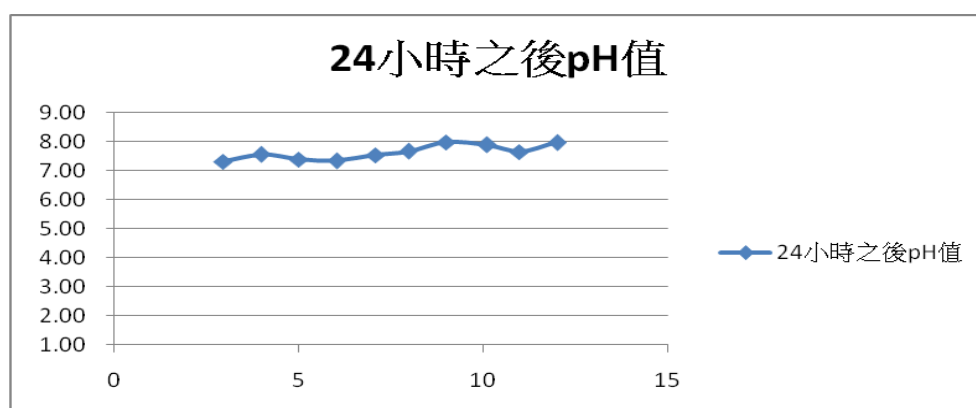


由上圖可以知道，當鉻離子的初始濃度越大，移除百分比越大，每公克幾丁質吸附鉻離子的質量也越大

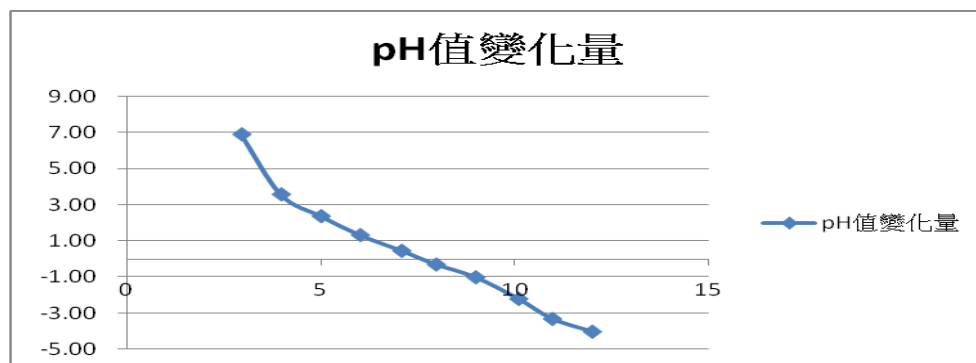
實驗五：幾丁質去乙酰化及製作幾丁聚醣顆粒

		
將幾丁質加入 NaOH 加熱	幾丁聚醣溶於醋酸中	Na_2SiO_3 和 Fe_3O_4 混合
		
Na_2SiO_3 和 Fe_3O_4 混合加熱	Fe_3O_4 加入幾丁聚醣溶液中	置於乾燥箱中烘乾

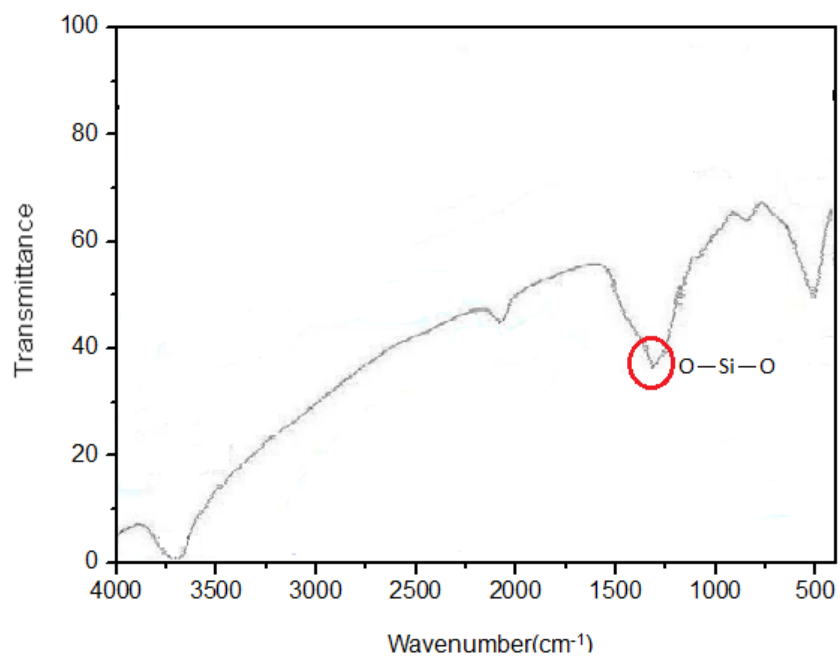
(一)、不同 pH 值下，幾丁聚醣顆粒 pH 變化量



在不同 pH 值下，浸泡幾丁聚醣顆粒溶液，24 小時後溶液 pH 值都變化至 7 到 8 之間

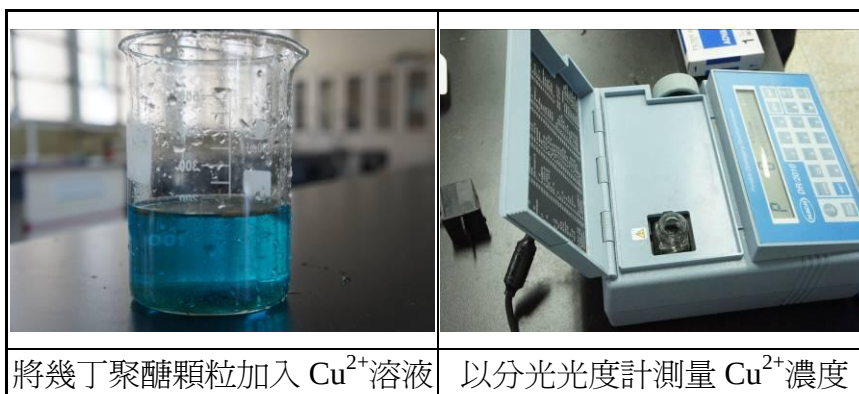


在不同 pH 值下，浸泡幾丁聚醣顆粒溶液，24 小時後溶液 pH 值的變化量



FT-IR 圖譜分析

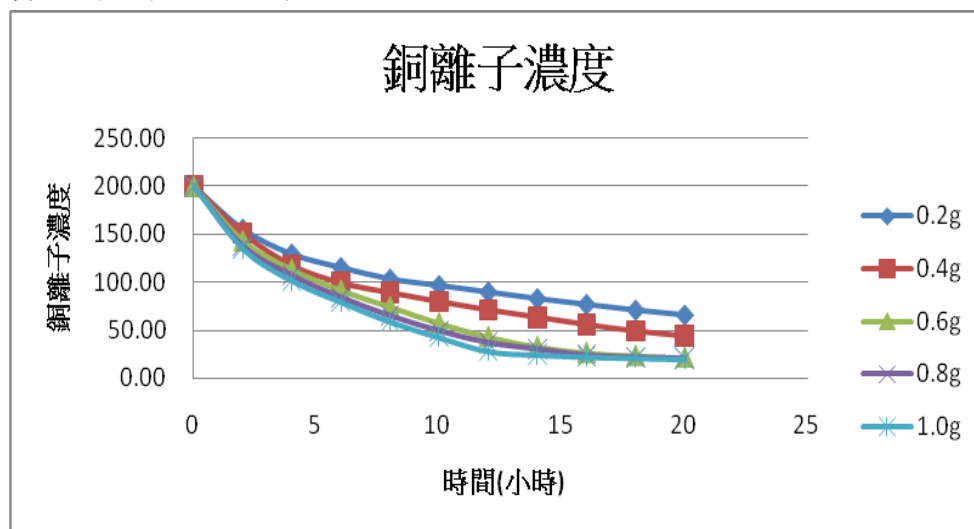
實驗六:幾丁聚醣顆粒對銅離子的吸附



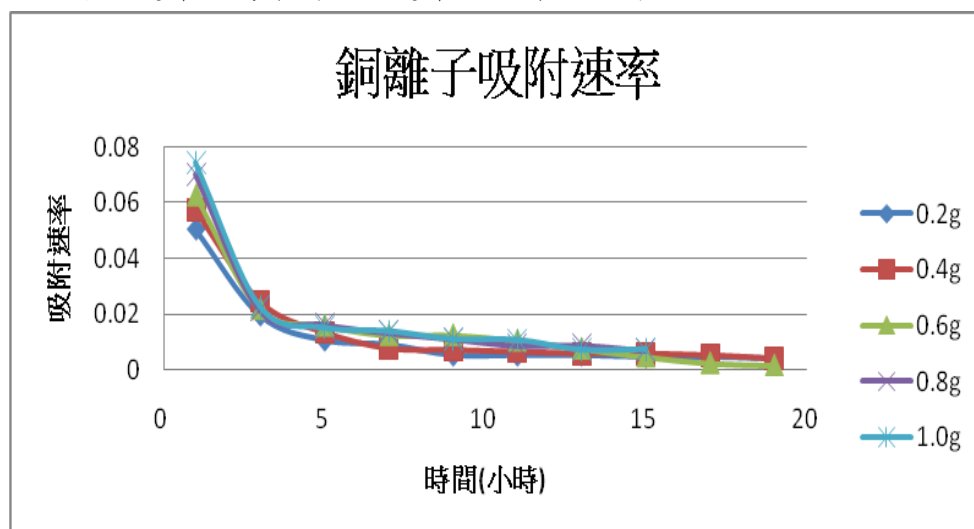
將幾丁聚醣顆粒加入 Cu^{2+} 溶液

以分光光度計測量 Cu^{2+} 濃度

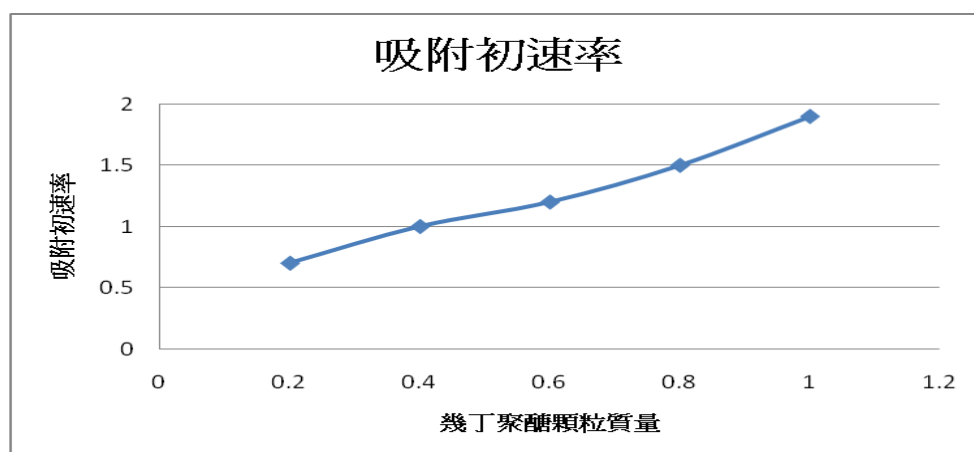
(一)、不同質量幾丁聚醣顆粒對 Cu^{2+} 的吸附



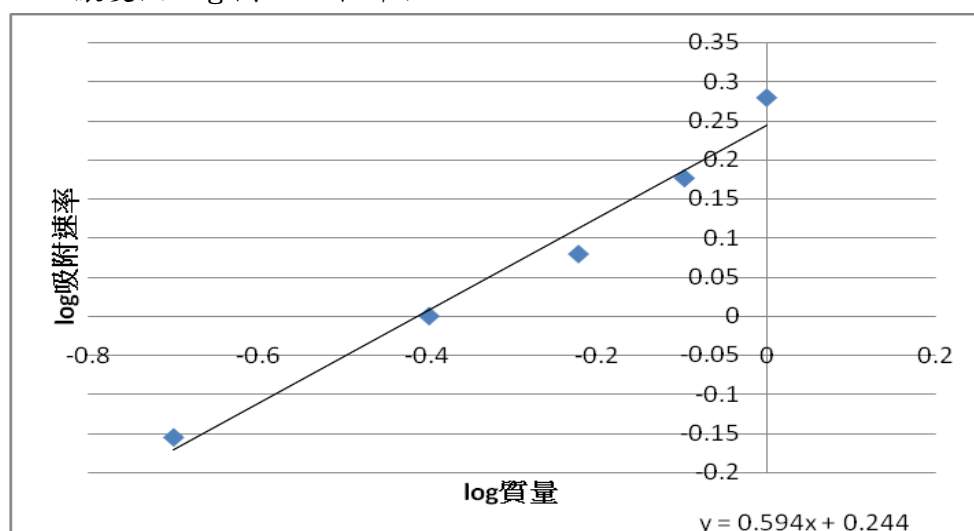
將相隔兩小時的濃度相減，再除以 2 小時，可得到 2 小時內的平均反應速率，並可將中點速率視為平均反應速率，可得出下圖



以 EXCEL 的線性迴歸功能，可求出 T=0 秒時的最初吸附速率



以濃度做 log 圖，如下所示

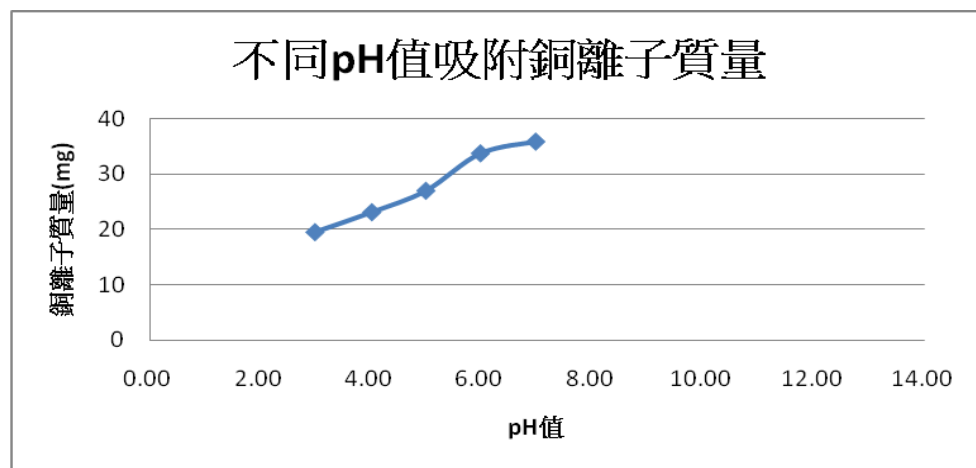
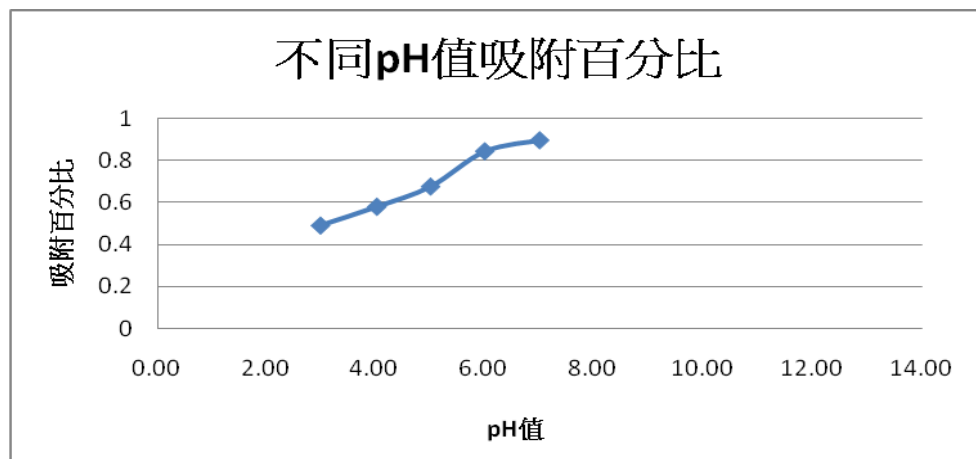


由方程式： $y = 0.594x + 0.244$

可得反應速率式： $R = 1.674x [\text{質量}]^{0.594}$ ，反應級數為 0.594

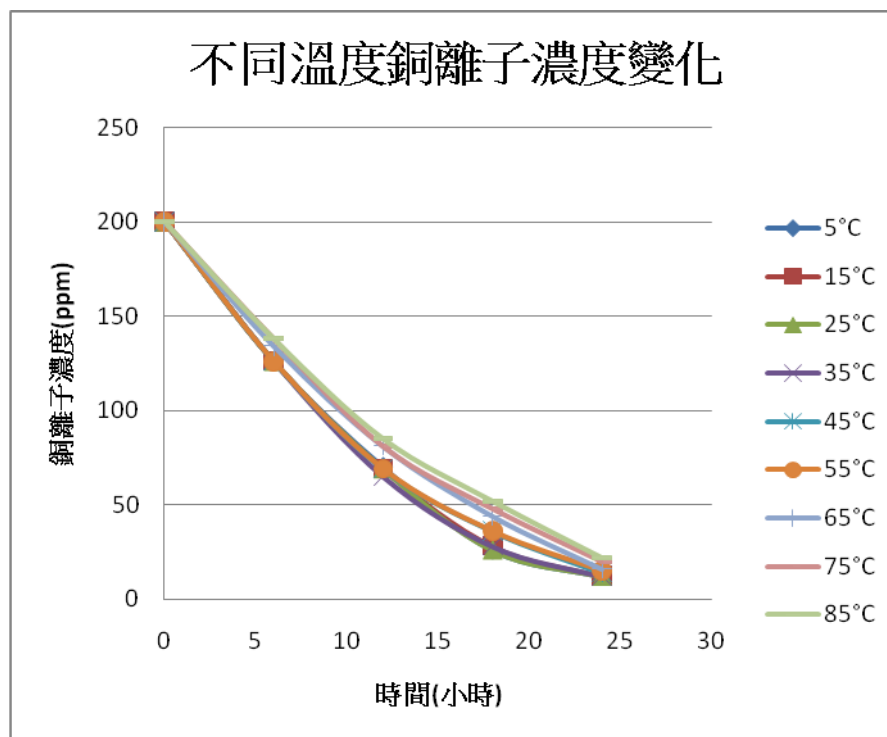
(二)、不同 pH 值幾丁聚醣顆粒對 Cu^{2+} 的吸附

PH 值	2.98	4.01	4.99	5.98	6.98
初始濃度(ppm)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(ppm)	101.98	84.12	64.88	31.34	20.87
吸附百分比	49.0%	57.9%	67.6%	84.3%	89.6%
每克幾丁聚醣顆粒吸附銅離子(mg)	19.604	23.176	27.024	33.732	35.826
PH 值	8.02	8.99	10.12	11.01	12.08
初始濃度(ppm)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(ppm)	10.87	11.87	10.04	10.09	11.98
吸附百分比					
每克幾丁聚醣顆粒吸附銅離子(mg)					



由上圖可以了解，當 pH 值小於 7，pH 值越大，幾丁聚醣顆粒對銅離子吸附的效果越好

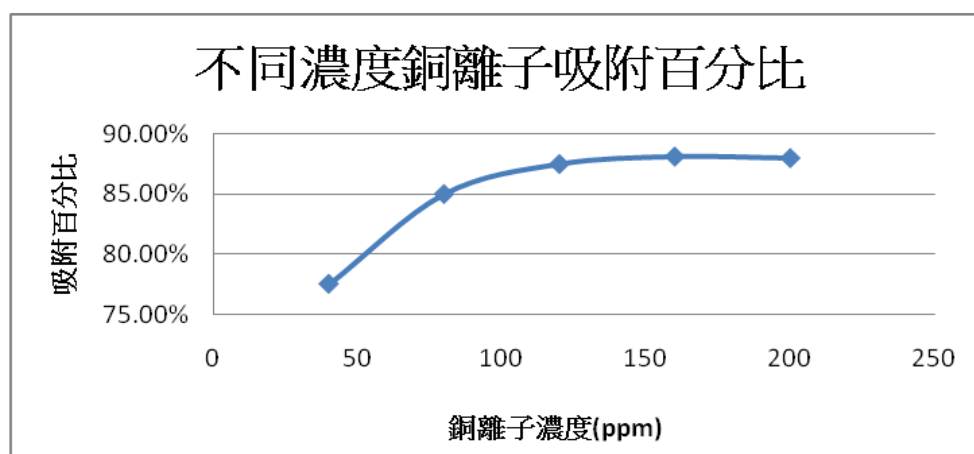
(三)、不同溫度幾丁聚醣顆粒對 Cu^{2+} 的吸附

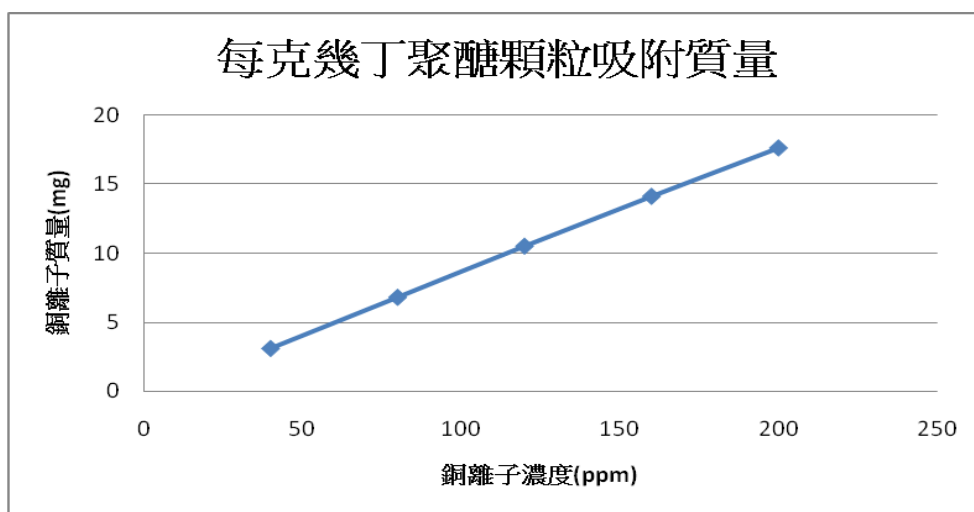


由上面的實驗結果可知，當溫度越高時，幾丁聚醣顆粒吸附的速率越慢

(四)、固定質量幾丁聚醣顆粒對不同濃度 Cu^{2+} 的吸附

銅離子濃度(ppm)	40	80	120	160	200
24 小時後銅離子濃度(ppm)	9	12	15	19	24
每克幾丁聚醣顆粒吸附銅離子(mg)	6.2	13.6	21	28.2	35.2
吸附百分比	77.50%	85.00%	87.50%	88.13%	88.00%

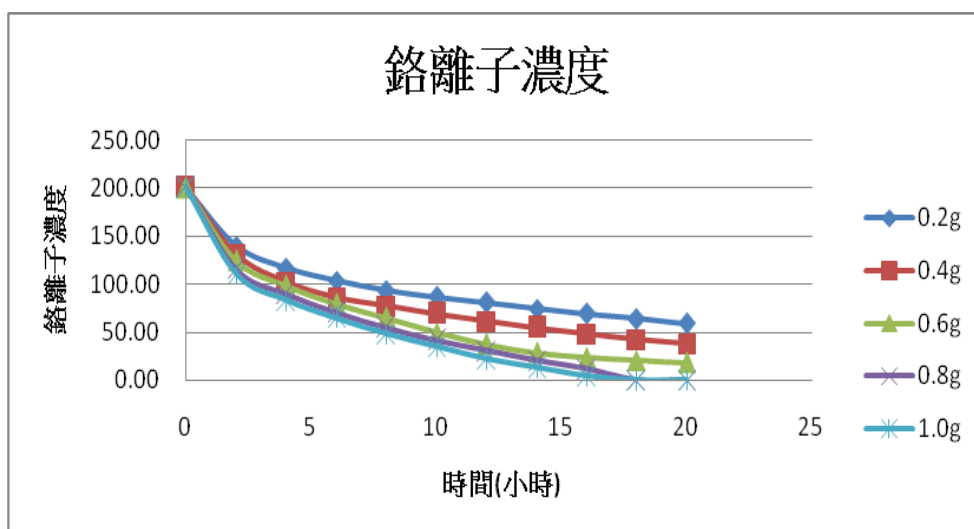
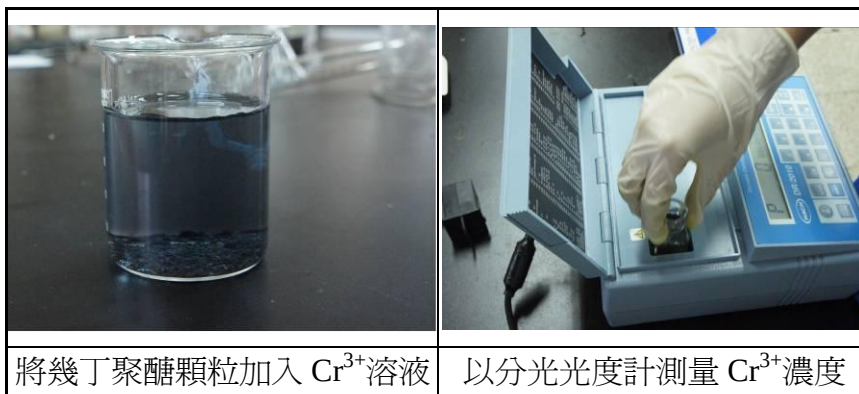




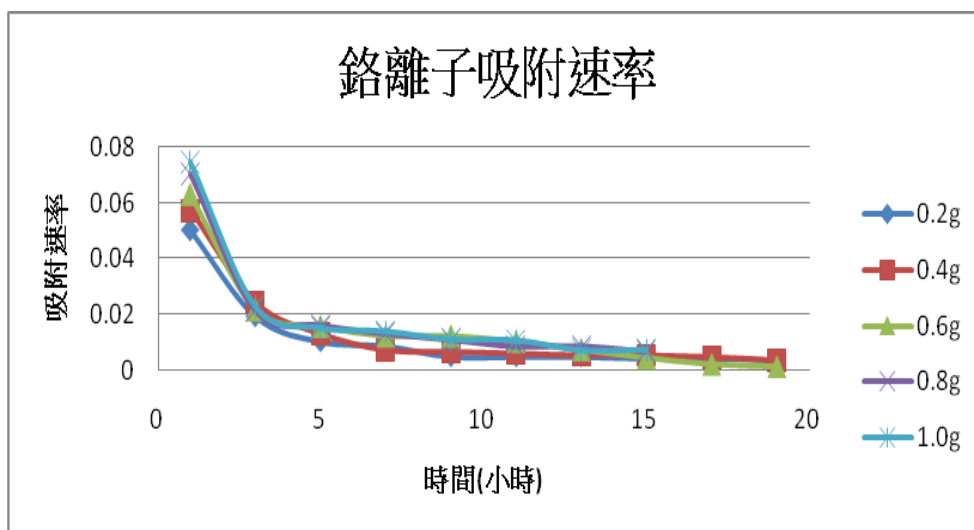
當銅離子的初始濃度越大，移除百分比越大，每克幾丁聚醣顆粒吸附銅離子質量也越大

實驗七：幾丁聚醣顆粒對鉻離子的吸附

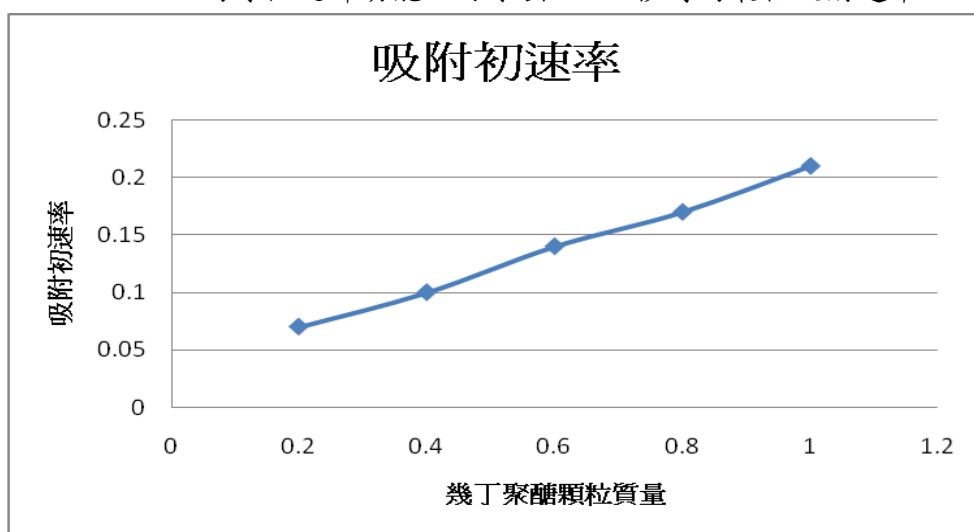
(一)、不同質量幾丁聚醣顆粒對 Cr^{3+} 的吸附



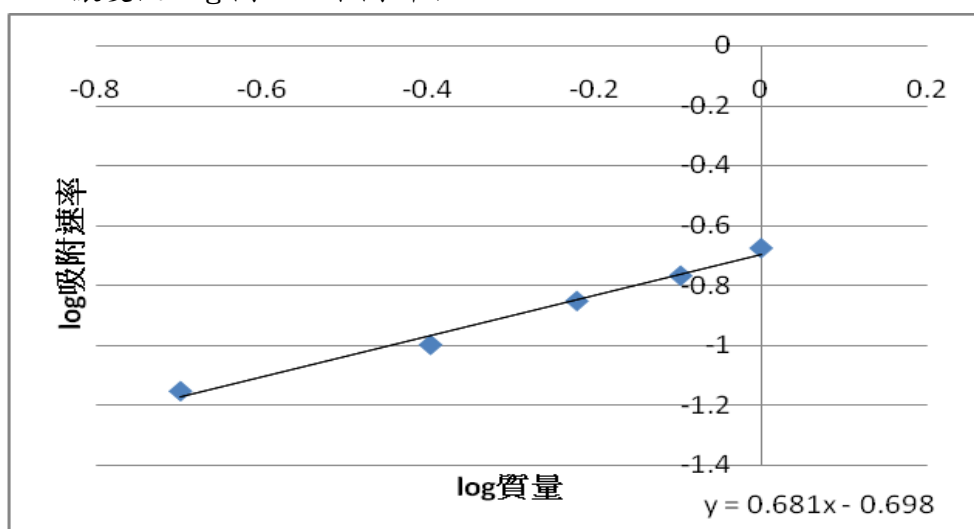
將相隔兩小時的濃度相減，再除以 2 小時，可得到 2 小時內的平均反應速率，並可將中點速率視為平均反應速率，可得出下圖



以 EXCEL 的線性迴歸功能，可求出 T=0 秒時的最初吸附速率



以濃度做 log 圖，如下圖所示

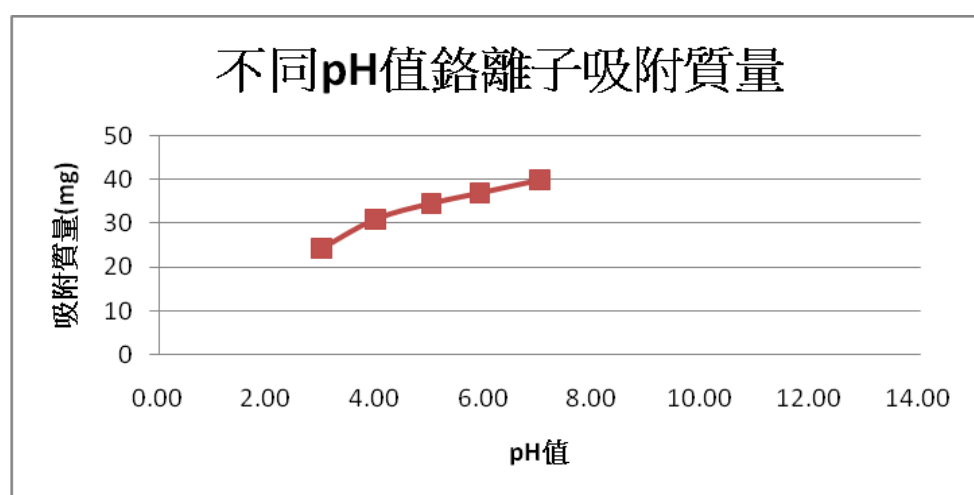
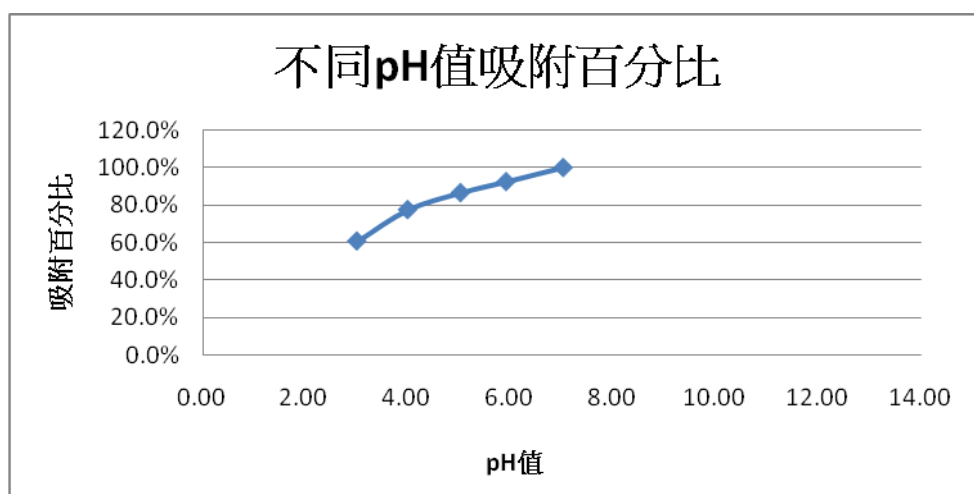


由方程式： $y = 0.681x - 0.698$

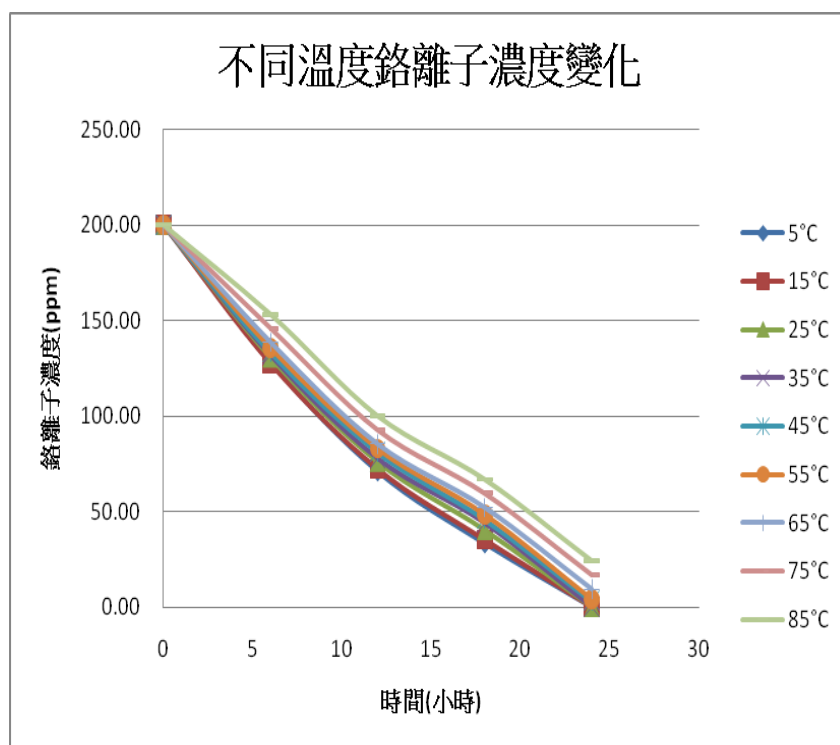
可得反應速率式： $R = 0.200 \times [\text{質量}]^{0.681}$ ，反應級數為 0.681

(二)、不同 pH 值幾丁聚醣顆粒對 Cr^{3+} 的吸附

PH=值	2.99	3.98	5.01	5.90	7.01
初始濃度(ppm)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(ppm)	78.76	45.12	26.98	15.12	0.13
吸附百分比	60.6%	77.4%	86.5%	92.4%	99.9%
每克幾丁聚醣顆粒吸附鉻離子(mg)	24.248	30.976	34.604	36.976	39.974
PH=值	8.01	9.78	10.11	10.98	11.99
初始濃度(ppm)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(ppm)	1.01	1.02	2.35	1.03	1.11
吸附百分比					
每克幾丁聚醣顆粒吸附鉻離子(mg)					



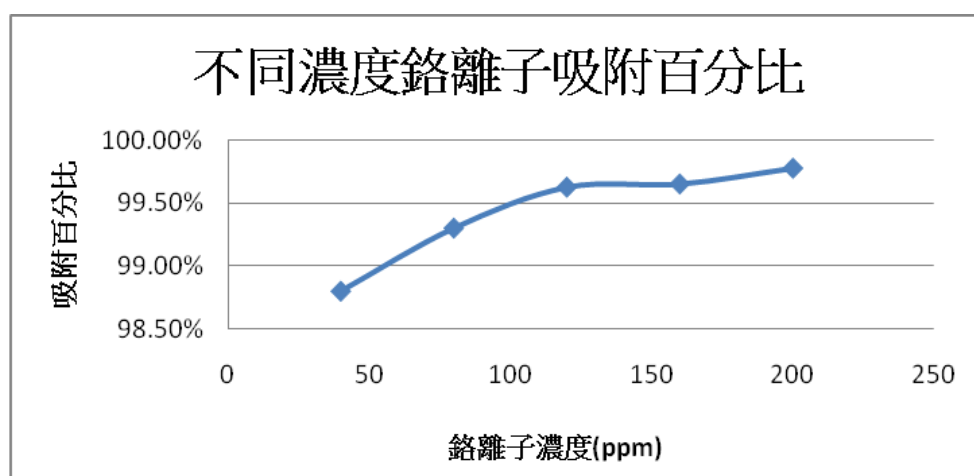
(三)、不同溫度幾丁聚醣顆粒對 Cr^{3+} 的吸附

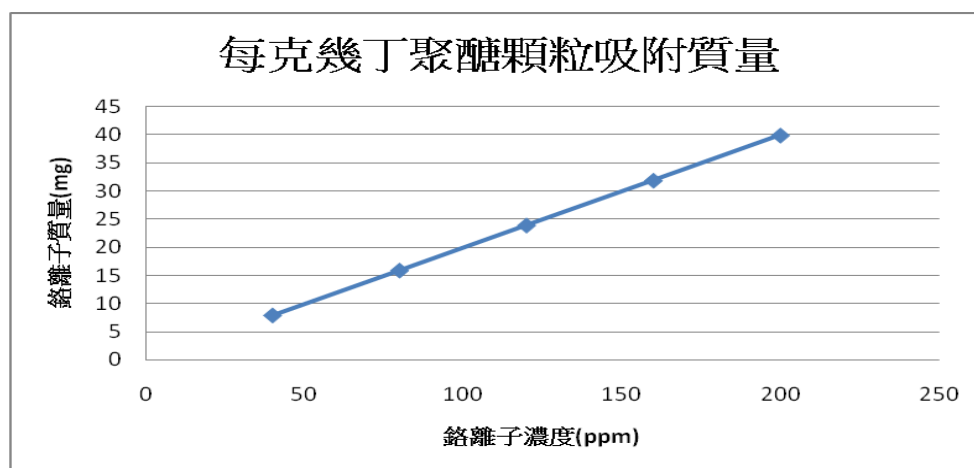


由上面的實驗結果可知，當溫度越高時，幾丁聚醣顆粒吸附的速率越慢

(四)、固定質量幾丁聚醣顆粒對不同濃度 Cr^{3+} 的吸附

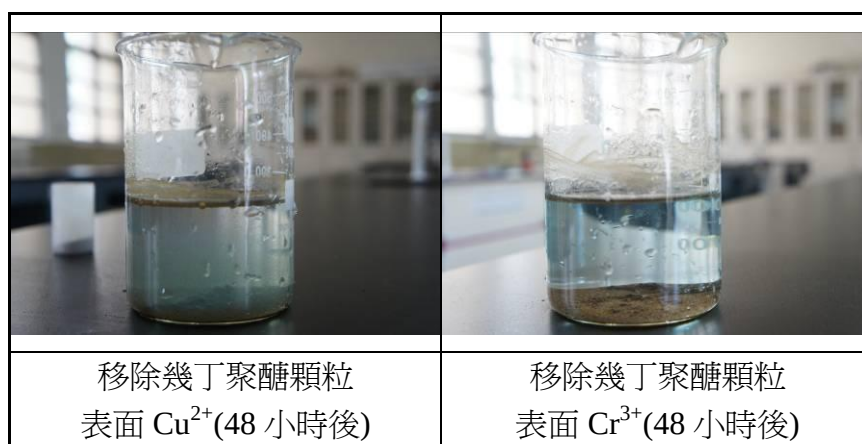
鉻離子濃度(ppm)	40	80	120	160	200
24 小時後鉻離子濃度(ppm)	0.48	0.56	0.45	0.56	0.45
每克幾丁聚醣顆粒吸附鉻離子(mg)	7.904	15.888	23.91	31.888	39.91
吸附百分比	98.80%	99.30%	99.63%	99.65%	99.78%





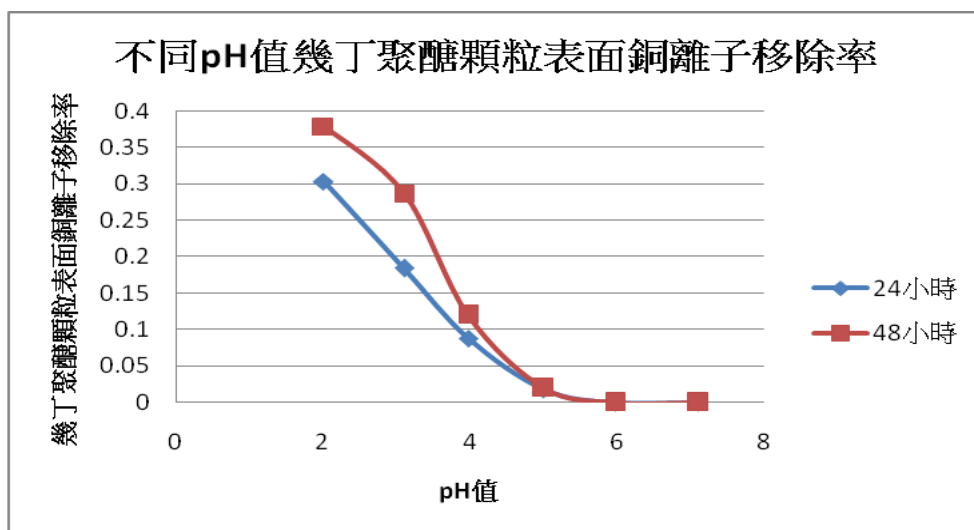
當鉻離子的初始濃度越大，移除百分比越大，每克幾丁聚醣顆粒吸附鉻離子質量也越大

實驗八：幾丁聚醣顆粒表面金屬離子的移除



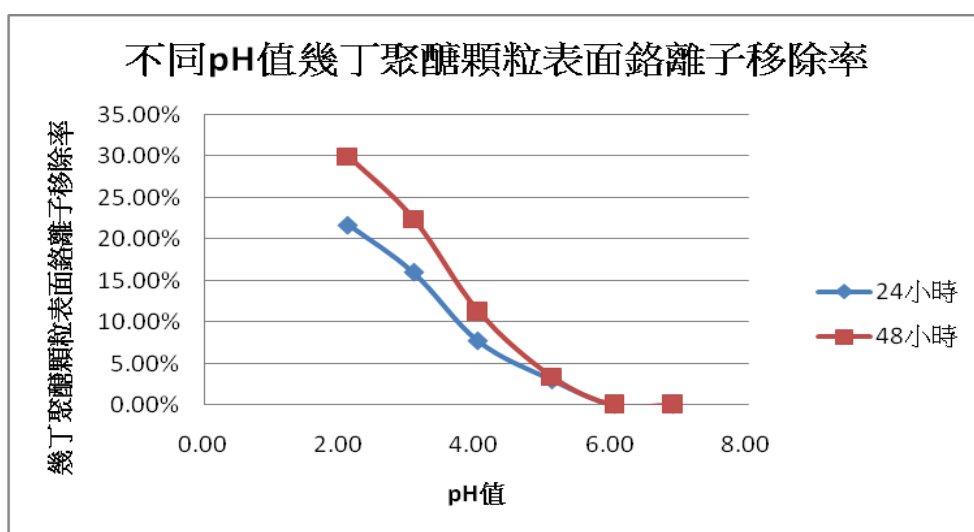
(一)、不同 pH 值幾丁聚醣顆粒表面 Cu^{2+} 的移除

PH 值	2.01	3.11	3.98	5.01	5.98	7.12
初始銅離子濃度(ppm)	0	0	0	0	0	0
24 小時後銅離子濃度(ppm)	56.1	34.1	16.2	3.3	0	0
48 小時後銅離子濃度(ppm)	70.1	53.1	22.1	3.6	0	0
溶液中銅離子質量(mg)(24 小時)	11.22	6.82	3.24	0.66	0	0
溶液中銅離子質量(mg)(48 小時)	14.02	10.62	4.42	0.72	0	0
幾丁聚醣顆粒表面銅離子移除率 (24 小時)	30.32%	18.43%	8.76%	1.78%	0.00%	0.00%
幾丁聚醣顆粒表面銅離子移除率 (48 小時)	37.89%	28.70%	11.95%	1.95%	0.00%	0.00%



(一)、不同 pH 值幾丁聚醣顆粒表面 Cr^{3+} 的移除

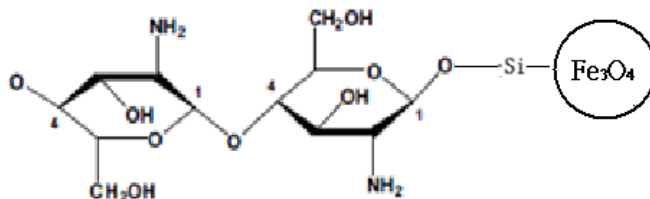
PH 值	2.11	3.08	4.02	5.11	6.02	6.89
初始鉻離子濃度(ppm)	0	0	0	0	0	0
24 小時後鉻離子濃度(ppm)	40.1	29.6	14.3	5.6	0	0
48 小時後鉻離子濃度(ppm)	55.5	41.5	20.8	6.4	0	0
溶液中鉻離子質量(mg)(24 小時)	8.02	5.92	2.86	1.12	0	0
溶液中鉻離子質量(mg)(48 小時)	11.1	8.3	4.16	1.28	0	0
幾丁聚醣顆粒表面鉻離子移除率 (24 小時)	21.68%	16.00%	7.73%	3.03%	0.00%	0.00%
幾丁聚醣顆粒表面鉻離子移除率 (48 小時)	30.00%	22.43%	11.24%	3.46%	0.00%	0.00%



柒、實驗討論

一、幾丁質的萃取及幾丁聚醣顆粒的製作

1. 去乙酰化反應可將幾丁質表面乙酰基($-\text{CH}_3\text{CO}$)去掉, 幾丁質表面剩餘大量胺基($-\text{NH}_2$)及羥基($-\text{OH}$), 形成幾丁聚醣, 上述兩種官能基, 可對金屬離子進行吸附反應。
2. 幾丁質原本不溶於水, 但經過去乙酰化反應後的幾丁聚醣可溶於弱酸中, 再由鍵結反應和包覆過鐵粉的二氧化矽產生共價鍵結, 形成具有磁性的幾丁聚醣顆粒, 反應結構式如下圖一。

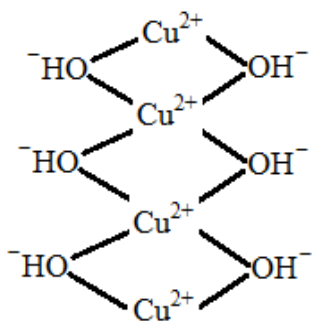


圖一

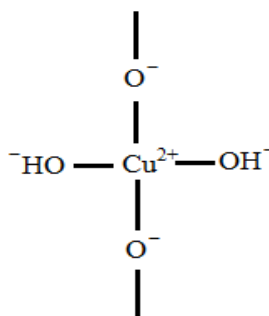
3. 鐵粉經過二氧化矽的包覆, 可保護內在的鐵粉不受酸和鹼的腐蝕, 也可由外層的矽氧鍵結和幾丁聚醣接合, 因鐵粉密度大且具有磁性, 可以重力及磁力方便將吸附過金屬離子的幾丁聚醣加以收集處理。
4. 等電點為物質在溶液內表面電荷為零的 pH 值, 也就是溶液中帶電離子含量最低的 pH 值, 此時溶液中粒子沉澱或凝結的效果最佳。
5. 因為等電點的計算及精確測量相當複雜, 因此我們將幾丁聚醣顆粒放置不同 pH 值溶液中, 觀察 24 小時的 pH 值變化量。
6. 當溶液中物質表面帶有負電荷, 會吸引水中的 H^+ , 溶液的 pH 值上升, 反之, 在 pH 值小於零電點時 pH 的溶液中, 物質表面會帶有正電荷, 會吸引水中的 OH^- , 使溶液的 pH 值下降, 物質表面不帶電, 則 pH 值不會變化。
7. 我們發現放置幾丁聚醣顆粒的溶液, 最終的 pH 值在 7 到 8 之間, 而初始 pH 值為 7 和 8 的溶液, 24 小時後溶液中 pH 值並無很大的變化, 故可推斷, 等電點在 7 到 8 之間, 此時幾丁聚醣在顆粒表面凝聚的效果最佳。

二、幾丁質對金屬離子的吸附

1. 幾丁質表面帶有羥基($-\text{OH}$), 和某些金屬離子具有強烈錯合的能力, 羥基($-\text{OH}$)和 Cu^{2+} 的錯合反應機制如下圖二及圖三



圖二



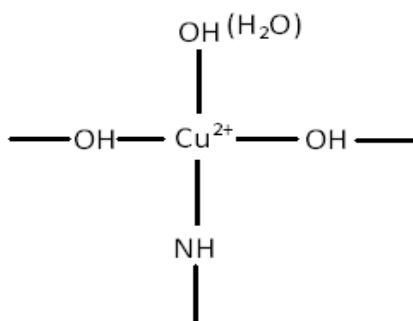
圖三

2. pH 值對於羥基(-OH)吸附能力有很大的影響，在 pH 值為 5 至 8 時， H^+ 的濃度相對較低，不易中和上圖一及圖二中的 OH^- ，因此結構中大量的 OH^- 對 Cu^{2+} 產生庫倫力的吸引，有助羥基(-OH)對 Cu^{2+} 的錯合反應。
3. pH 值低於 5 時，溶液中的 H^+ 濃度較高，會中和結構中的 OH^- ，因此無法以庫倫力去吸引溶液中的 Cu^{2+} ，羥基(-OH)錯合 Cu^{2+} 只靠粒子間的有效碰撞，對 Cu^{2+} 的吸附能力會隨 pH 值下降而降低。
4. 幾丁質對 Cr^{3+} 的吸附，是以幾丁質表面羥基(-OH)，配位數為 6，和中心 Cr^{3+} 結合，形成錯合物。
5. 因受庫倫靜電力的影響，在 pH 值為 5 至 8 時，對鉻離子的吸附效果較好，電荷密度為 $Cr^{3+} > Cu^{2+}$ ，所以幾丁質對 Cr^{3+} 的吸附能力較 Cu^{2+} 為佳。
6. 故溫度上升時， Cr^{3+} 及 Cu^{2+} 動能較大，不利於羥基(-OH)以庫倫力的方式去吸附，因此溫度越高，吸附速率越慢，但溫度對長時間最終的吸附效果沒有顯著的影響。
7. 幾丁質質量對 Cr^{3+} 及 Cu^{2+} 吸附初速率影響，由圖表可以得知，反應級數都接近 1，由此可知吸附速率和質量增加約成正比關係，質量增加 1 倍，吸附初速率也增加 1 倍。
8. 當 Cr^{3+} 及 Cu^{2+} 經過長時間，濃度降至 80ppm 以下時，吸附速率也大為下降，原因為金屬離子濃度較低時，有效碰撞的機會也較低，因此吸附速率也大為下降。
9. 無論在高濃度或低濃度的 Cr^{3+} 及 Cu^{2+} 溶液中，幾丁質對吸附 Cr^{3+} 及 Cu^{2+} 都有很好的效果，都可將金屬離子降低至 35ppm 以下。

	移除率	每克幾丁質吸附金屬離子質量(mg)
銅離子	86.20%	34.48
鉻離子	88.35%	35.34

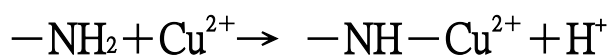
三、幾丁聚醣顆粒對金屬離子的吸附

1. 去乙醯化反應後所形成的幾丁聚醣表面，乙醯基已經變成大量胺基，幾丁聚醣吸附 Cu^{2+} 的機制是錯合反應， Cu^{2+} 和兩個羥基(-OH)及一個胺基 (-NH₂)結合，並釋放出氫離子，第四個配基可能被一個水分子或葡萄糖胺環上第三個碳原子上的羥基(-OH)取代，其反應結構式如下圖四。



圖四

2. pH 值對於幾丁聚醣吸附金屬離子有很大的影響，因為當胺基(-NH₂)和 Cu^{2+} 錯合時，會釋出 H^+ ，形成-NH 配基，反應式如下：



pH 值較低時(pH<5)，溶液中的 H^+ 的濃度較高，不利於錯合反應的進行；胺基($-\text{NH}_2$)很容易和 H^+ 形成 $-\text{NH}_3^+$ ，無法和 Cu^{2+} 進行錯合反應，帶正電的 $-\text{NH}_3^+$ 也會和 Cu^{2+} 產生排斥力，降低其餘尚未質子化的胺基($-\text{NH}_2$)對 Cu^{2+} 進行吸附能力。

3. 在 pH 值為 5 至 8 時， H^+ 的濃度相對較低，有利於錯合反應的進行，胺基($-\text{NH}_2$)不易形成 $-\text{NH}_3^+$ ，胺基($-\text{NH}_2$)對 Cu^{2+} 吸附效果大為提升。
4. 幾丁聚醣顆粒對 Cr^{3+} 的吸附，以胺基($-\text{NH}_2$)及羥基($-\text{OH}$)為主，配位數為 6，和中心 Cr^{3+} 結合，形成錯合物。
5. 因受 H^+ 濃度的影響，在 pH 值為 5 至 8 時，對鉻離子的吸附效果較好，對不同金屬離子吸附能力的比較，則是 Cr^{3+} 的吸附能力較 Cu^{2+} 為佳。
6. 錯合反應為吸熱反應，溫度上升會降低錯合能力，因此溫度越高，吸附金屬離子的速度越慢，但對最終的吸附量並無顯著的影響。
7. 幾丁聚醣顆粒對金屬離子的吸附，反應級數為 0.6，因為顆粒質量主要集中於鐵粉顆粒，質量增加 2 倍，吸附初速率約增加 1.5 倍。
8. 無論在高濃度或低濃度的 Cr^{3+} 及 Cu^{2+} 溶液中，幾丁聚醣顆粒對吸附 Cr^{3+} 及 Cu^{2+} 都有很好的效果，都可將金屬離子降低至 35ppm 以下。

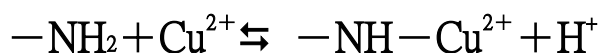
	移除率	每克幾丁聚醣顆粒吸附金屬離子質量(mg)
銅離子	88.00%	35.2
鉻離子	99.78%	39.91

四、幾丁質及幾丁聚醣顆粒吸附能力的比較

1. 對 Cu^{2+} 的吸附；幾丁聚醣顆粒 > 藥品級幾丁質 > 自製幾丁質。
對 Cr^{3+} 的吸附；幾丁聚醣顆粒 > 自製幾丁質 > 藥品級幾丁質。
2. 幾丁聚醣表面的具有去乙酰基($-\text{CH}_3\text{CO}$)之後的大量胺基($-\text{NH}_2$)，較羥基($-\text{OH}$)為極性強的配基，因此幾丁聚醣顆粒對金屬離子的吸附能力最佳。
3. 幾丁聚醣溶於弱酸溶液中，可形成可以較小的分子，加大反應面積，但為溶液，不方便使用，故和奈米大小的 Fe_3O_4 結合成幾丁聚醣顆粒，可大幅提升反應面積，因此吸附能力較幾丁質有相當明顯的提升。
4. 自行從蝦殼中萃取幾丁質和藥品級的幾丁質，對金屬離子的吸附能力差異不大，自製幾丁質對 Cr^{3+} 的吸附能力較佳，可能是從蝦殼中所萃取的幾丁質，表面具有某種官能基，對 Cr^{3+} 錯合較佳。

五、幾丁聚醣顆粒表面金屬離子的移除

1. 幾丁聚醣顆粒是利用表面的胺基($-\text{NH}_2$)對金屬離子產生錯合，在錯合的過程中，胺基($-\text{NH}_2$)會放出 H^+ ，如果溶液中的 H^+ 濃度過高，反應平衡會向左移動，可將錯合的中心金屬離子釋放出來。



2. 當 pH 值越低時，幾丁聚醣表面金屬離子的移除率越高，浸泡在 pH 值等於 2 的 H_2SO_4 溶液 48 小時後，大約可以移除其表面 40% Cu^{2+} 。
3. 對 Cr^{3+} 的移除能力，浸泡在 pH 值等於 2 的 H_2SO_4 溶液 48 小時後，大約可以移除其表面 30% Cr^{3+} ， Cr^{3+} 的移除能力較差，是因形成較為穩定的錯合物。
4. 幾丁聚醣顆粒表面金屬離子的移除速率，第 0 至 24 小時快於第 24 至 48 小時，是因為溶液中的 H^+ 濃度下降，反應不易向左移動。
5. 當溶液的 pH 值接近 7 時， H^+ 濃度的濃度過低，反應無法向左移動，故無法移除幾丁聚醣顆粒表面的金屬離子。

捌、結論

1. 在 pH 值等於 7 時，幾丁聚醣可以和鐵粉的有效接附，因鐵粉具有磁力，可以外加磁場加速收集，提升對金屬離子的吸附效率。
2. 我們自行從蝦殼中萃取的幾丁質和實驗室中藥品級的幾丁質，對 Cu^{2+} 及 Cr^{3+} 吸附效果並無明顯差異，因此我們都使用蝦殼中萃取的幾丁質，製作幾丁聚醣顆粒。
3. 對 Cu^{2+} 及 Cr^{3+} 吸附效果及速率，因具有胺基($-\text{NH}_2$)，且顆粒變小，反應面積增加，幾丁聚醣顆粒遠優於幾丁質。
4. H^+ 會影響幾丁質表面羥基($-\text{OH}$)的帶電狀況，也可能使幾丁聚醣顆粒表面胺基($-\text{NH}_2$)帶正電，pH 值對吸附的情影響很大，結果顯示 pH 值等於 6 和 7 左右，有最好的吸附效果，如此增加其使用的便利性。
5. 溫度越高，吸附的速率越差，因此在常溫下有很好的吸附效果。
6. 幾丁聚醣顆粒對 200ppm 的 Cu^{2+} 及 Cr^{3+} 溶液，移除率約可達到 88% 到 90%，可使水中金屬離子的含量降至原來的 10% 以下。
7. 可由 H^+ 濃度較高的 H_2SO_4 溶液，移除幾丁聚醣顆粒表面所吸附的金屬離子，使幾丁聚醣顆粒具有重複利用性，降低化學藥品對環境的影響。

玖、參考資料

- 一、“含幾丁聚醣吸附劑的製備與特性研究：重金屬移除”國立交通大學碩士論文，張煜欣(2008)。
- 二、龍騰高中化學(化學反應速率、有機化合物、錯合物)。
- 三、第 52 屆中小學科學展覽會國中組化學科 / 毒物終結者：甲殼素吸附金屬離子與色素之探討。
- 四、第 52 屆中小學科學展覽會高中組化學科 / 結合幾丁聚醣及聚麩胺酸對重金屬離子吸附之研究—研發全新吸附暨檢測之循環系統。
- 五、<http://zh.wikipedia.org/zh-tw/> 維基百科。