

中華民國第 51 屆中小學科學展覽會 作品說明書

國中組 化學科

030214

膜力奇蹟

—以蛋殼膜粉吸附重金屬離子與色素之研究

學校名稱：臺中市立潭秀國民中學

作者： 國二 林易叡 國二 賴柏丞 國二 林韋辰	指導老師： 劉佳雲 蔡幸娟
---	-----------------------------

關鍵詞：蛋殼膜、重金屬離子、螯合

摘要

蛋殼膜的主要成份是蛋白質，含有豐富的胺基酸，其結構上的特殊官能基胺基（ -NH_2 ）和羧基（ -COOH ）對金屬離子具有螯合作用，而且難溶於水。實驗結果顯示蛋殼膜粉對於帶正電的金屬離子(包括 H^+ 離子)以及食用色素，皆能有良好的吸附效果。此外我們發現 H^+ 離子與金屬離子存在著競爭關係，在較酸的環境下，即使銅離子濃度比氫離子濃度大 100 倍時，蛋殼膜粉仍優先吸附氫離子。蛋殼膜粉對離子的螯合能力比較為 $\text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。以蛋殼膜粉螯合 Cu^{2+} 離子而言，最小偵測極限可達 10^{-4}M 。蛋殼膜粉螯合金屬離子與吸附色素的過程為一個可逆反應，利用較高濃度的酸性水溶液，使反應逆向進行達到再生，再生的蛋殼膜粉仍然具有螯合銅離子與吸附色素的能力。

壹、 研究動機

蛋殼是常見的廚房廢棄物，這些很佔空間又容易發臭的有機物質，若被隨地丟棄勢必對環境造成嚴重污染，其中蛋殼膜內含有蛋白質，為生物體內經細胞組織微妙而複雜的作用所產生的天然聚合物，蘊含豐富的潛在胺基酸資源。曾有美容雜誌報導過蛋殼膜可以用來拔鼻頭粉刺，我們異想天開的推測蛋殼膜或許能用來捕捉水中重金屬離子及食用色素，此將兼具有環保與實用價值。

貳、 研究目的

- 一、 蛋殼膜的性質探討
 - (一) 外觀的觀察
 - (二) 探討蛋殼膜粉的吸附特性
- 二、 吸附各種金屬離子及食用色素的情形
- 三、 反應時間、蛋殼膜粉的顆粒大小、溫度對吸附銅離子效果的影響
- 四、 探討 H^+ 離子與金屬離子對蛋殼膜粉之吸附競爭關係
- 五、 探討蛋殼膜粉對不同金屬離子之吸附能力比較
- 六、 探討蛋殼膜粉對銅離子的吸附極限
- 七、 探討蛋殼膜粉吸附後再生的可能性

參、 研究設備及器材

設備	電子天秤、抽氣過濾裝置、燒杯、量瓶、量筒、濾紙、漏斗、鑷子、篩子、滴管、玻棒、洗滌瓶、電導度計、pH 計、高速粉碎機
藥品	蛋殼、蒸餾水、CuSO ₄ 、NiSO ₄ 、CoCl ₂ 、H ₂ SO ₄ 、NaOH、食用色素

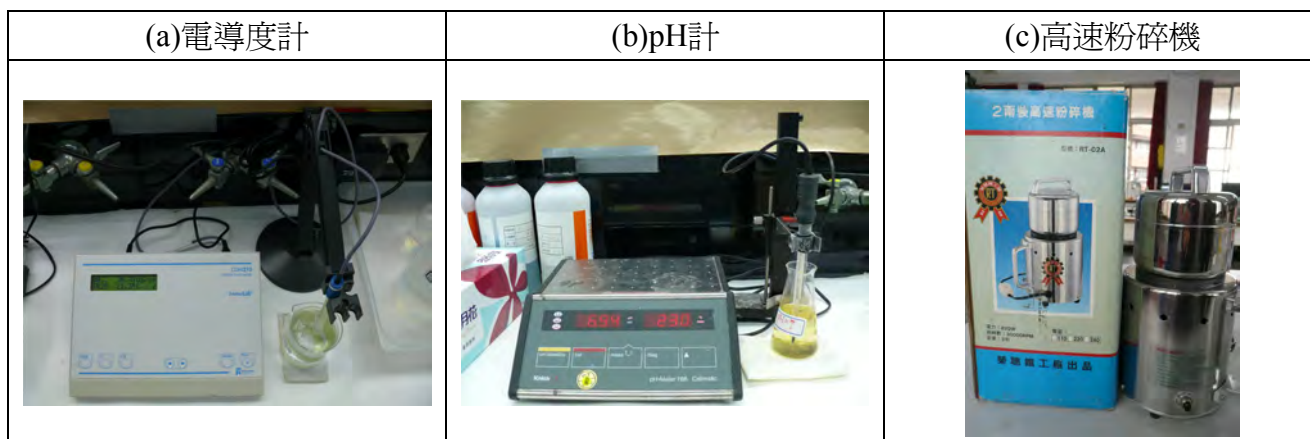


圖 一 研究設備

肆、 研究原理

重金屬是不精確的名詞，有很多種說法。依環境污染的定義，重金屬為密度大於 4 或原子量在 40 以上的金屬原子，如鋅、錳、銅、鉛、汞、鎘、鎳、銀等。其污染的特點在於它不能被微生物所分解，相反地，它可以經由食物鏈進入人體，之後不易排泄，能在人體的一定部位累積，導致慢性中毒，而中毒後又極難治療。因此，世界各國都把重金屬列為水質的監測項目，並嚴格控制水中重金屬的濃度^{1~3}。本研究主要針對銅、鎳、鈷離子進行吸附實驗，上述研究標的之理化及毒理特性，大致描述如下：

金屬銅也是人體內所必需之微量金屬之一，台灣目前銅的飲用水標準訂為 1.0mg/L²，但攝取太多時亦會對人體造成傷害。銅為電鍍工業中所使用的重要重金屬之一，其高劑量的放流水造成金屬銅在人體的大腦、胰、肝、皮膚和心肌內沉澱累積，進而危害到人體健康。台灣有名的二仁溪綠牡蠣事件，就是廢五金業者燃燒廢五金並用硫酸、硝酸等溶液將重金屬酸

洗出來，使廢酸液中含有濃度很高之重金屬，未經處理排放出來流至附近海域，造成牡蠣吸收大量銅離子而形成綠牡蠣。

金屬鎳被應用在電鍍工廠中，因此也存在於廢水中。大約有 40%金屬鎳被利用在鋼鐵工廠、電池廠及生產合金的工廠。許多從事電鍍業、油漆業、電池業工人得到皮膚炎，皆是由於鎳中毒造成的。

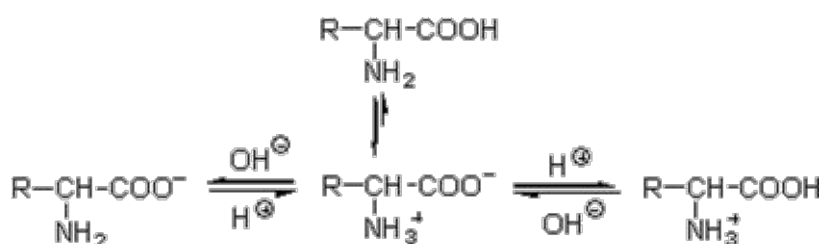
鈷為有光澤的銀灰色金屬，金屬鈷具有鐵磁性和延展性，在硬度、抗拉強度和機械加工性能等方面比鐵優良。對人體的影響主要是胃部方面的不適，但也包含血尿的產生，皮膚接觸到鈷可能發生過敏性皮膚炎。許多重金屬會在飲食中不知不覺被吸收累積在生物體內，長久以來則會對生物體造成慢性中毒，因此去除廢水中重金屬是一件不容小覷之工作。

食用色素是用以改善食品加工後外觀的染料、顏料或其他添加劑。食品使用色素的主要目的，即在於美化食品外觀，以增進食慾。食用色素以來源的不同可分為兩大類，分別是天然色素和人工色素。天然色素主要來源有三方面是植物、動物和微生物。人工色素目前可使用的法定食用煤焦色素只有下列八種：紅色六號、紅色七號、紅色四十號、黃色四號、黃色五號、綠色三號、藍色一號、藍色二號等。現行我國法定人工食用色素只有前述八種，工業用色素不得用於食品中。新鮮的蔬菜、水果、肉類、魚貝類、海帶、海苔、茶葉、味噌、醬油等食品都不得使用色素。攝取多量的人工色素對人體並沒有任何的好處，而可能會有害處，因此選購食品應盡量避免選擇色彩鮮艷或是著有奇異色澤的食品。

一般雞蛋組成，蛋殼約佔整顆蛋的 10 %~11 %重量，厚度約 0.2~0.4 mm⁴，我國每年生產約雞蛋 65 億顆，因此雞蛋已成為國民可廉價取得的重要動物性蛋白質來源。但是每年卻也產生約 692 公噸之廢棄蛋殼⁵，如果這些蛋殼沒有經妥善處理，將很有可能造成環境污染。

關於蛋殼應用：目前最常利用在飼料上的營養劑⁶、食品上的強化營養劑⁷、衣物漂白劑⁸及煨燒後有良好的抑菌效果⁹；為了更廣泛的利用回收資源，我們專注較少為人利用的蛋殼膜上，因此將蛋殼回收並以醋酸溶解蛋殼，探討蛋殼膜的基本特性及利用於其他用途之可行性。

蛋殼膜主要的成分是纖維性蛋白質，不易溶於水。其中含有大量的角蛋白(Keratin)廣泛存在於人和動物的表皮，並且是毛髮、羽毛、指甲中的主要成分。蛋白質由胺基酸構成，胺基酸(如圖二)為分子結構中含有胺基(—NH₂)和羧基(—COOH)的有機化合物¹⁰。特定官能基的帶有電荷，具有螯合陽離子如金、銅、鐵、過渡元素及其他重金屬離子之特性¹¹⁻¹²



圖二 胺基酸的離子性質

假如蛋殼膜與溶液中的離子產生吸附作用，我們將可以觀察電導度有下降的趨勢，為了釐清造成電導度值下降的原因，到底來自吸附氫離子或是金屬離子，我們也同時測量水溶液 pH 值的變化。

伍、 研究過程及方法

蛋殼膜粉的製造¹¹

1. 收集來自學校廚房的新鮮蛋殼，以清水洗去殘留蛋液。
2. 將蛋殼浸泡於重量百分濃度 70%的醋酸水溶液中，直到蛋殼完全溶解。
3. 取出蛋殼膜，以蒸餾水沖洗至呈現中性。
4. 室溫下乾燥蛋殼膜後，以高速粉碎機磨粉並且過篩。

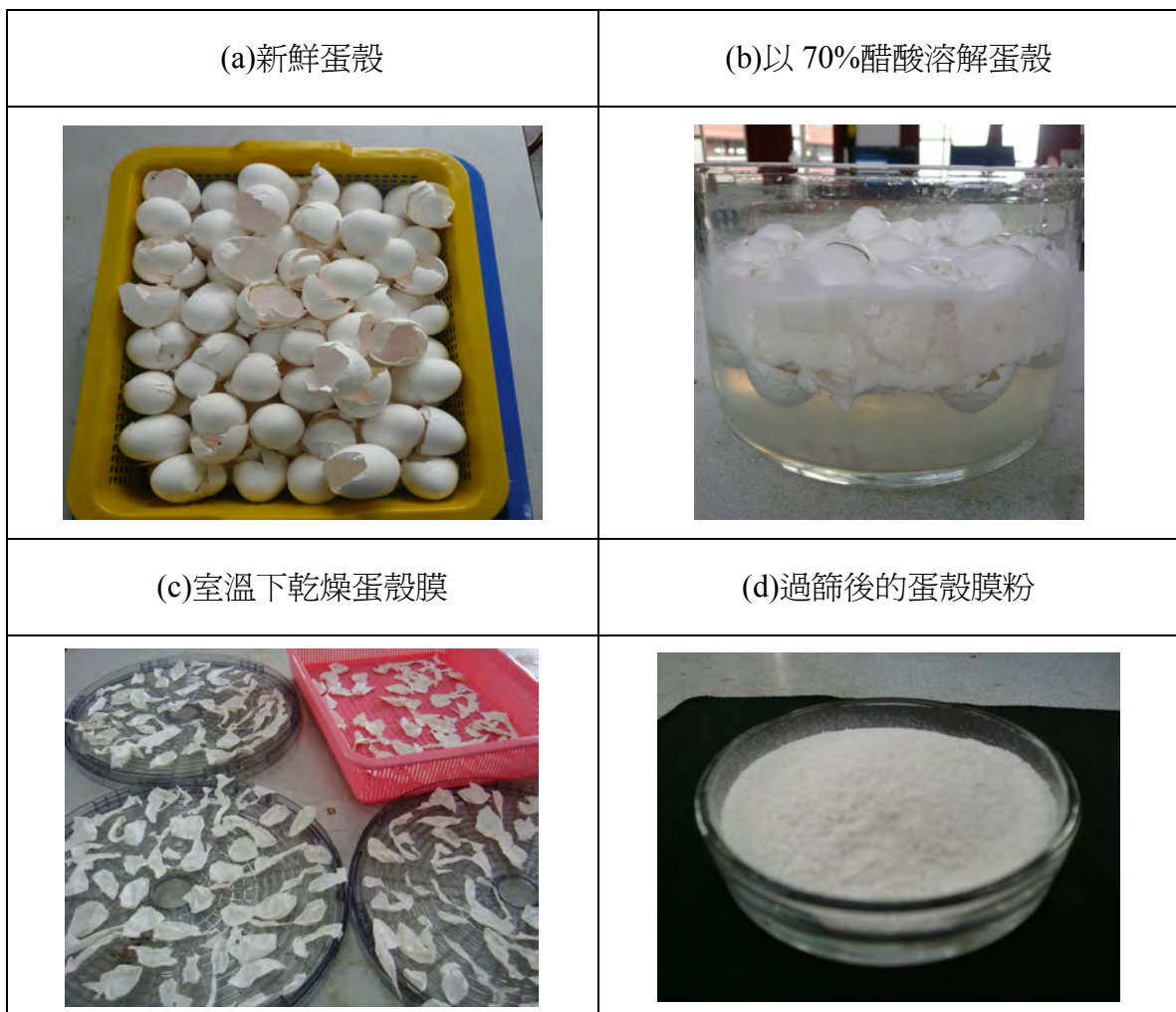


圖 三 蛋殼膜粉的製造

一、蛋殼膜的性質探討

1. 以肉眼觀察蛋殼膜的外觀。
2. 製備pH=2、pH=4的硫酸水溶液及pH=12的氫氧化鈉水溶液。
3. 取過篩的蛋殼膜粉 0g、0.3g、0.5g、1.0g、1.5g 置於燒杯中，加入 100ml 上述水溶液，靜置使其反應一天。
4. 過濾並觀察沉澱物顏色，留取濾液，測量電導度及 pH 值¹³。
5. 另取pH=7的蒸餾水，依照上述步驟作實驗對照組。

二、探討蛋殼膜粉對各種金屬離子的吸附現象

1. 製備 0.1M CuSO_4 、 NiSO_4 、 CoCl_2 水溶液，與紅色六號、綠色、藍色一號、黃色四號色素水溶液。
2. 取過篩的蛋殼膜粉 1.5g 置於燒杯中，加入 100ml 上述水溶液，靜置使其反應一天。
3. 過濾並以蒸餾水沖洗，觀察沉澱物顏色。
4. 另取 100ml 蒸餾水，依照上述步驟作實驗對照組。



圖 四 吸附反應的實驗流程

三、反應時間、蛋殼膜粉的顆粒大小、溫度對吸附銅離子效果的影響

1. 製備 0.01M CuSO₄ 水溶液。
2. 取六個燒杯各別放入過篩的蛋殼膜粉 0.5g，加入 100ml 上述水溶液，靜置使其反應 0、6、15、24、48、72 小時。
3. 取完整未磨粉、粗顆粒、過篩的蛋殼膜粉各 0.5g 置於燒杯中，加入 100ml 上述水溶液，靜置使其反應一天。
4. 取三個燒杯各別放入過篩的蛋殼膜粉 0.5g，加入 100ml 上述水溶液，控制環境溫度各別為室溫 27°C、冷水浴 20°C、冰箱 15°C，靜置使其反應一天。
5. 過濾並留取濾液，測量電導度。
6. 以蒸餾水沖洗沉澱物數次，觀察沉澱物顏色。

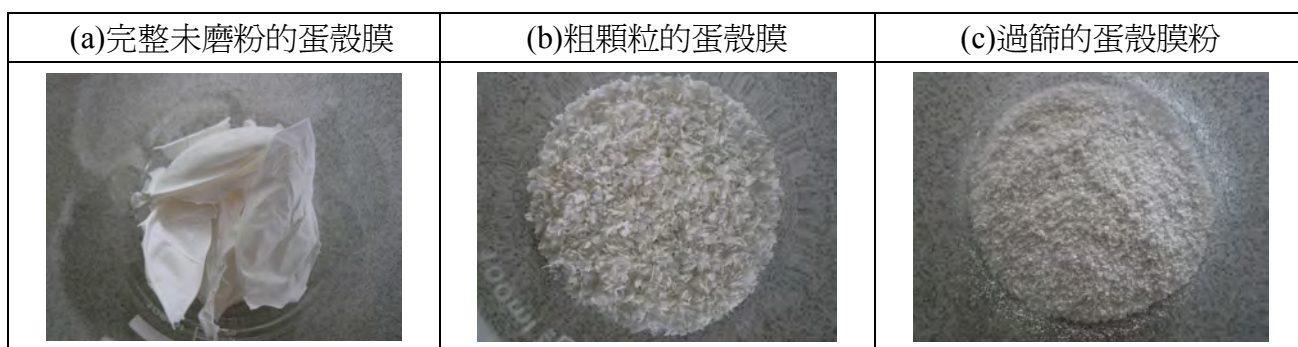


圖 五 不同顆粒大小的蛋殼膜

四、探討H⁺離子與金屬離子對蛋殼膜粉之吸附競爭關係

1. 以 pH=2 的硫酸製備 0.01M CuSO₄、Ni SO₄、CoCl₂ 水溶液。
2. 取過篩的蛋殼膜粉0g、0.3g、0.5g、1.0g、1.5g置於燒杯中，加入100ml上述水溶液，靜置使其反應一天。

3. 過濾並留取濾液，測量電導度及 pH 值。
4. 以蒸餾水沖洗沉澱物數次，觀察沉澱物顏色。

五、探討蛋殼膜粉對不同金屬離子之吸附能力比較

1. 以硫酸調整 pH 值並控制在 pH=4，製備 0.01M CuSO₄、Ni SO₄、CoCl₂ 水溶液。
2. 取過篩的蛋殼膜粉 0g、0.3g、0.5g、1.0g、1.5g 置於燒杯中，加入 100ml 上述水溶液，靜置使其反應一天。
3. 過濾並留取濾液，測量電導度及 pH 值。
4. 以蒸餾水沖洗沉澱物數次，觀察沉澱物顏色。

六、探討蛋殼膜粉對銅離子的吸附極限

1. 製備不同濃度(1M、10⁻¹M、10⁻²M、10⁻³M、10⁻⁴M)的 CuSO₄ 水溶液。
2. 取五個燒杯分別放入過篩的蛋殼膜粉 0.5g，加入 100ml 上述水溶液，靜置使其反應一天。
3. 過濾並以蒸餾水沖洗沉澱物數次，觀察沉澱物顏色。

七、探討蛋殼膜粉吸附後再生的可能性

1. 取已吸附 Cu²⁺ 及已吸附色素的蛋殼磨粉，分別加入 pH=2 的硫酸水溶液，靜置使其完全反應。
2. 過濾，以蒸餾水沖洗沉澱物呈中性並加以乾燥，分別再加入 0.01M CuSO₄ 水溶液以及色素水溶液，觀察其吸附情形。

陸、 研究結果與討論

一、 蛋殼膜的性質探討

(一) 外觀的觀察

1. 觀察蛋殼膜的外觀，剛從新鮮雞蛋剝下的蛋殼膜看起來是粉紅色，且具有韌性的半透明薄膜如圖六(a)；經由醋酸水溶液徹底清除蛋殼，再以蒸餾水反覆清洗直到蛋殼膜成中性後，蛋殼膜顏色呈現白色，且一樣具有韌性如圖六(b)；自然乾燥的蛋殼膜如圖六(c)，顏色潔白、質地輕且強韌；經由研磨機磨成粉末且過篩後的蛋殼膜粉如圖六(d)所示。
2. 100 顆新鮮雞蛋的蛋殼約可得 8 克過篩的蛋殼膜粉。

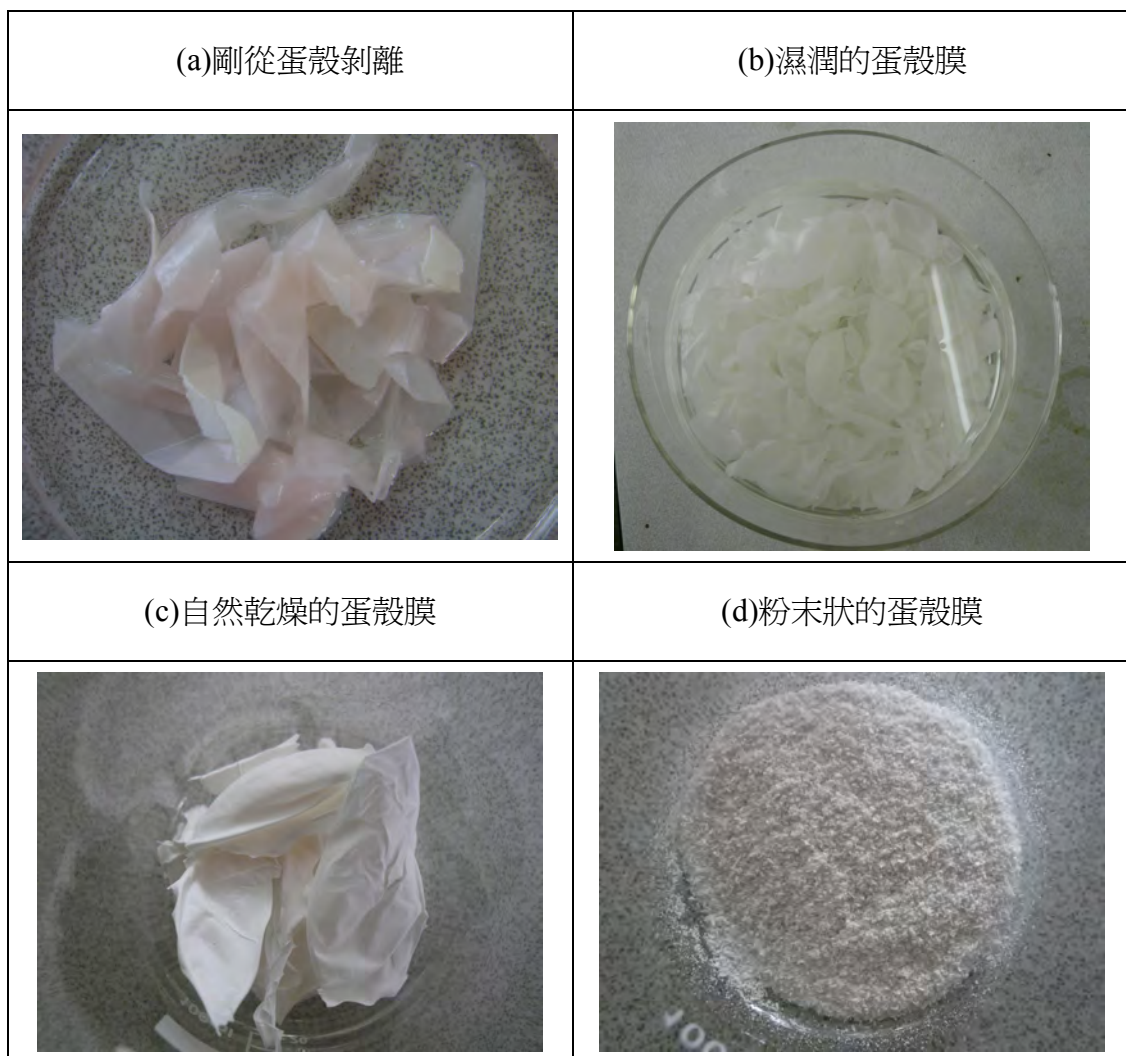
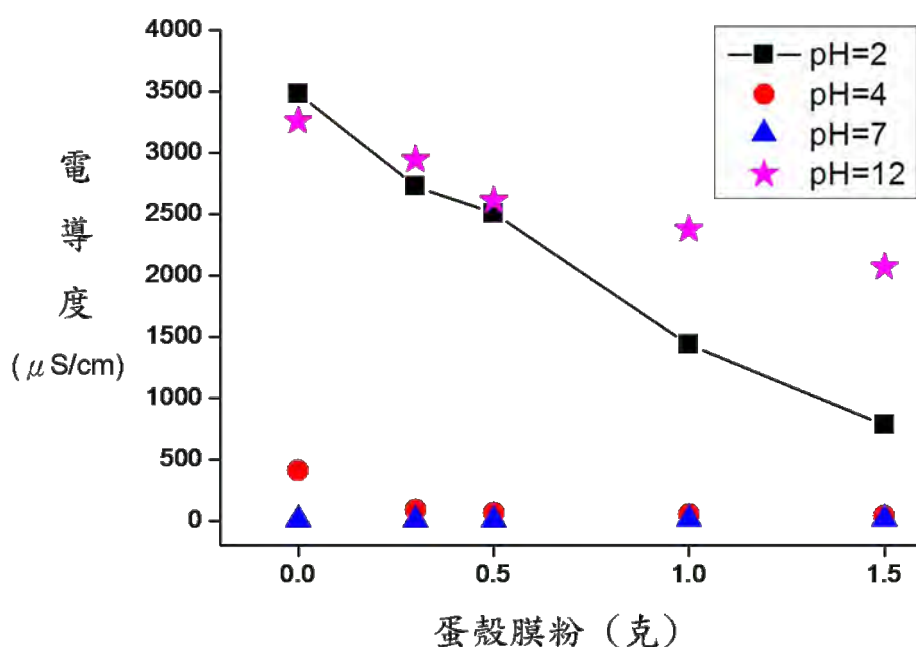


圖 六 蛋殼膜的外觀觀察

(二) 探討蛋殼膜粉的吸附特性

1. 改變蒸餾水的 pH 值，加入蛋殼膜粉反應一天後，以濾液的電導度對蛋殼膜粉的克數作圖，如圖七所示。濾液的 pH 值變化如圖八所示，詳細的電導度數值及 pH 值列於附錄表三及表四。過濾出來的蛋殼膜粉乾燥後皆呈白色，而濾液皆為無色透明。
2. 由圖七可以發現，不論是存在較多 H^+ 離子的酸性水溶液，或是 OH^- 離子較多的鹼性水溶液，經由蛋殼膜粉的加入，皆能看到濾液的電導度數值有下降的趨勢。其中又以在 $pH=2$ 的環境下，濾液的電導度下降趨勢最為明顯，這表示蛋殼膜粉對酸性水溶液中的 H^+ 離子靈敏度最佳。
3. 根據圖八的濾液 pH 數值顯示， $pH=2$ 的環境下，隨著蛋殼膜粉的添加，濾液的 pH 值有上升的趨勢，說明了電導度下降的實驗結果，應該是因為水溶液中的 H^+ 離子被蛋殼膜粉吸附而逐漸減少的緣故，**表示蛋殼膜粉能吸附帶正電的離子而且效果最為顯著。因此我們進而研究以蛋殼膜粉吸附水溶液中帶正電之金屬離子的可能性。**



圖七 在不同 pH 的環境下，蛋殼膜粉與水溶液反應一天，其濾液的電導度變化

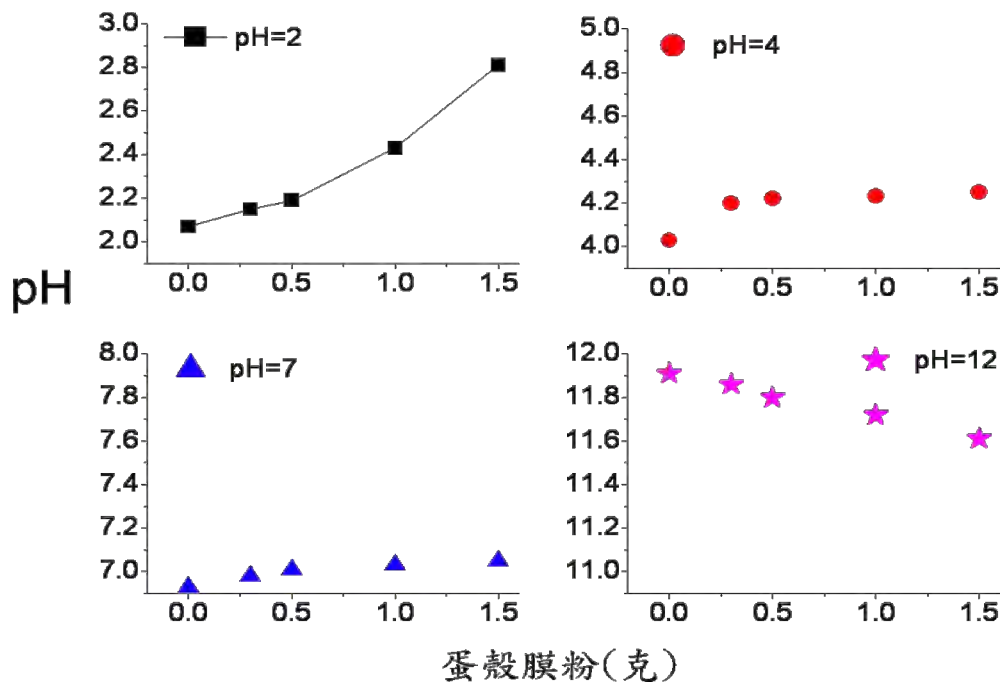


圖 八 在不同 pH 的環境下，蛋殼膜粉與水溶液反應一天，其濾液的 pH 值變化

二、吸附各種金屬離子及食用色素的情形

1. 如圖九及圖十，蛋殼膜粉與 $10^{-1}M$ 金屬離子溶液、食用色素水溶液反應一天後過濾，以蒸餾水清洗沉澱物數次，將殘留在濾紙上的金屬離子、色素水溶液去除，使其自然乾燥後，蛋殼膜粉會呈現該離子、色素的顏色。以銅離子表現出來的藍色最為明顯，鎳離子呈現淡綠色，而鈷離子的顏色不容易觀察。各種色素的顏色皆能清楚、鮮豔的呈現。
2. 實驗結果顯示蛋殼膜粉能有效吸附帶正電的金屬離子，這是因為蛋殼膜是由角蛋白組成的纖維狀薄膜，由多種胺基酸聚合而成，結構上為數眾多的**氨基(—NH₂)與羧基(—COO⁻)**，前者具有孤對電子對以及後者帶負電的特性，具有螯合金屬離子的作用^{10-11,14}，**正因如此金屬離子可以穩定的吸附在蛋殼膜上，以蒸餾水沖洗而不會褪色。**
3. **色素分子結構中羥基(—OH)上的氧原子，與蛋殼膜粉中氨基(—NH₂)上的氫形成氫鍵，因此具有良好吸附能力。**


(a) 10^{-1} M 硫酸銅(Cu^{2+})—藍色	(b) 10^{-1} M 氯化亞鈷(Co^{2+})—白色
	
(c) 10^{-1} M 硫酸鎳(Ni^{2+})—淡綠色	(d) 蒸餾水—白色

圖 九 蛋殼膜粉成功捕抓金屬離子，呈現該離子的顏色


(a) 食用紅色六號	(b) 食用藍色一號
	
(c) 綠色(黃色四號 57%+藍色一號 43%)	(d) 食用黃色四號

圖 十 蛋殼膜粉成功吸附食用色素，呈現出鮮豔的顏色

三、反應時間、蛋殼膜粉的顆粒大小、溫度對吸附銅離子效果的影響

(一)改變反應時間對吸附銅離子效果的影響

1. 由於吸附金屬離子的蛋殼膜粉之顏色判斷較為主觀，所以我們也測量濾液的電導度數值。隨著蛋殼膜粉的添加，金屬離子會被吸附，使得溶液中自由離子減少，將造成電導度下降，藉此來觀察金屬離子被吸附的成效。
2. 如圖十一所示，改變蛋殼膜粉吸附銅離子的反應時間，由反應 0 小時至 72 小時，吸附時間久電導度數值下降越多，詳細的電導度數值列於附錄表五。這是因為蛋殼膜粉重量很輕，容易堆疊於溶液表面與燒杯的器壁上，需要一段時間等待其完全沉降到溶液中，才能發揮吸附的效果。在此反應中水溶液的銅離子為過量，直到反應 24 小時後 0.5 克蛋殼膜粉對銅離子的吸附量約達飽和，此時再延長反應時間電導度也不再下降，因此我們將最佳的吸附時間控制在 24 小時。

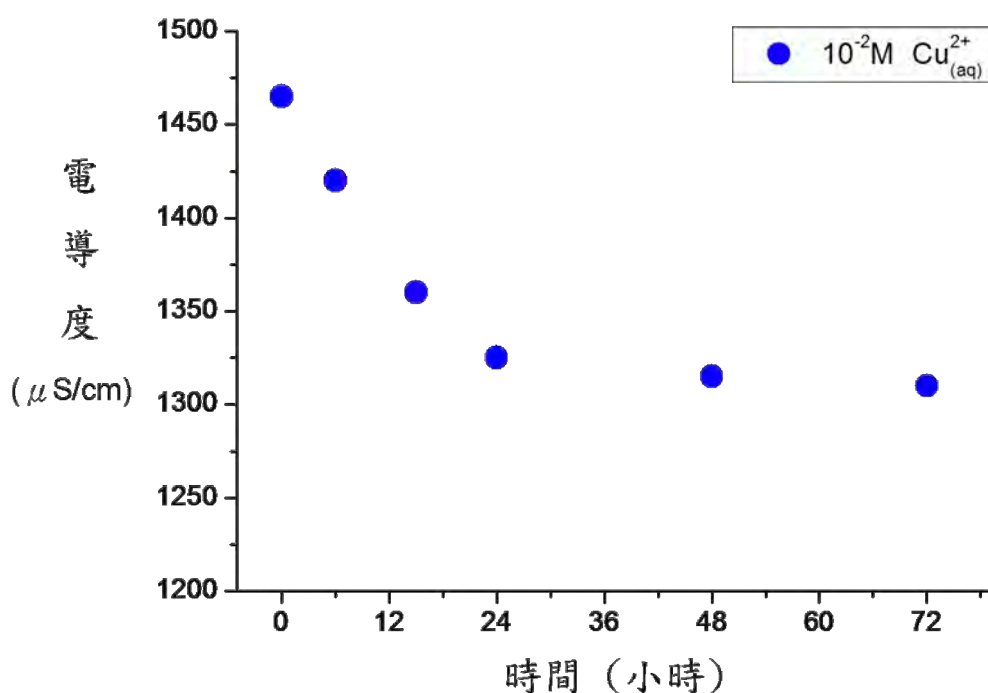


圖 十一 不同的反應時間，0.5 克蛋殼膜粉吸附銅離子的電導度變化

(二) 蛋殼膜粉的顆粒大小對吸附銅離子效果的影響

1. 我們發現無論何種顆粒大小皆能吸附銅離子而成藍色如圖十二所示。
2. 由表一的電導度數據顯示**蛋殼膜粉的顆粒大小對於吸附能力並無重大的影響**，由於考量秤取的便利性，我們還是決定將蛋殼膜粉處理成較細的粉末狀來進行反應。

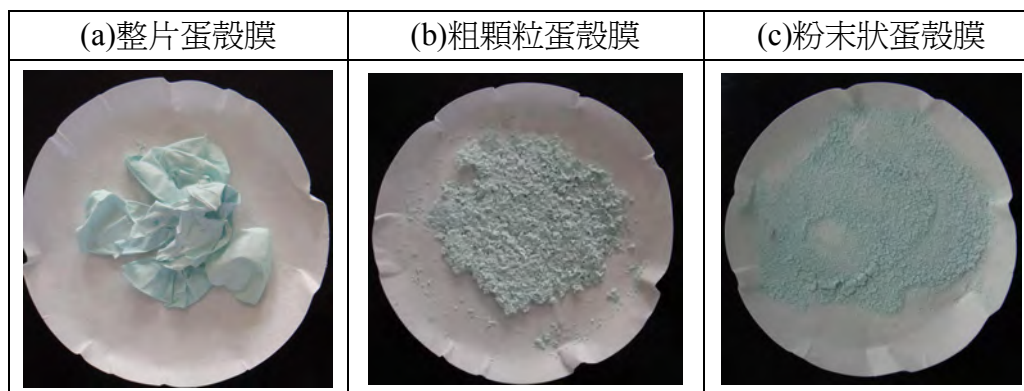


圖 十二 不同顆粒大小蛋殼膜粉皆能成功捕抓銅離子

蛋殼膜粉狀態		濾液的電導度($\mu\text{ S/cm}$) (在水溶液中銅離子為過量)
0 克		1459
0.5 克	整片蛋殼膜	1292
	粗顆粒蛋殼膜	1287
	粉末狀蛋殼膜	1282

表 一 不同顆粒大小蛋殼膜粉，與 10^{-2} M Cu^{2+} 溶液反應一天，其濾液電導度數值變化

(三) 溫度對吸附銅離子效果的影響

1. 由表二的電導度數據顯示**溫度對於吸附能力並無重大的影響**。

反應溫度		濾液的電導度($\mu\text{ S/cm}$) (在水溶液中銅離子為過量)
未添加蛋殼膜粉		1413
0.5 克 蛋殼膜粉	27°C	1322
	20°C	1321
	15°C	1326

表 二 改變反應溫度與 10^{-2} M Cu^{2+} 溶液反應一天，其濾液電導度數值變化

四、探討 H^+ 離子與金屬離子對蛋殼膜粉之吸附競爭關係

1. 由上述的實驗中，我們可以發現蛋殼膜粉對於帶正電的離子具有良好的吸附能力，那如果水溶液中的金屬離子與氫離子同時存在且濃度相同時，到底哪種帶正電荷的離子會優先被蛋殼膜吸附呢？因此我們配置 pH=2 的 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 H^+ 離子水溶液，添加 0 克至 1.5 克的蛋殼膜粉反應一天，觀察蛋殼膜粉顏色的變化(如圖十三)，並測量濾液的電導度值(如圖十四)及 pH 值(如圖十五)，詳細的電導度數值及 pH 值列於附錄表六及表七。
2. 如圖十三所示，在 H^+ 離子與金屬離子同時存在且濃度相同時，過濾得到的蛋殼膜粉無法呈現該金屬離子所特有的顏色，連呈色最明顯的藍色銅離子都無法以肉眼觀察。因此我們推測**當 H^+ 離子與金屬離子同時存在且濃度相同時，蛋殼膜粉對金屬離子的吸附能力大幅減弱，此時蛋殼膜粉將優先與 H^+ 離子結合。**
3. 為了排除肉眼對於顏色觀察可能造成誤判的疑慮，我們對於濾液的電導度與 pH 值進行測量，如圖十四及圖十五所示。三種金屬離子及 H^+ 離子的濾液皆測得電導度下降的趨勢，即表示溶液中的自由離子，隨著蛋殼膜粉的添加而被吸附，皆有逐漸減少的情形。
4. 但是配合測量濾液 pH 數值的變化，我們發現此時溶液中的氫離子濃度也有大幅度的減少，而且不論是何種金屬離子其濾液的 pH 數值變化，與蛋殼膜粉吸附氫離子所造成的 pH 數值變化幅度極為相似。再加上反應後蛋殼膜粉無法呈現該金屬離子所特有的顏色，我們認為蛋殼膜粉吸附 H^+ 離子的能力最佳，優於吸附金屬離子。這是因為 H^+ 離子較小的緣故¹⁵，使得吸附過程中立體阻礙較小，所以較具優勢。

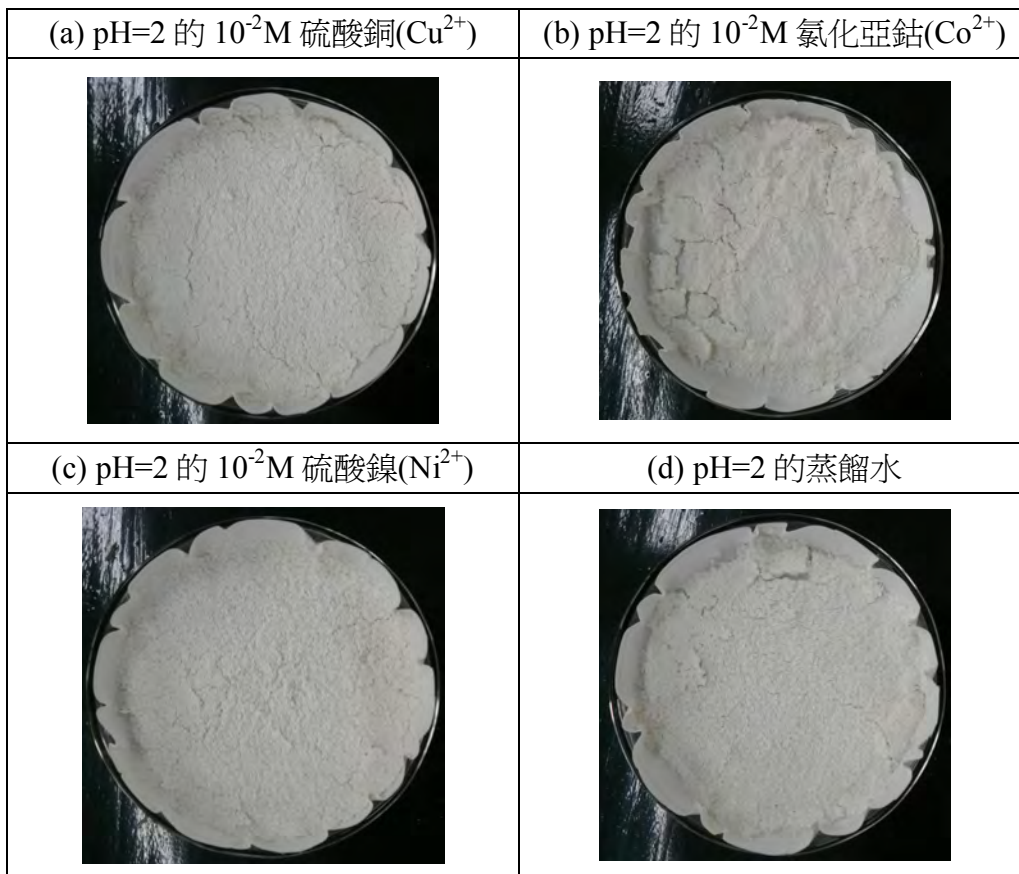


圖 十三 pH=2 的環境下，反應後蛋殼膜粉無法呈現該金屬離子所特有的顏色

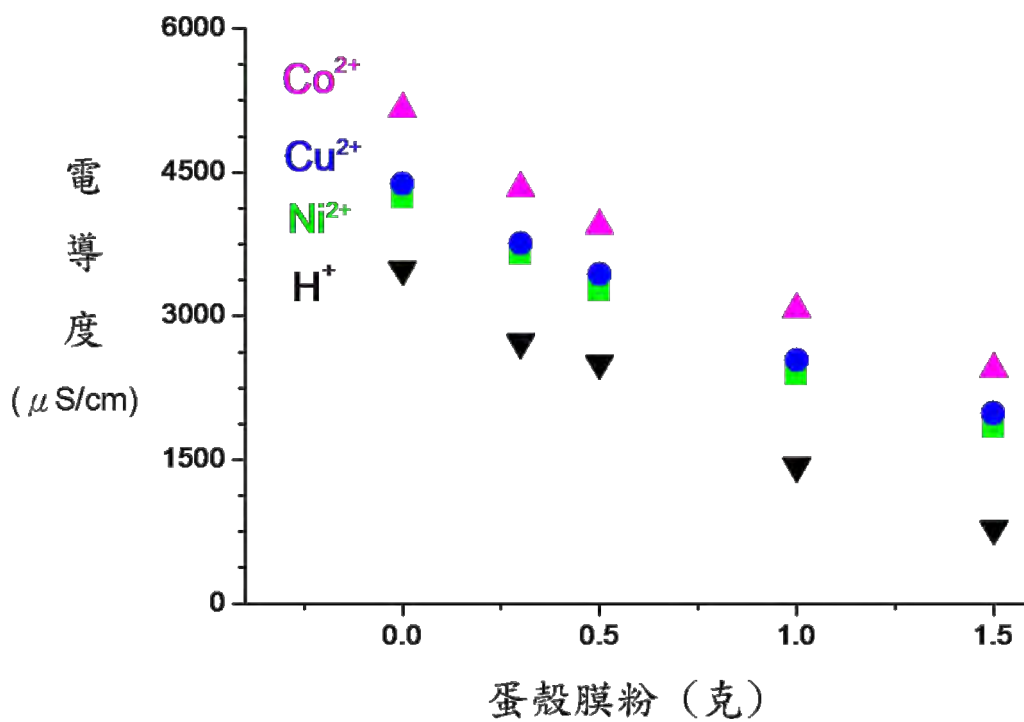


圖 十四 pH=2 的環境下，蛋殼膜粉吸附各種金屬離子後，其濾液的電導度變化

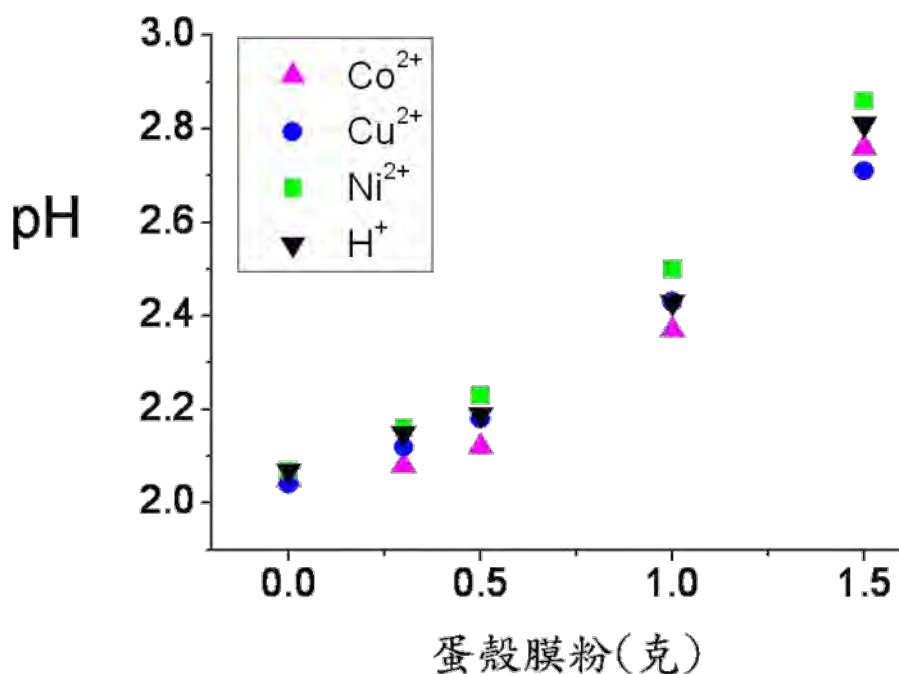


圖 十五 pH=2 的環境下，蛋殼膜粉吸附各種金屬離子後，其濾液的 pH 變化

五、探討蛋殼膜粉對不同金屬離子之吸附能力比較

1. 電導度的下降來自於 H⁺ 離子或是金屬離子被吸附，為了降低 H⁺ 離子的影響，以及 Cu²⁺ 及 Co²⁺ 為弱鹼陽離子，在水中會水解而成酸性¹⁶，我們將實驗條件控制在 pH=4 (H⁺ 離子濃度為 10⁻⁴M) 的弱酸環境下，而金屬離子濃度設定在 10⁻²M。
2. 如圖十六所示，在 pH=4 的環境下，蛋殼膜粉與 10⁻²M 金屬離子溶液反應一天後過濾，以蒸餾水清洗沉澱物數次，將殘留在濾紙上的金屬離子水溶液去除，其吸附的顏色以銅離子表現出來的藍色最為明顯，鎳離子與鈷離子的顏色不容易觀察。
3. 在 pH=4 的條件下，鎳離子與氫離子的電導度下降曲線相似(如圖十七)，再加上 pH 值的觀察(如圖十八)，兩者 pH 值變化幅度相似，詳細的電導度數值及 pH 值列於附錄表八及

表九。所以我們推測在 pH=4 的環境下氫離子與蛋殼膜粉的結合情形較鎳離子好，也就是蛋殼膜粉在同時存在 10^{-4}M H^+ 離子及 10^{-2}M Ni^{2+} 離子的環境下，仍然優先抓取氫離子。

4. 如圖十七所示銅離子與鈷離子的吸附曲線皆能到良好的線性，線性迴歸係數皆為 0.97，顯示蛋殼膜粉由 0 克添加到 1.5 克的吸附過程中，其吸附量皆未達飽和。由兩者斜率可知，銅離子的斜率絕對值為 151.7 相較於鈷離子的斜率絕對值為 70.5 更大，表示以蛋殼膜粉吸附銅離子的效果更好。這可能是因為銅離子半徑為 0.069nm，相較於鈷離子半徑 0.078nm 來的小¹⁵，與胺基酸螯合時的立體阻礙較小，因而吸附情況較佳。在 pH=4 的環境下，蛋殼膜粉對於金屬離子螯合能力比較為 $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。

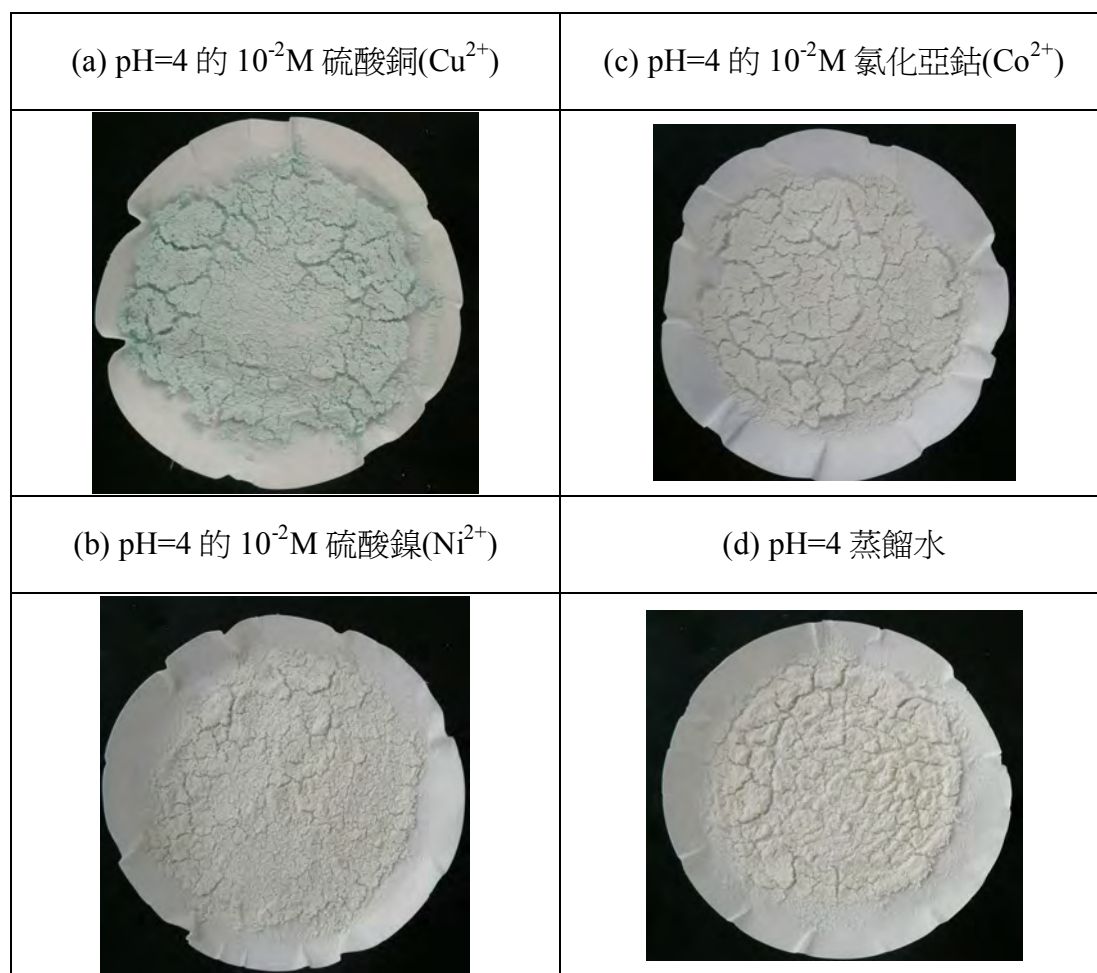


圖 十六 在 pH=4 的環境下，蛋殼膜粉吸附各種金屬離子的情形

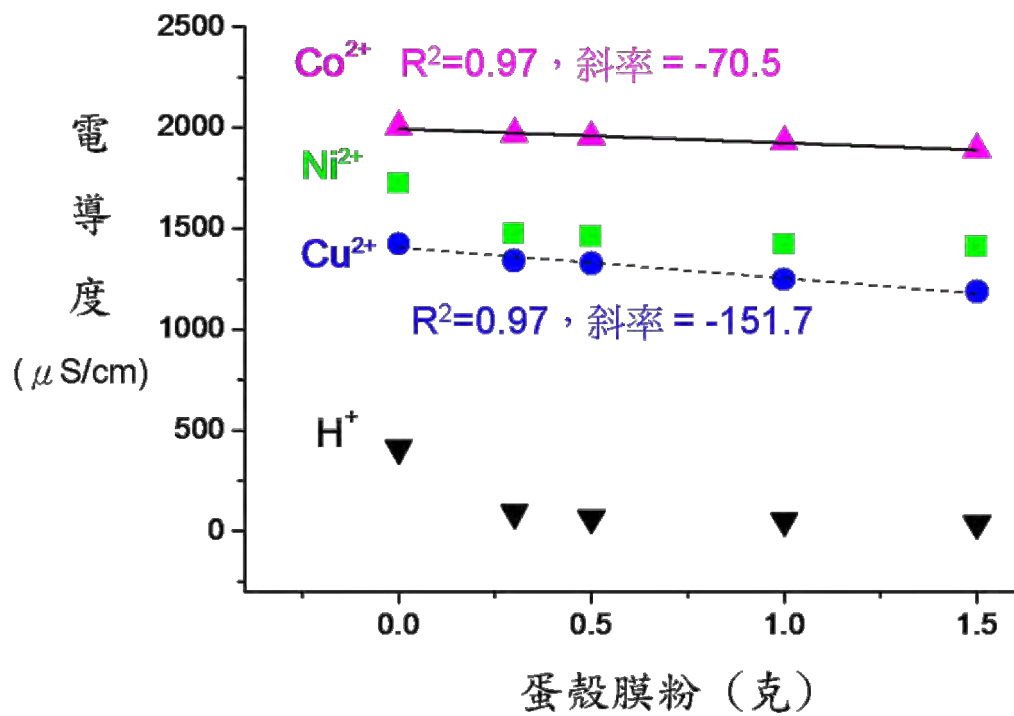


圖 十七 pH=4 的環境下，蛋殼膜粉吸附各種金屬離子後，其濾液之電導度變化

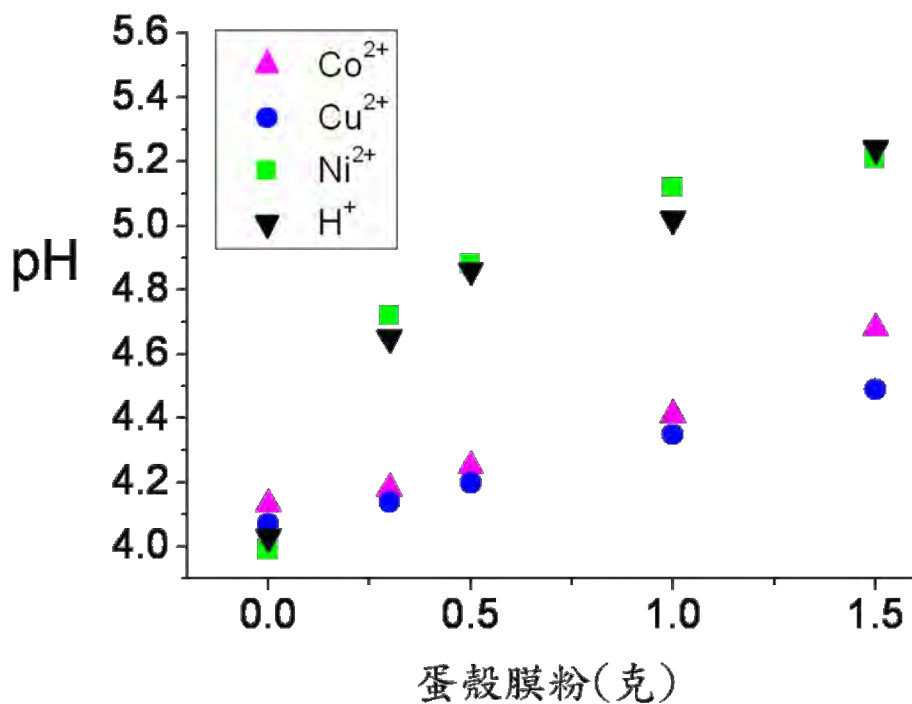


圖 十八 pH=4 的環境下，蛋殼膜粉吸附各種金屬離子後，其濾液之 pH 變化

六、探討蛋殼膜粉對銅離子的吸附極限

1. 因為蛋殼膜粉對於銅離子的吸附效果呈色最明顯，所以我們配置了 1M 至 10^{-4} M 的銅離子溶液，來觀察反應後蛋殼膜粉的顏色變化，如圖十九所示。隨著銅離子濃度下降，吸附後呈現的藍色越來越淡。
2. 其中最特別的是與 1M 的銅離子溶液反應的蛋殼膜粉居然無法觀察到藍色，再經由 pH 值的測量後發現，由於銅離子會水解使溶液成酸性¹⁶，而 1M 的銅離子水溶液中的氫離子濃度達 pH=2.31，因此我們推測在較酸的環境下，即使是銅離子濃度比氫離子濃度大 100 倍時，蛋殼膜粉仍優先吸附氫離子。蛋殼膜粉對於帶正電離子吸附能力比較為 $H^+ > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ 。

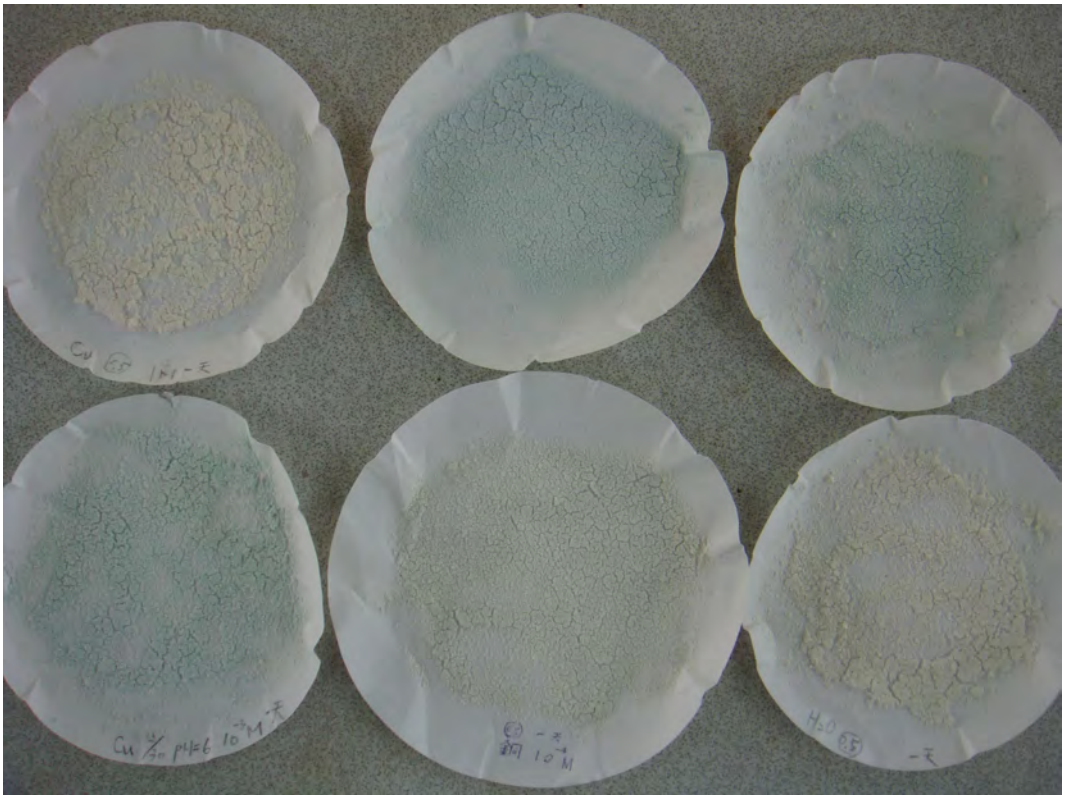
(a) 1M Cu^{2+} (pH=2.31)	(b) 10^{-1} M Cu^{2+} (pH=3.89)	(c) 10^{-2} M Cu^{2+} (pH=4.08)
		
(d) 10^{-3} M Cu^{2+} (pH=6.01)	(e) 10^{-4} M Cu^{2+} (pH=6.43)	(f) 蒸餾水 (pH=7)

圖 十九 蛋殼膜粉對銅離子的吸附極限

七、探討蛋殼膜粉吸附後再生的可能性

1. 由上述的實驗結果顯示，在 $\text{pH}=2$ 時，即使是銅離子濃度比氫離子濃度大 100 倍時，蛋殼膜粉仍優先吸附氫離子，可見蛋殼膜粉對氫離子有非常優異結合能力，因此我們試圖將吸附上銅離子的藍色蛋殼膜粉，浸泡在酸性溶液中觀察顏色變化，藉此探討銅離子因而脫附且再生可能性，如圖二十(a)所示。
2. 以 $\text{pH}=2$ 的硫酸溶液浸泡已吸附銅離子的藍色蛋殼膜粉，藍色會逐漸褪去，約十五分鐘後以肉眼觀察已經完全看不出藍色，顯示銅離子會因為氫離子的競爭而脫附。**我們推測蛋殼膜粉螯合重金屬離子是一個可逆反應，利用較高濃度的酸性水溶液可使反應逆向進行達到再生。**浸泡高濃度酸液對於色素分子的脫附也頗具成效，只是需要的反應時間較長。將再生蛋殼膜粉濾出，以蒸餾水反覆沖洗成中性，並使其自然乾燥，再度放入銅離子溶液中，還是能得到良好的吸附效果，如圖二十(b)所示。

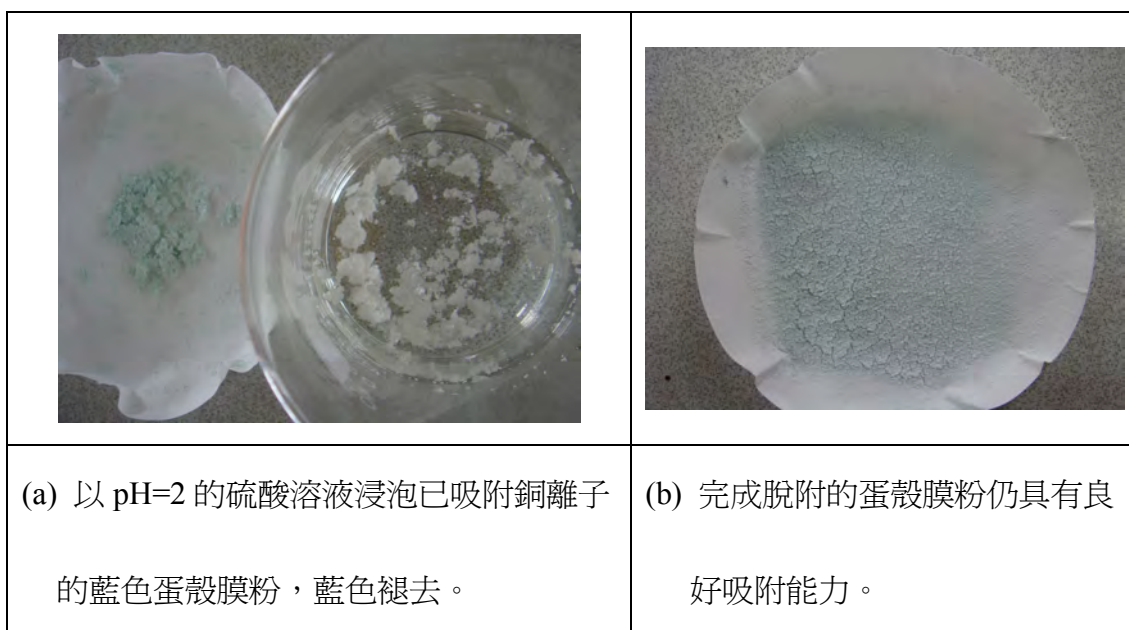


圖 二十 銅離子的脫附與再生

柒、 結論

一向被視為廢棄物的蛋殼，其實當中的蛋殼膜含豐富的胺基酸，胺基酸結構上的特殊官能基胺基（ $-\text{NH}_2$ ）和羧基（ $-\text{COO}^-$ ）對金屬離子具有螯合作用，而且其纖維狀蛋白質的結構難溶於水。利用這樣的概念我們收集學校廚房棄置的蛋殼，以醋酸溶解碳酸鈣成份的硬殼，利用蛋殼膜粉吸附水溶液中的重金屬離子與食用色素分子，除了觀察蛋殼膜粉在吸附後的顏色變化之外，藉由量測吸附前、後溶液中電導度值和pH數值的變化，我們推斷蛋殼膜粉對離子的吸附能力為 $\text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。以肉眼觀察吸附後蛋殼膜粉的顏色變化，對於銅離子的最小偵測極限可達 10^{-4}M 。

在吸附過程中氫離子與金屬離子存在著競爭關係，在較酸的環境下，即使溶液中銅離子濃度比氫離子濃度大100倍時，蛋殼膜粉仍優先吸附氫離子，可見蛋殼膜粉對氫離子有非常優異結合能力，藉此我們推測蛋殼膜粉的螯合重金屬離子及吸附色素分子皆是可逆反應，利用高濃度的酸性水溶液，使反應逆向進行達到再生，而且再生的蛋殼膜粉以蒸餾水沖洗呈中性並且乾燥後，仍然保有再度吸附銅離子及色素分子的能力。

雖然很容易能在學校廚房取得新鮮蛋殼，而且製備蛋殼膜粉的方式簡易，但礙於目前國中實驗室的設備不足，無法鑑定複雜金屬水溶液中，單一金屬離子的含量。若能以火焰式原子吸收光譜儀，進行水溶液中微量的金屬離子的定性及定量分析，所得到的數據將具有更高的準確性，也能在含有多種重金屬污染物的水溶液中，追蹤特定物種的含量。未來我們將嘗試以自製的蛋殼膜粉，來偵測工業廢水的污染情形；更藉由可逆的特性，搭配適合的再生程序，以期達成連續且大量之特定金屬回收的目的。

參考資料

1. http://www.epa.gov.tw/attachment_file/upload/R/名詞定義/05 肆-水質保護統計類.pdf。
2. <http://www.epa.gov.tw/main/index.asp> 行政院環保署。
3. <http://e-info.org.tw/node/14107> 道路工程對生態環境的影響——間接影響。
4. 許錦泉、劉美琴(1995)。烘焙食品製作。台中市：廣懋。
5. 農委會(2010)。孵化廢棄物再利用，資源回收變黃金。豐年半月刊，60(8)，27-28。
6. 高憲楓 鄭建仙(1999)。論鈣的營養與強化。食品與發酵工業，4(25)，3。
7. 黃文哲、黃明利、賴滋漢(1999)。應用微生物(I)(II)。台中市：富林。
8. 黃郁文、白明正、陳毓芯、許芳瑜(2004)。天然漂白劑蛋殼，第四十四屆金門地區中小學科學展覽化學科。
9. 楊立昇、賴昱燊、蔡文寧、鄭伊津(2006)。蛋殼粉的特性及其抑菌效果，中華民國第四十六屆中小學科學展覽會農業及生物科技科。
10. 曾國輝(2007)。有機化合物概論(觀念叢書，12)。台北市：建宏。
11. 楊竹茂、張藍文、藍毓鈞(1993)。蛋殼膜粉與其他吸附劑對巴拉刈吸附移除之體外研究。嘉南學報，29，77-86。
12. 官彥廷、周盈安、李嘉祐(2009)。尿布變黃金—PAA 螯合離子及製備奈米銀，中華民國第四十九屆中小學科學展覽會化學科。
13. 國立台灣大學化學系(2008)。大學分析化學實驗，台北市。
14. 曾國輝(2007)。過渡金屬(觀念叢書，11)。台北市：建宏。
15. 曾國輝(2007)。原子結構(觀念叢書，15)。台北市：建宏。
16. 曾國輝(2007)。酸鹼化學(觀念叢書，6)。台北市：建宏。

附錄

表 三 在不同 pH 的環境下，蛋殼膜粉與水溶液反應一天，其濾液的電導度變化

蛋殼膜粉 (克)	濾液電導度變化 ($\mu\text{S/cm}$)			
	pH=2	pH=4	pH=7	pH=12
0	3484	410	4.85	3258
0.3	2726	90.2	9.77	2945
0.5	2508	63.8	8.83	2615
1	1438	51.9	13.5	2378
1.5	782	38.7	15.4	2070

表 四 在不同 pH 的環境下，蛋殼膜粉與水溶液反應一天，其濾液的 pH 值變化

蛋殼膜粉 (克)	濾液 pH 值變化			
	pH=2	pH=4	pH=7	pH=12
0	2.07	4.03	6.93	11.91
0.3	2.15	4.20	6.98	11.86
0.5	2.19	4.22	7.01	11.80
1	2.43	4.23	7.03	11.72
1.5	2.81	4.25	7.05	11.61

表 五 不同的反應時間，0.5 克蛋殼膜粉吸附銅離子的電導度變化

反應時間 (小時)	0	6	15	24	48	72
電導度變化 ($\mu\text{S/cm}$) (皆為 0.5 克蛋殼膜粉)	1465	1420	1360	1325	1315	1310

表 六 pH=2 的環境下，蛋殼膜粉吸附各種金屬離子後，其濾液的電導度變化

蛋殼膜粉 (克)	pH=2 的環境下， 10^{-2} M 金屬離子溶液 其濾液電導度變化 (μ S/cm)			10^{-2} M H^+ (aq)
	Co^{2+} (aq)	Cu^{2+} (aq)	Ni^{2+} (aq)	無金屬離子
0	5160	4380	4230	3484
0.3	4330	3755	3643	2726
0.5	3940	3434	3263	2508
1.0	3068	2534	2391	1438
1.5	2443	1985	1837	782

表 七 pH=2 的環境下，蛋殼膜粉吸附各種金屬離子後，其濾液的 pH 變化

蛋殼膜粉 (克)	pH=2 的環境下， 10^{-2} M 金屬離子溶液 其濾液 pH 值變化			10^{-2} M H^+ (aq)
	Co^{2+} (aq)	Cu^{2+} (aq)	Ni^{2+} (aq)	無金屬離子
0	2.05	2.04	2.07	2.07
0.3	2.08	2.12	2.16	2.15
0.5	2.12	2.18	2.23	2.19
1.0	2.37	2.43	2.5	2.43
1.5	2.76	2.71	2.86	2.81
[H^+] 變化量 (M)	—0.00717	—0.00717	—0.00713	—0.00696

表 八 pH=4 的環境下，蛋殼膜粉吸附各種金屬離子後，其濾液之電導度變化

蛋殼膜粉 (克)	pH=4 的環境下， 10^{-2} M 金屬離子溶液 其濾液電導度變化 (μ S/cm)			10^{-4} M H^+ (aq)
	Co^{2+} (aq)	Cu^{2+} (aq)	Ni^{2+} (aq)	無金屬離子
0	2004	1424	1724	410
0.3	1969	1341	1474	90.2
0.5	1952	1326	1459	63.8
1.0	1929	1248	1421	51.9
1.5	1891	1186	1410	38.7

表 九 pH=4 的環境下，蛋殼膜粉吸附各種金屬離子後，其濾液之 pH 變化

蛋殼膜粉 (克)	pH=4 的環境下， 10^{-2} M 金屬離子溶液 其濾液 pH 值變化			10^{-4} M H^+ (aq)
	Co^{2+} (aq)	Cu^{2+} (aq)	Ni^{2+} (aq)	無金屬離子
0	4.13	4.07	3.99	4.03
0.3	4.18	4.14	4.72	4.65
0.5	4.25	4.20	4.88	4.86
1.0	4.41	4.35	5.12	5.02
1.5	4.68	4.49	5.21	5.24
$[H^+]$ 變化量 (M)	-5.32×10^{-5}	-5.27×10^{-5}	-9.62×10^{-5}	-8.76×10^{-5}

【評語】 030214

本實驗製作蛋殼膜粉可用來吸附重金屬離子與色素，對於清潔環境有幫助，值得鼓勵。唯在不同 pH 值之下，胺基酸與重金屬離子產生螯合的解釋有些模糊，可以參考在不同 pH 值之下胺基酸與不同金屬產生錯合時的平衡常數，視其是否與實驗的趨勢相符合。