

中華民國第 52 屆中小學科學展覽會

作品說明書

國中組 化學科

佳作

030204

甲若殼以結素重金屬汙染—甲殼素吸附重金屬
水溶液

學校名稱：南投縣立營北國民中學

作者： 國二 練鴻裕 國二 林孟頡 國二 陳詩桓	指導老師： 鄭俊楠
---	------------------

關鍵詞：幾丁聚醣、重金屬吸附、螯合

摘要

本實驗中採用自製的甲殼素吸附金屬離子，發現在 0.04M、pH4、25°C、45 分鐘時添加了戊二醛的甲殼素對銅離子有最好吸附效果。

其中甲殼素在不同濃度的銅離子中，濃度越低對銅離子的吸附量會越少。

而在添加戊二醛改質甲殼素以形成網絡型結構方面，隨著戊二醛添加量的增加，甲殼素對銅離子吸附量隨之增加。

時間對銅離子吸附量的影響發現，GA2 在 10 到 40 分時吸附最快速，約在 45 分時達平衡。

在甲殼素克數對銅離子的吸附量影響發現，大約在 0.8 克時吸附可達平衡。

甲殼素在不同 pH 對銅離子吸附量的影響方面在越偏酸性的環境下吸附效果最佳。

壹、研究動機

近年來常常在電視上看到工業廢水常有因為水中具有大量有害重金屬，未經處理就排放到河川中，造成魚蝦中毒，或種出重金屬作物，最有名也是影響最大的事件就是二仁溪的綠牡蠣事件和彰化的鎘米事件，這都嚴重威脅到我們大家的民生用水與日常生活的安全。我們因為害怕自己也遭遇到相同的事情，因此開始朝向如何吸附重金屬著手，根據許多文獻都說：「甲殼素」是個吸附污染物的最佳產品，所以我們預計使用甲殼素來做吸附金屬離子的主要材料。

甲殼類動物的外殼是常見的廚房廢棄物，這些很佔空間又不易腐化的有機物質，若被隨地丟棄勢必對環境造成污染；其中甲殼類動物的外殼，具有豐富的幾丁質。

且許多實驗都指出幾丁聚醣的特殊結構對吸附金屬離子效果強烈[1]。

因此我們將實驗朝向找出甲殼素在環境中最好的吸附方式，這將會對台灣日漸嚴重的河川土地污染幫助很大。

貳、研究目的

- 一、 硫酸銅、硫酸鎳、氯化亞鈷濃度對照度的檢量線製作。
- 二、 探討硫酸銅水溶液的濃度對甲殼素吸附銅離子的影響。
- 三、 探討反應時間對甲殼素吸附銅離子的影響。
- 四、 探討甲殼素對不同類型的重金屬離子的吸附比較。
- 五、 探討甲殼素的反應克數對吸附銅離子的影響。
- 六、 探討甲殼素在不同 pH 值的水溶液中對銅離子吸附量的影響。
- 七、 探討甲殼素在不同溫度的硫酸銅水溶液下吸附銅離子的影響。
- 八、 探討甲殼素膜的分子量。

參、研究設備及器材

一、純甲殼素 (GA0) 的萃取與製作之實驗器材與實驗藥品：

(一) 實驗藥品

01. 未經純化之甲殼素(如圖一)
02. 蒸餾水
03. 冰醋酸
04. 氫氧化鈉

(二) 實驗設備：

01. 玻璃槽 (如圖二)
(30cm × 21cm × 4cm)
02. 量瓶 (500 ml)
03. 燒杯 (1000 ml)
04. 洗滌瓶 (500 ml)
05. 鑷子
06. 生物用剪刀
07. 70 °C 烘箱
08. 電子天平 (精度 :0.1 g)
09. 超音波震盪機(如圖三)
10. 真空抽氣機
11. 抽氣過濾設備
12. 濾紙
13. pH 計(如圖四)



(圖一) 甲殼素粉末



(圖二) 玻璃槽



(圖三) 超音波震盪機



(圖四) pH 計

二、甲殼素的改質 (GA1、GA2) 製作之實驗器材與實驗藥品：

(一) 實驗藥品

01. 戊二醛(如圖五)
02. 其餘藥品與純甲殼素(GA0)的萃取與製作相同

(二) 實驗設備：

01. 加熱攪拌器(如圖六)
02. 其餘設備與純甲殼素(GA0)的萃取與製作相同



(圖五)



(圖六)

三、簡易離子濃度測定儀的製作之實驗設備：

(一) 製作設備

01. 合板
02. 接合膠(黑色矽利康)
03. 未磨砂的鎢絲燈(100W/110V)
04. 燈座組
05. 凸透鏡
06. 照度計(如圖七)



圖七

四、製作硫酸銅、硫酸鎳、氯化亞鈷的檢量線：

(一) 實驗藥品

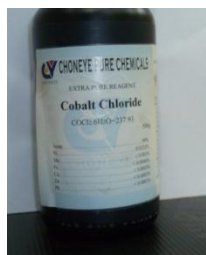
01. 硫酸銅 (如圖八)
02. 氯化亞鈷(如圖九)
03. 硫酸鎳(如圖十)
04. 蒸餾水(如圖十一)

(二) 實驗設備：

01. 簡易離子濃度測定儀(如圖十二)
02. 分光試管(如圖十三)
03. 拭鏡布
04. 超音波震盪機
05. 洗滌瓶



如圖八



如圖九



如圖十



如圖十一



如圖十二



如圖十三

五、甲殼素吸附銅離子之實驗設備及藥品：

(一) 不同濃度的硫酸銅溶液，對甲殼素吸附的關係：

01. 實驗藥品

- (1) 硫酸銅
- (2) 甲殼素
- (3) 蒸餾水

02. 實驗設備：

- (1) 簡易離子濃度測定儀
- (2) 分光試管
- (3) 超音波震盪機
- (4) 拭鏡布

(二) 以相同濃度，但溶液為不同金屬對甲殼素吸附量：

01. 實驗藥品

- (1) 硫酸銅
- (2) 氯化亞鈷
- (3) 硫酸鎳
- (4) 甲殼素 (GA0)
- (5) 蒸餾水

02. 實驗設備：

- (1) 與不同濃度的硫酸銅溶液，對甲殼素吸附的關係的實驗設備相同

(三) 甲殼素在不同酸鹼性的硫酸銅水溶液下吸附銅離子，觀察時間對吸附的關係：

01. 實驗藥品

- (1) 硫酸銅
- (2) NaOH (95%)
- (3) HCl (1M)
- (4) 甲殼素 (GA0)
- (5) 蒸餾水

02. 實驗設備：

- (1) 與不同濃度的硫酸銅溶液，對甲殼素吸附的關係的實驗設備相同

六、 測量甲殼素分子量

(一) 實驗藥品

01. 甲殼素 (GA0)
02. 醋酸
03. 蒸餾水

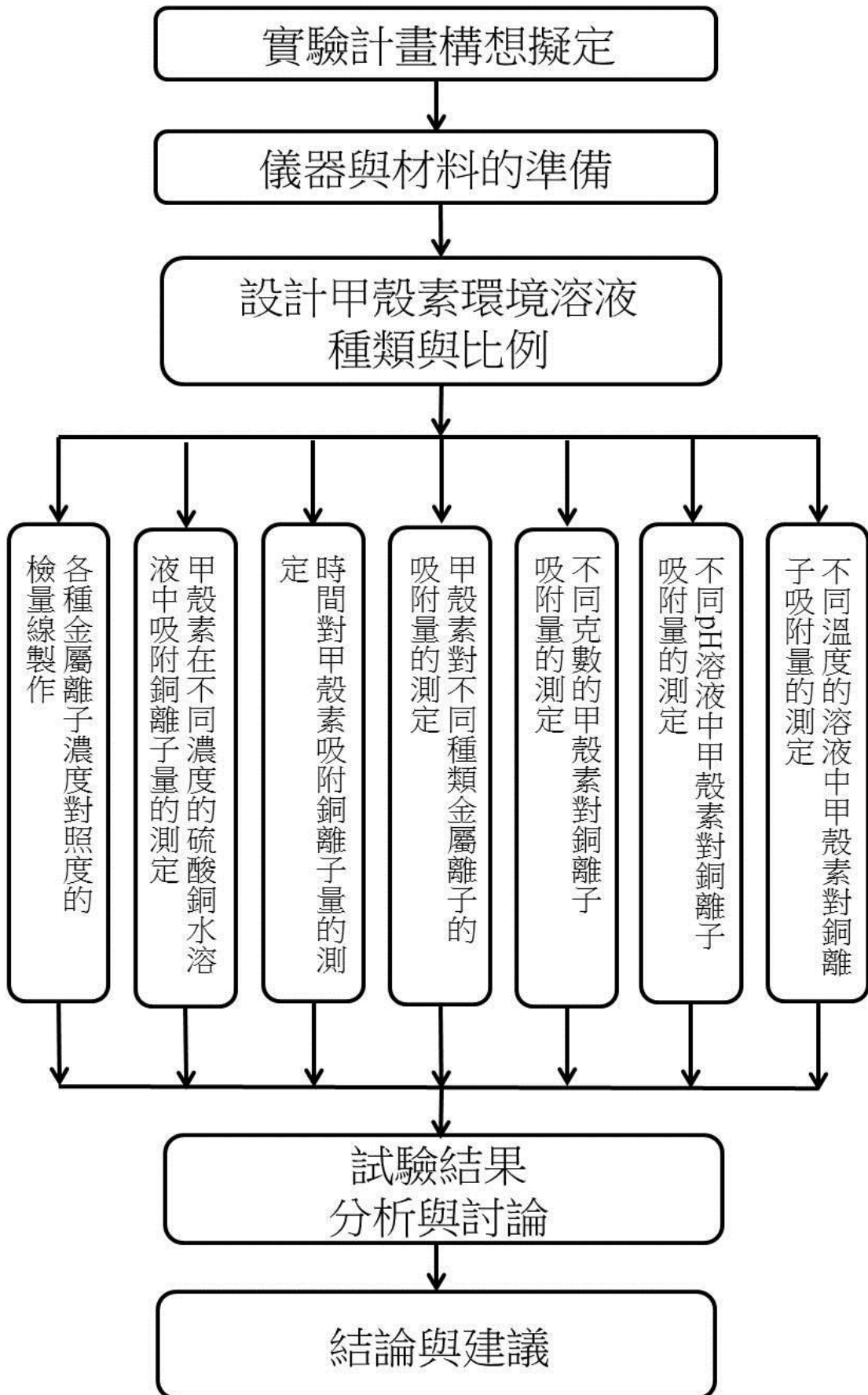
(二) 實驗設備：

01. 奧氏瓦黏度計(如圖十四)
02. 恆溫槽



圖十四

肆、研究過程或方法



- (一) 製備純甲殼素膜 GA0 (戊二醛重: 甲殼素重 = 0 : 12.5) :
01. 秤量醋酸 7.5 克加入量瓶。
 02. 加蒸餾水至 500ml 製成 0.25N 的醋酸溶液。
 03. 秤量 12.5 克的純甲殼素。
 04. 並加入之前配置的 0.25N 的醋酸溶液中。
 05. 一邊加入一邊攪拌數分鐘，使甲殼素溶化。
 06. 靜置大約一天等候甲殼素完全溶化於 0.25N 的醋酸溶液中。
 07. 完全溶於醋酸後開始以抽氣機組加以過濾，以移除溶液中的雜質。
 08. 將甲殼素溶液緩緩倒入濾斗使溶液中的雜質過濾掉。
 09. 過濾完成後，將甲殼素溶液倒入預先製作好的 $30 \times 21 \times 4$ (cm) 玻璃槽中。
 10. 後放在超音波震盪器上震盪兩分鐘使溶液中細細小小的泡泡破掉，以減少水膠中的小空隙影響吸附。
 11. 震盪後馬上將玻璃槽放入烘箱中以 70°C 的溫度，烘兩天使溶液中的水分都蒸發。
 12. 烘乾完成後。稱量氫氧化鈉 (NaOH) 55.5 克加入量瓶，加蒸餾水至 500ml，製成 10 % 的氫氧化鈉溶液並加入有烘乾甲殼素的玻璃槽中。
 13. 以鹼性溶液中和大約一天後，將鹼性溶液倒出，每隔 5 分鐘以蒸餾水沖洗，去除附於膠體表面的鹼性溶液。
 14. 用 pH 計測量，以蒸餾水沖洗數次的甲殼素，到接近中性為止後即可剪成片狀再加以烘乾;備用。

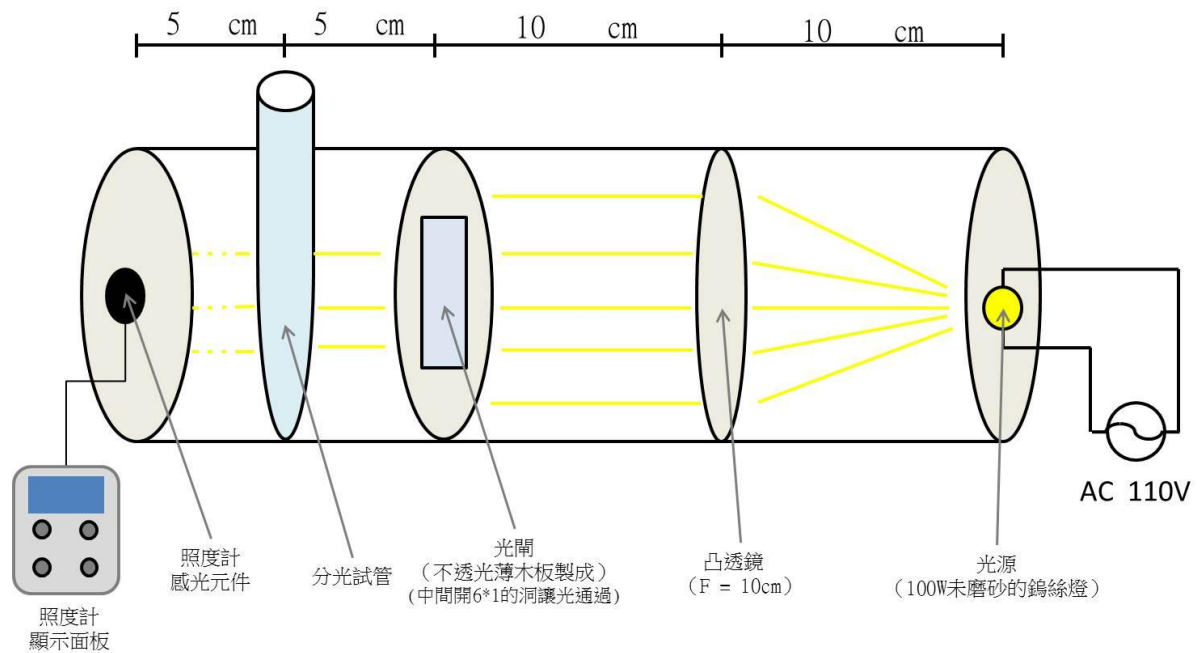
- (二) 製備純甲殼素膜 GA1 (戊二醛重: 甲殼素重 = 0.045 : 12.5) :
01. 與製備純甲殼素膜 GA0 相同。
 02. 添加戊二醛的輻改為 0.045 克，且以加熱攪拌器攪拌大約五分鐘，使戊二醛均勻分散於甲殼素溶液中。

(註) : 加入戊二醛的目的是為了讓戊二醛分子將甲殼素的分子鏈間產生連結 [2]，使膠體產生 3D 網狀型結構，再來探討它與未加入戊二醛的純甲殼素膜之間吸附的差異。

- (三) 製備純甲殼素膜 GA2 (戊二醛重: 甲殼素重 = 0.167 : 12.5) :
01. 與製備純甲殼素膜 GA1 相同。
 02. 添加戊二醛的量改為 0.167 克，且以加熱攪拌器攪拌大約五分鐘，使戊二醛均勻分散於甲殼素溶液中。

二、 自製簡易離子濃度測定儀

- (一) 以 100 W 的未磨砂鎢絲燈當作光源。
- (二) 光源通過焦距為 10 cm 的凸透鏡以取得平行光。
- (三) 平行光穿過光閘，取得剛好足夠通過分光試管的範圍，通過分光試管後再將光打至照度計的感應頭上。(如圖十五、圖十六所示)



圖十五（簡易離子濃度測定儀示意圖）



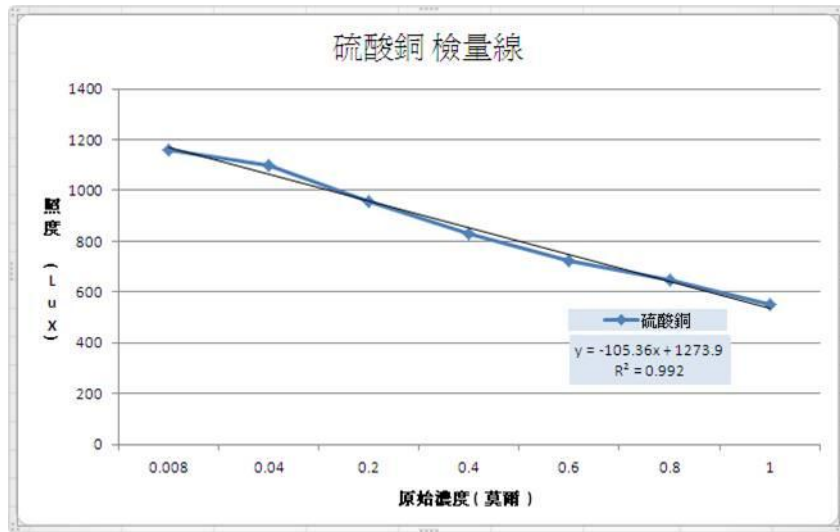
圖十六（簡易離子濃度測定儀實體圖）

(註)：自製簡易離子濃度測定儀過程中的問題與解決方法：

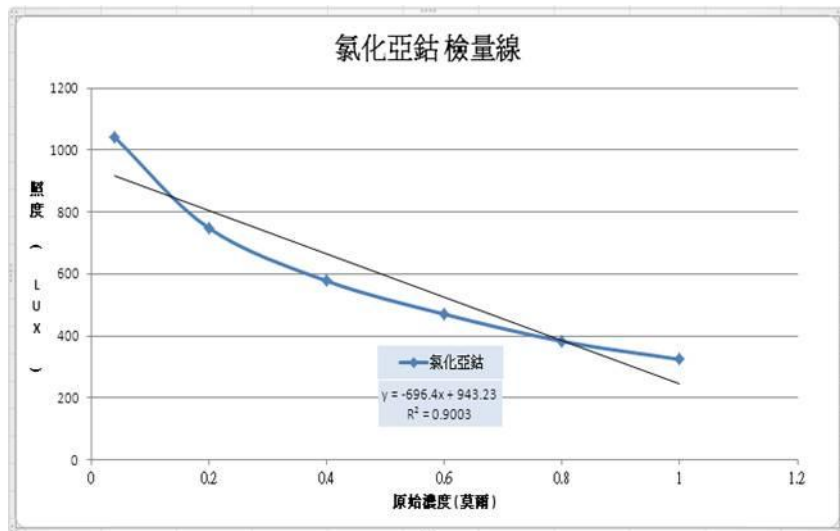
- (1) 在第一次製作簡易離子濃度測定儀時，原本使用LED燈和展示燈當作燈源，但發現若使用LED燈當作燈源會有隨開啟時間的長短而光度慢慢下降，但若是如此那燈源本身因時間而下降的值，會誤判為金屬離子已經被吸附後濃度的值，因此不採用LED當作燈源。而展示燈因為亮度的不夠，不能完全打過低濃度區溶液(0.008M以下)，不能很精確地顯示出數值，所以不採納以展示燈為燈源。
- (2) 我們採用100W的傳統鎢絲燈，但發現若是燈開過久，會因為鎢絲燈散發出高熱，在我們自己製作的簡易離子濃度測定儀的木箱中，會開始產生小水滴，造成光度減弱，因而使數值下降，但因為木頭為碳水化合物組成，無法以人為改變，使木箱中水分減少只能從縮短開燈時間來解決。因此我們每次開燈都不超過30秒來控制木箱中的水變成小水滴造成干擾的可能性。
- (3) 且在第一次製作簡易離子濃度測定儀時，也因為木板太薄，怕在做照度時，會因為在木箱上施加的力量過大，使木箱黏合的膠崩裂，因此我們改用較厚的合板。
- (4) 之前使用的試管並不是專門做照度的分光試管而是使用一般實驗室的試管，發現用一般的試管，只要稍微碰觸到試管使其方向角度有一些改變，那光度改變會非常大，但是我們沒辦法保持每次放入簡易離子濃度測定儀做照度時的角度都一樣，因此請購了分光試管，這個問題才得以解決。

三、製作硫酸銅、硫酸鎳、氯化亞鈷濃度的檢量線：

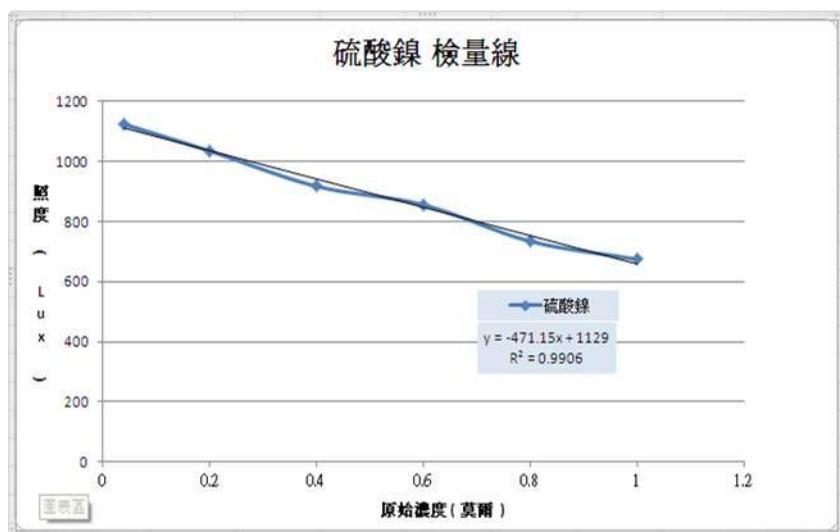
- (一) 先調製標準溶液(硫酸銅、硫酸鎳、氯化亞鈷)1M, 0.8M, 0.6M, 0.4M, 0.2M, 0.04M的標準溶液。
- (二) 每次取約9 ml 的標準溶液，加入分光試管中。
- (三) 將加入溶液的分光試管放入超音波震盪機中震盪以去除溶液中的氣泡。
- (四) 以拭鏡布擦拭避免於管壁留下任何有可能干擾數值的雜質與水痕。
- (五) 以簡易離子濃度檢測儀測量，每種濃度測約五 ~ 六次並取平均值。
- (六) 製作出硫酸銅、硫酸鎳、氯化亞鈷檢量線，利用線性迴歸方程式推論出金屬離子濃度。(如圖十七、圖十八、圖十九)



圖十七 (銅離子的濃度對應照度檢量線)



圖十八 (亞鈷離子的濃度對應照度檢量線)



圖十九 (鎳離子的濃度對應照度檢量線)

(註)： 檢量線製作的問題與解決方法：

- (1) 因為硫酸銅與硫酸鎳溶液之顏色皆為深藍色與深綠色，因此取全部的數值 (1M~0.04M的數值)視為可接受範圍。但是因為氯化亞鈷為淺粉紅色，測量設備的光源為白光且亮度較低，無法像其他類似的設備使用紫外線光，故沒有辦法取得氯化亞鈷淺粉紅色在低濃度區(0.008M)的準確照度，因此於氯化亞鈷的檢量線只取高濃度區(0.2M~1M)的數值作圖。

四、 甲殼素的吸附實驗：

(一) 不同濃度的硫酸銅溶液，對甲殼素吸附銅離子的關係：

01. 量標準溶液 0.8M、0.6M、0.4M、0.2M、0.04M 各取 30 ml，每種濃度各三杯
02. 秤之前製作的甲殼素 GA0、GA1、 GA2 各取 0.2 克，每種皆取五組
03. 測量未吸附前的照度。
04. 放置於室溫下(25 °C)。
05. 加入甲殼素，吸附 45 分鐘。
06. 待時間到時，分離甲殼素和溶液。
07. 吸附後的溶液約取 9 ml，加入分光試管中。
08. 將加入溶液之試管放入超音波震盪機中震盪以去除溶液中的氣泡。
09. 以拭鏡布擦拭避免留下任何有可能干擾數值的雜質。
10. 以簡易離子濃度測定儀測量，每種濃度測量約三次並取平均值。
11. 將數值帶入線性迴歸方程式，得到吸附後濃度，並計算出濃度差。

(1) 利用以下公式(1)

被吸附的離子莫爾數=吸附前後的濃度差×溶液的公升(0.03L)…(1)

由上式即可算出吸附量。

(二) 觀察時間對甲殼素吸附金屬離子的實驗：

01. 量取標準溶液 0.04M 各取 30 ml，每種濃度各三杯
02. 秤之前製作的甲殼素 GA0、GA1、 GA2 各取 0.2 克，每種皆取一組
03. 測量未吸附前的照度
04. 放置於室溫下(25 °C)
05. 加入甲殼素
06. 每 10 分鐘測量其數值
07. 直到 90 分鐘時，即可將甲殼素與溶液分離
08. 其餘步驟與“不同濃度的硫酸銅溶液，對甲殼素吸附金屬離子的關係”相同 (步驟 07 ~ 11)

(三) 甲殼素吸附不同金屬離子的實驗：

01. 取標準溶液硫酸銅、硫酸鎳、氯化亞鈷溶液 1M、30mL，各一杯。
02. 秤取甲殼素 GA0 乾膠 0.2g 共三組。
03. 其餘步驟與“不同濃度的硫酸銅溶液，對甲殼素吸附銅離子的關係”相同(步驟 3 ~ 11)。

(四) 甲殼素在不同 pH 值下對銅離子吸附量的影響實驗：

01. 取 0.04 M 的硫酸銅溶液 30 ml、15 杯。
02. 秤量甲殼素 GA0 (0.05g、0.1g、0.15g、0.2g、0.25g、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4)。
03. 其 GA2 也取相同的克數一組。
04. 其餘步驟與“不同濃度的硫酸銅溶液，對甲殼素吸附銅離子的關係”相同(步驟 3 ~ 11)。

(五) 相同濃度但 pH 值不同的硫酸銅溶液以甲殼素進行吸附：

01. 調製 pH4、pH5、pH6、pH7，0.04M 的硫酸銅溶液 30 mL。
02. 秤取甲殼素 GA0 乾膠 0.2g 共 5 組。
03. 其餘步驟與“觀察時間對甲殼素吸附金屬離子的實驗”相同(步驟 03 ~ 08)。

(六) 溫度對甲殼素吸附銅離子量的影響：

我們嘗試使用 pH4.20 在最佳條件下進行吸附，發現甲殼素膜容易溶解破碎，所以我們改採用 pH7 的環境進行吸附。

01. 取 0.04 M 的硫酸銅溶液 30 ml 共 4 杯。
02. 先放入冰箱或恆溫槽以 (20°C，25°C，35°C，45°C) 恆溫
03. 秤取甲殼素 GA0 乾膠 0.2g 共 4 組。
04. 測量未吸附前的照度。
05. 其餘步驟與“觀察時間對甲殼素吸附金屬離子的實驗”相同(步驟 03 ~ 08)。

五、 利用極限黏度法測量甲殼素分子量[3]

(一) 配置溶液:ABCDE

A: 秤量乾甲殼素膜 0.2g(未添加戊二醛)用之前配置的 0.25N 的醋酸 60ml 至完全溶解溶解, 得濃度 0.333g/100ml。(如圖二十)

B: 量取 5ml 的 A 溶液, 加入 25ml 0.25N 的醋酸, 得濃度 0.0555g/100ml。

C: 量取 10ml 的 A 溶液, 加入 20ml 0.25N 的醋酸, 得濃度 0.111g/100ml。

D: 量取 15ml 的 A 溶液, 加入 15ml 0.25N 的醋酸, 得濃度 0.1625g/100ml。

E: 量取 20ml 的 A 溶液, 加入 10ml 0.25N 的醋酸, 得濃度 0.222g/100ml。

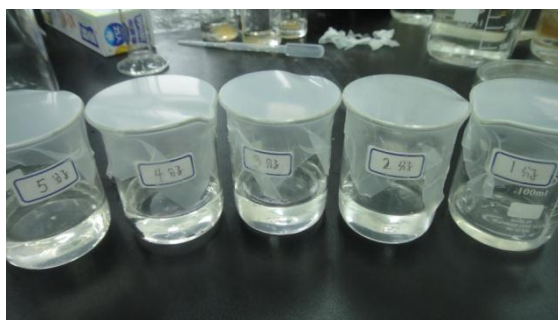
(二) 將 ABCDE 溶液分別注入奧氏瓦黏度計中, 於恆溫水槽

(25 °C ±0.2 °C, 如圖二十一)

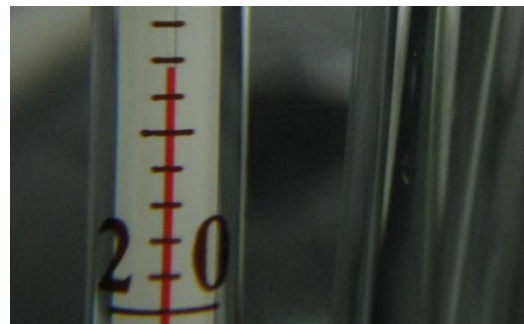
(三) 中進行黏度測試, 記錄溶液通過毛細管上下兩處標記 A、B 所需的時間,

每條件重覆三次。利用高分子溶液與醋酸溶劑流過時間。

(如圖二十二、圖二十三)



圖二十



圖二十一



圖二十二



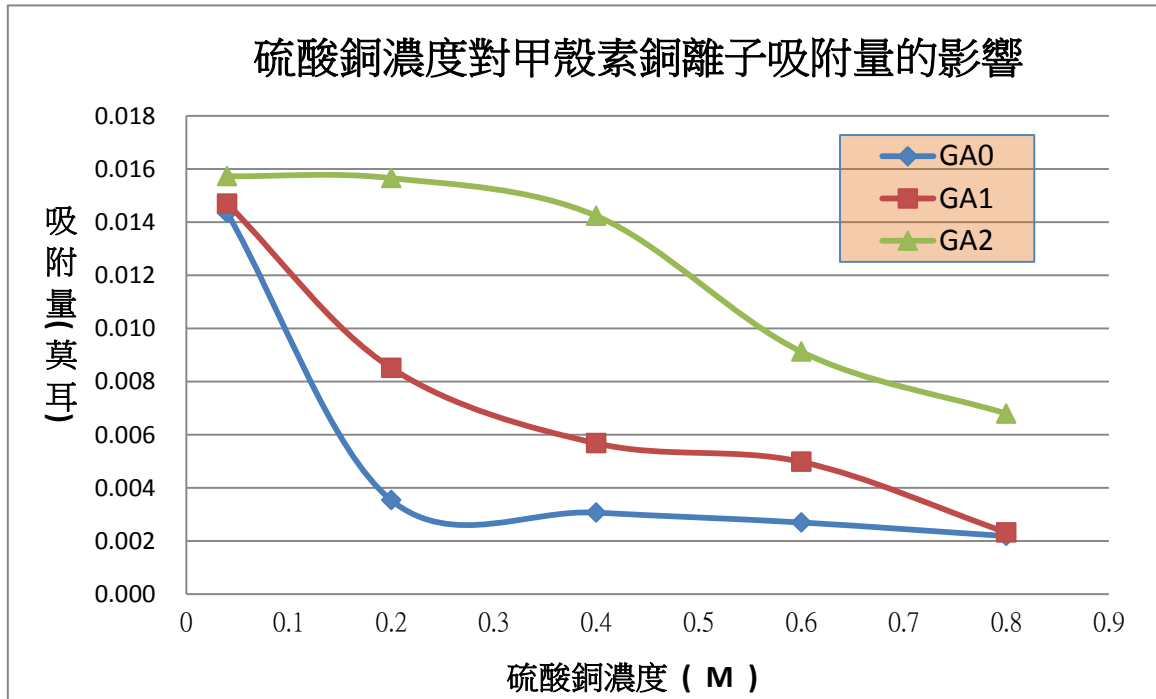
圖二十三

伍、研究結果

一、 硫酸銅濃度對甲殼素吸附銅離子量的影響：

為了尋找最佳的吸附濃度，我們嘗試先使用 0.2 克的甲殼素對硫酸銅吸附。

在 圖二十四 中我們發現，甲殼素對銅離子的吸附量隨著硫酸銅濃度的增加而減少；而在甲殼素中添加戊二醛的改質方面，隨著戊二醛添加量的增加，甲殼素對銅離子吸附量越高。(吸附結果如圖二十五至圖三十九。)



圖二十四 硫酸銅濃度對銅離子吸附量的影響
(甲殼素 0.2 克，在時間 45 分、pH7、吸附 Cu^{2+} 、 25°C)。



圖二十五
GA0 CuSO₄ 0.04M
45min 30ml pH7



圖二十六
GA1 CuSO₄ 0.04M
45min 30ml pH7



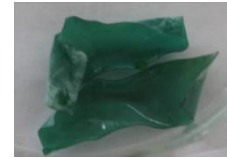
圖二十七
GA2 CuSO₄ 0.04M
45min 30ml pH7



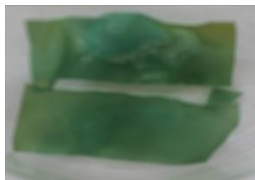
圖二十八
GA0 CuSO₄ 0.2M
45min 30ml pH7



圖二十九
GA1 CuSO₄ 0.2M
45min 30ml pH7



圖三十
GA2 CuSO₄ 0.2M
45min 30ml pH7



圖三十一
GA0 CuSO₄ 0.4M
45min 30ml pH7



圖三十二
GA1 CuSO₄ 0.4M
45min 30ml pH7



圖三十三
GA2 CuSO₄ 0.4M
45min 30ml pH7



圖三十四
GA0 CuSO₄ 0.6M
45min 30ml pH7



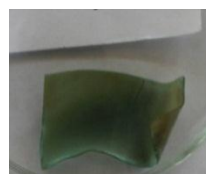
圖三十五
GA1 CuSO₄ 0.6M
45min 30ml pH7



圖三十六
GA2 CuSO₄ 0.6M
45min 30ml pH7



圖三十七
GA0 CuSO₄ 0.8M
45min 30ml pH7



圖三十八
GA1 CuSO₄ 0.8M
45min 30ml pH7

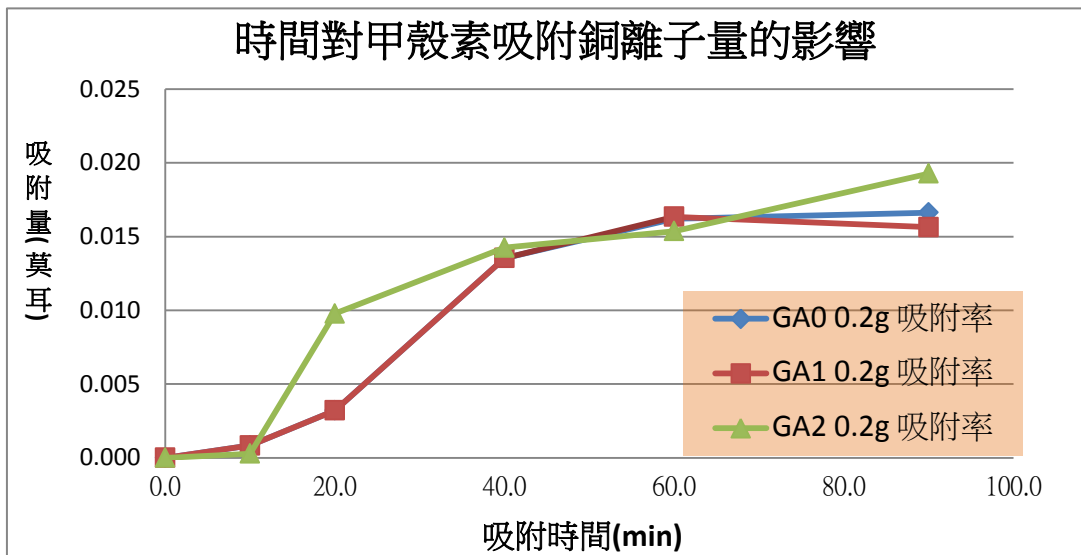


圖三十九
GA2 CuSO₄ 0.8M
45min 30ml pH7

二、 反應時間對甲殼素吸附銅離子的影響:

由上述結果一，可知最佳 Cu^{2+} 吸附量為 0.04M，藉此條件來尋找最短的吸附時間已達較大的吸附量。

在圖四十中，可以發現，GA0 與 GA1 兩者吸附曲線相近，在 10 分~40 分時吸附最為快速，在大約 45 分鐘以後，吸附大約呈現平衡；而 GA2 在 10 分至 20 分，吸附速率快速，在 40 分至 60 分，開始吸附達到平衡，但在 60 分以後，吸附情形又緩和上升。(吸附結果如圖四十一至圖四十三。)



圖四十 時間對甲殼素吸附銅離子量的影響

(甲殼素 0.2 克、銅離子濃度 0.04M、pH7、25°C、pH7)。



圖四十一
GA0 0.2g CuSO_4
0.04M 90min 30ml
pH7



圖四十二
GA1 0.2g CuSO_4
0.04M 90min 30ml
pH7



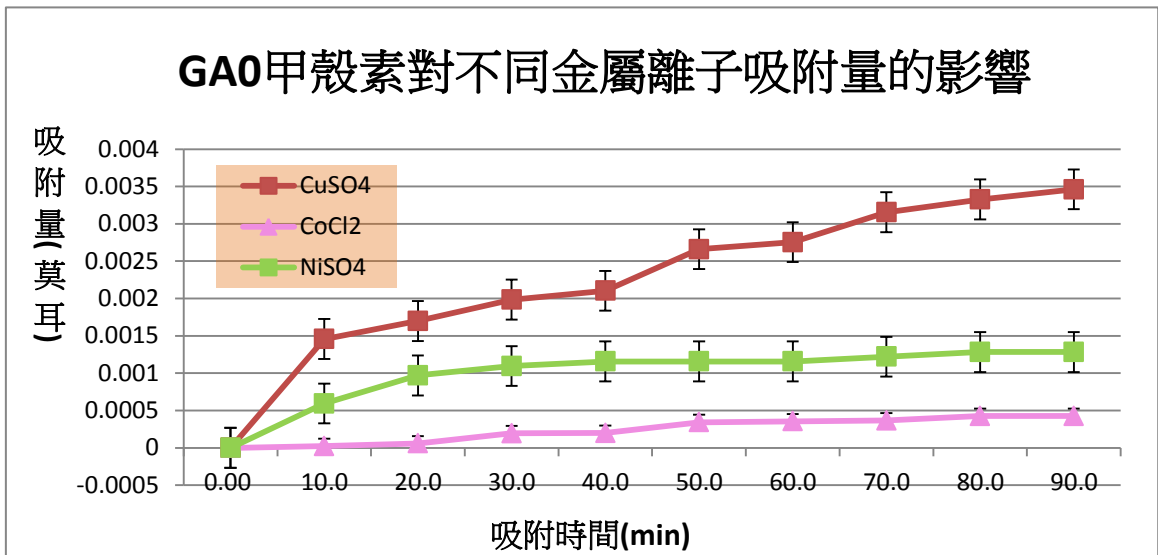
圖四十三
GA2 0.2g CuSO_4
0.04M 90min 30ml
pH7

三、 甲殼素對不同種類重金屬離子的吸附比較：

為了尋找甲殼素對何種離子的吸附量較為強烈，我們使用純甲殼素(GA0)，在吸附 45 分鐘下進行。

在 圖四十四 中，我們比較各種金屬離子對吸附量的影響。而本組實驗中，由於亞鈷離子的顏色較淡，若使用 0.04M 進行不同離子吸附比較，會使得照度計感應得到的數值誤差過大，所以我們選用離子濃度 1 M 進行比較。

發現甲殼素對銅離子的吸附效果最好，對鎳離子次之，而亞鈷離子則為最弱。（吸附結果如圖四十五至四十七。）



圖四十四 甲殼素(GA0)0.2 克，在離子濃度 1M、pH7、25°C 下，對不同金屬離子的吸附量比較



圖四十五

GA0 0.2g CuSO₄ 1M 30ml pH7 90min
甲殼素對銅離子吸附效果最為強烈



圖四十六

GA1 0.2g CoCl₂ 1M 30ml pH7 90min
甲殼素對亞鈷離子吸附效果最弱



圖四十七

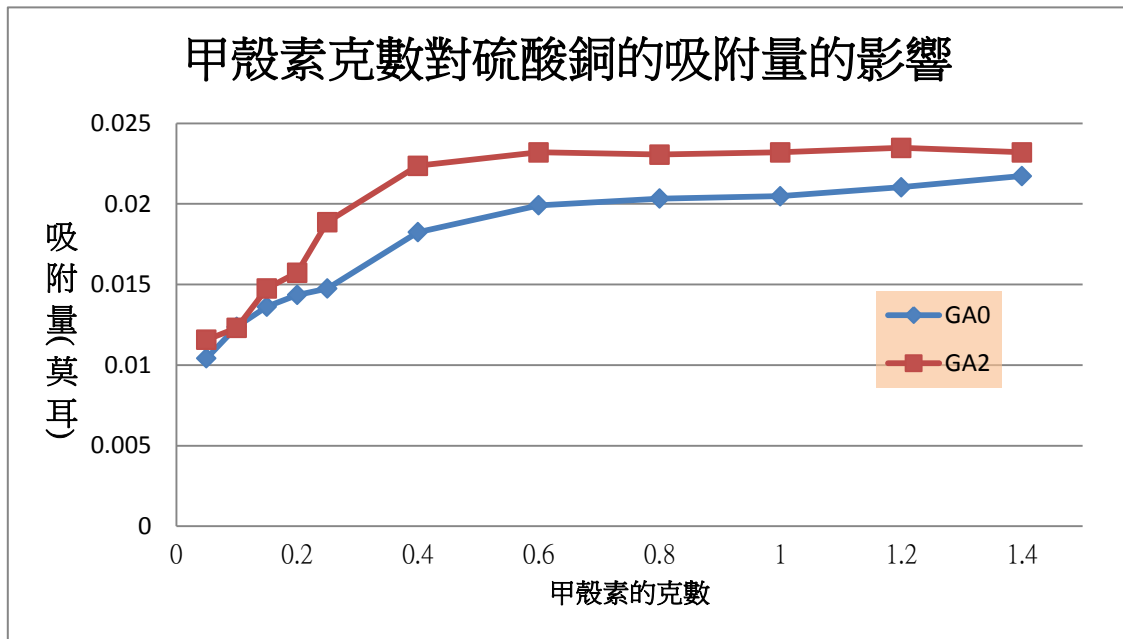
GA2 0.2g NiSO₄ 1M 30ml pH7 90min
甲殼素對鎳離子的吸附能力次之

四、 甲殼素的反應克數對吸附銅離子的影響：

由結果一可知 GA2 有較強的吸附效果，我們使用上述的最佳吸附條件，在吸附 45 分鐘下進行。

為了尋找甲殼素的量對銅離子吸附曲線變化，我們使用前述(結果一~結果三) 的最佳條件: 吸附銅離子濃度 0.04M、達平衡時間 45 分鐘進行實驗。

在 圖四十八 中，可以發現，隨著甲殼素克數增加，銅離子的吸附量也逐漸上升，而 GA0 約在 0.8 克時達平衡，GA2 則在約 0.8 克時達平衡。



圖四十八 甲殼素克數對銅離子吸附量的關係圖
(甲殼素在 Cu^{2+} 濃度 0.04M、pH7、25°C、吸附時間 45 分鐘)

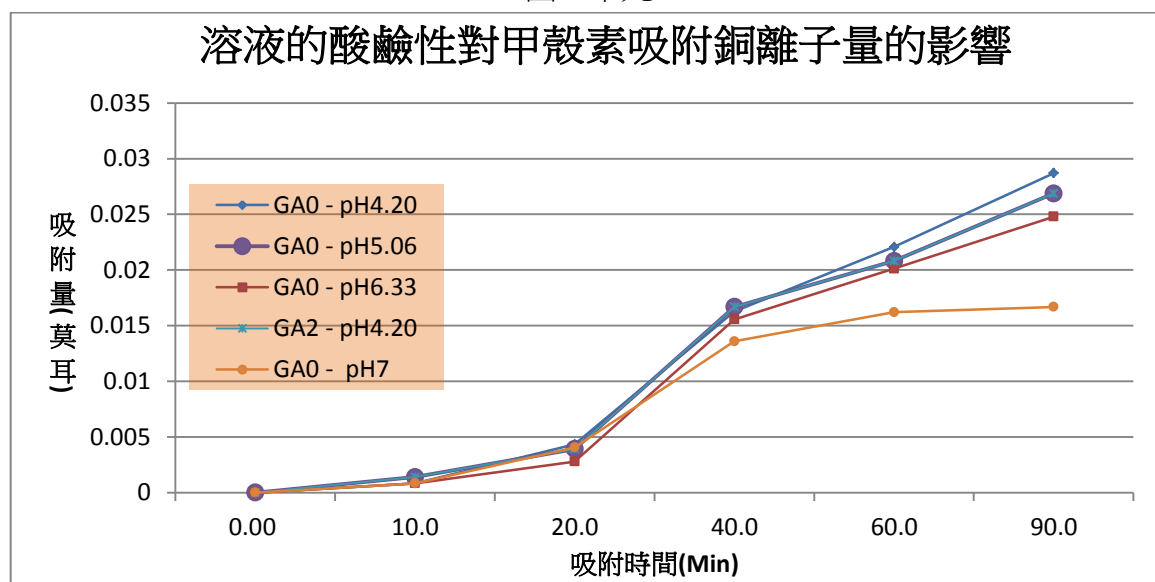
五、 甲殼素在不同 pH 值的水溶液中對銅離子吸附量的影響

我們利用硫酸銅在不同酸鹼性的溶液下，甲殼素對吸附量的影響，本組實驗中發現，硫酸銅在鹼性溶液下，溶解效果差，會使的溶液呈現混濁（如圖四十九），這會造成照度計感應到光的程度會有很大誤差，所以我們改以在不同酸性溶液下進行實驗。

在圖五十中，我們發現，甲殼素對銅離子的吸附量隨著溶液 pH 越小，其吸附效果越好。



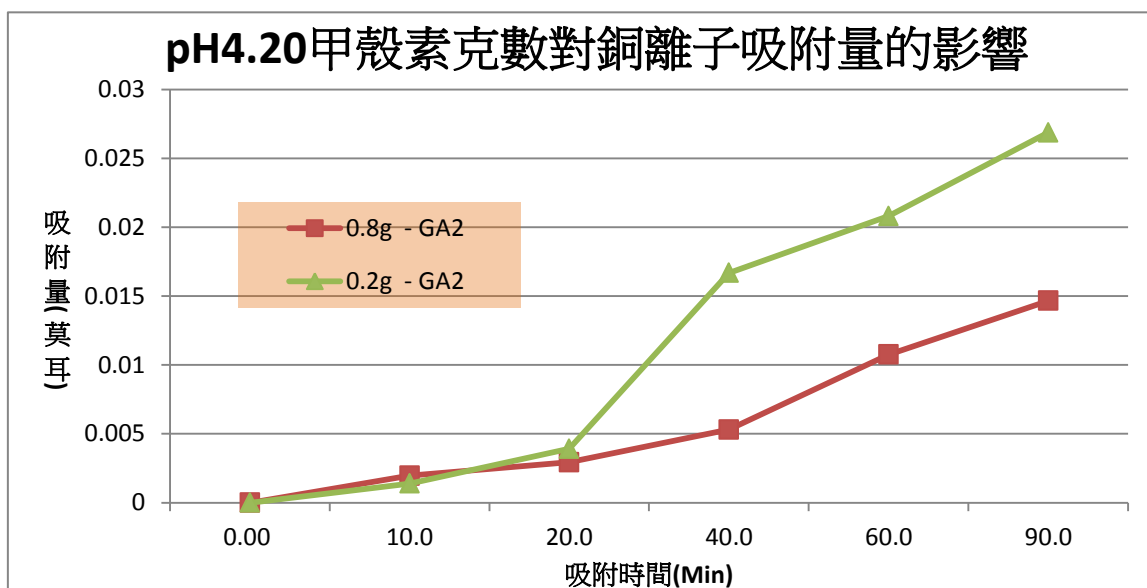
圖四十九



圖五十 不同 pH 值對銅離子吸附量的影響，甲殼素 0.2 克，在銅離子 0.04M、25°C、吸附時間 10~90 分鐘下，

六、 pH4.20 甲殼素克數對銅離子吸附量的影響：

我們選用最佳的吸附條件：(時間 45 分鐘、銅離子濃度 0.04M、已經改質的甲殼素 GA2、pH4.20)進行實驗比較克數對銅離子吸附量的影響，發現在吸附 20 分鐘以後 0.2 克的甲殼素反而有較好的吸附量。

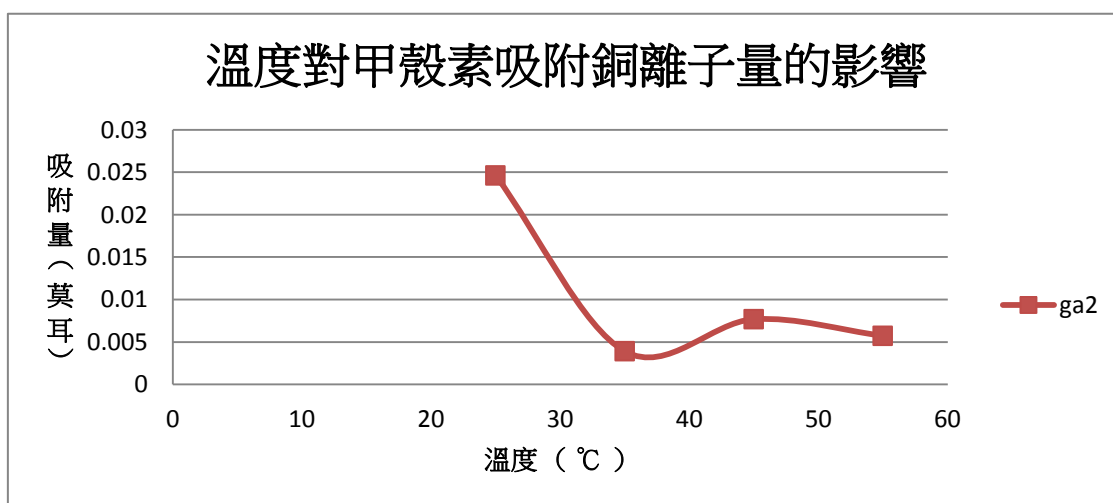


圖五十一 甲殼素(GA0、GA2)0.8 克和 0.2 克數對銅離子吸附量的關係圖 (Cu²⁺濃度 0.04M、pH4.20、25°C)

七、 溫度對甲殼素吸附銅離子量的影響：

我們嘗試使用 pH4.20 在最佳條件下進行吸附，發現甲殼素膜容易溶解破碎，所以我們改採用 pH7 的環境進行吸附。

延續上述第六點，我們進行溫度對甲殼素吸附銅離子量的影響，發現溫度越高反而吸附量會下降，最好的吸附條件在 25°C。



圖五十二 溫度對甲殼素吸附銅離子量的關係 (甲殼素 0.2 克在 Cu²⁺濃度 0.04M、pH7、45 分)

八、 利用極限黏度法求甲殼素水膠的分子量：

我們將膠體外部基本的吸附條件大約都已經探討了，進而想嘗試知道甲殼素的性質，如分子量是否也會對吸附金屬離子產生影響，故我們探討了本次實驗的甲殼素分子量，以此分子量參考值做為日後的研究方向。

我們仿照高分子黏度實驗[3]，利用固有黏度(inherent viscosity)對濃度作圖：

$$\text{固有黏度(inherent viscosity)} = \ln(t/t_s) / C$$

T : 甲殼素溶液通過毛細管所需的時間(秒)

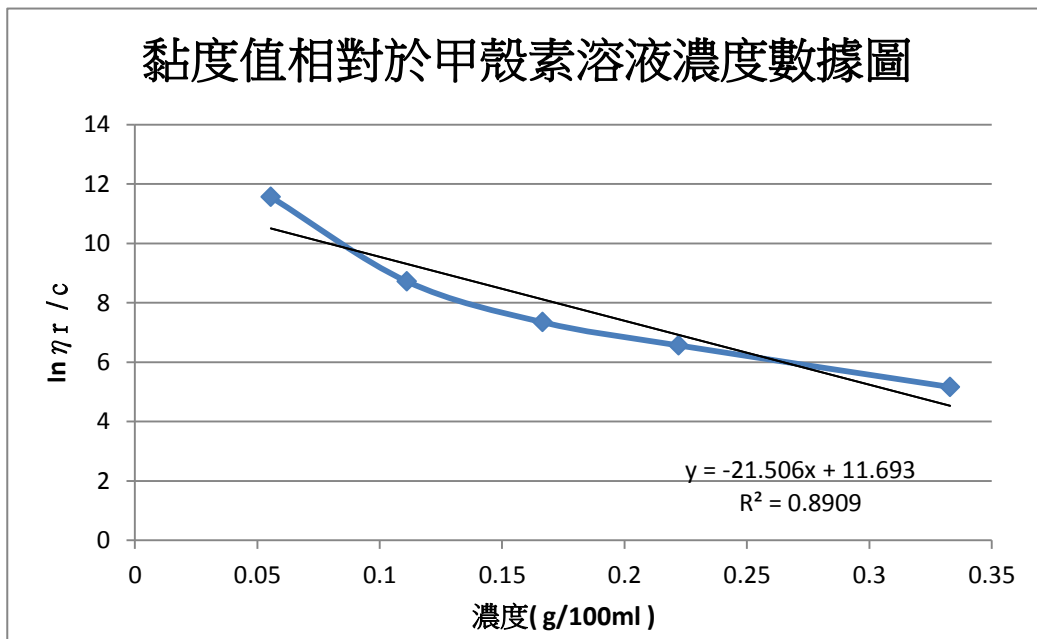
t_s : 溶劑通過毛細管所需的時間(秒)

C : 甲殼素濃度(克/100ml)

由濃度對固有黏度作圖,利用外差法求得濃度等於零時(圖56)，固有黏度作標上所得截距11.693,就是極限黏度 $[\eta]$ 。代入 Mark-Houwink 方程式[3]，公式(2)如下：

$$[\eta] = k \times M^a \dots\dots\dots(2)$$

經上式計算，可求出黏度平均分子量 M，其中(k=2.14 × 10⁻³ ,a:0.657) [4]
所求得的 M=488652

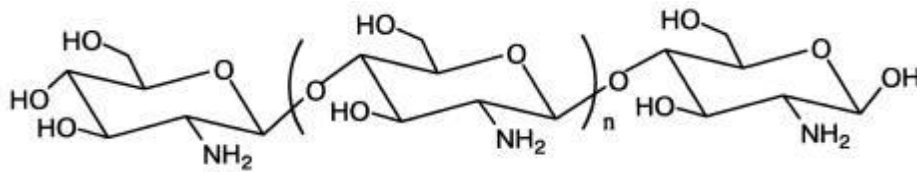


圖五十三

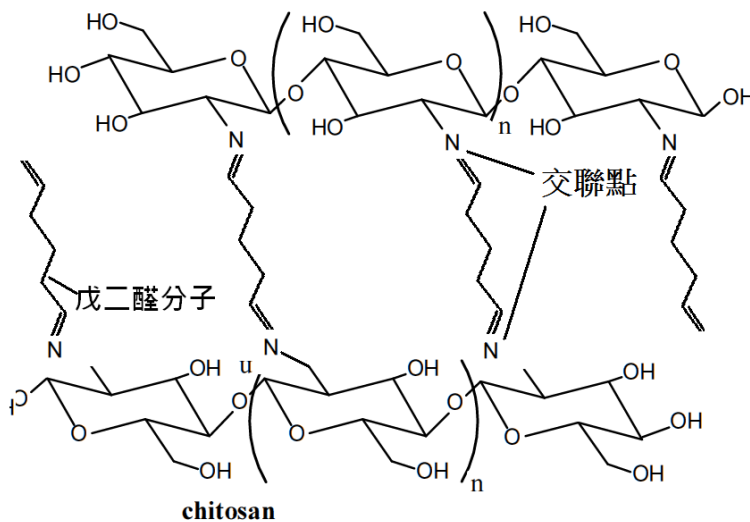
陸、討論

一、硫酸銅濃度對甲殼素吸附銅離子量的影響：

- (一) 我們在甲殼素溶液中添加戊二醛，使甲殼素高分子鏈間上的胺基可以彼此交聯（如圖五十四、圖五十五），如此可以建立甲殼素膠體內部的3D 網絡結構[2]，我們的實驗中，僅添加入微量戊二醛，避免交聯過度，產生膠體性質硬脆。



圖五十四（未膠聯之結構）

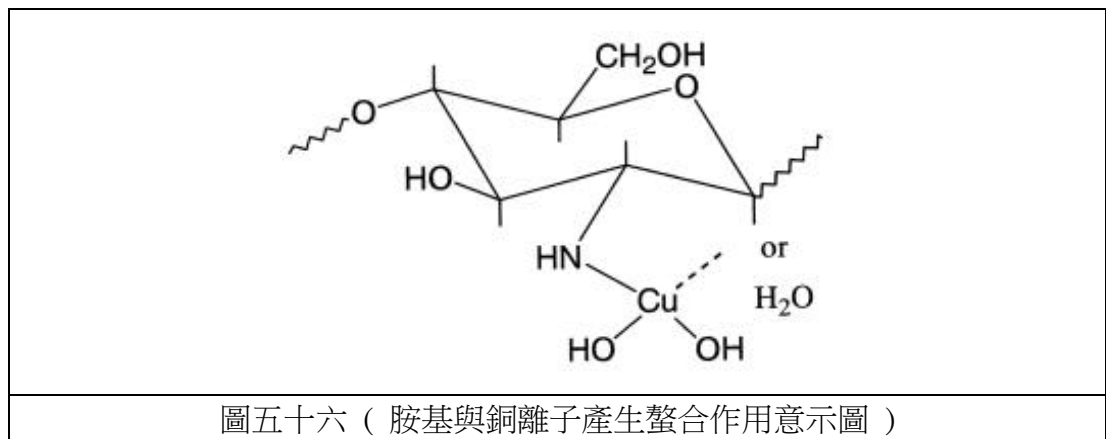


圖五十五（添加戊二醛之結構）

- (二) 在圖二十四中，甲殼素對銅離子的吸附量隨著硫酸銅濃度的增加而減少，這是因為在高硫酸銅濃度時，高分子鏈上胺基形成銨離子的數量變多，膠體內部正電荷數量隨著硫酸銅濃度增加而增加，使得銅離子受到靜電排斥力，造成銅離子不易進入膠體內部；而在甲殼素中添加戊二醛，隨著戊二醛添加量增加，甲殼素對銅離子吸附量越高，我們推論，因為交聯的效果，使得膠體內部的網狀結構及孔隙度更完整，讓銅離子停留在膠體內部時間更久，達到吸附的目的。

二、反應時間對甲殼素吸附銅離子的影響：

圖四十四中，GA0 與 GA1 兩者吸附曲線相近，在 10 分 ~ 40 分時吸附最為快速，因為剛開始的時候，膠體內部胺基數量最多，初期胺基可以與銅離子產生螯合作用（如圖五十六）[2]，讓銅離子迅速進入膠體內部，在大約 45 分鐘以後，吸附大約呈現平衡，這是因為膠體內部的胺基皆已經吸附銅離子達最大量；而 GA2 在 60 分到 90 分，吸附情形又緩和上升，我們推論因為 GA2 膠體膨脹在 60 分以後因為泡水過久出現膨脹的情形，膠體內部孔隙再度增加，讓銅離子越易進入膠體內，使得吸附量增加。（如圖四十）



三、甲殼素對不同種類重金屬離子的吸附比較：

在圖四十八中，可以發現，隨著甲殼素克數增加，銅離子的吸附量也逐漸上升，這是因為隨著克數的增加，溶液中甲殼素的胺基量增加，且接觸溶液中銅離子的表面積也增加，故吸附量增加，而隨著克數的增加吸附量也呈現曲線上升，大約在 0.8 克時可以達到平衡，而且我們發現 GA2 的吸附情形來的比 GA0 好，這是因為經過交聯後的甲殼素具有較完整的網絡結構可以吸附較多的銅離子，此數據可以應用在工業廢水的處理，提供最適當的量潔淨廢水。

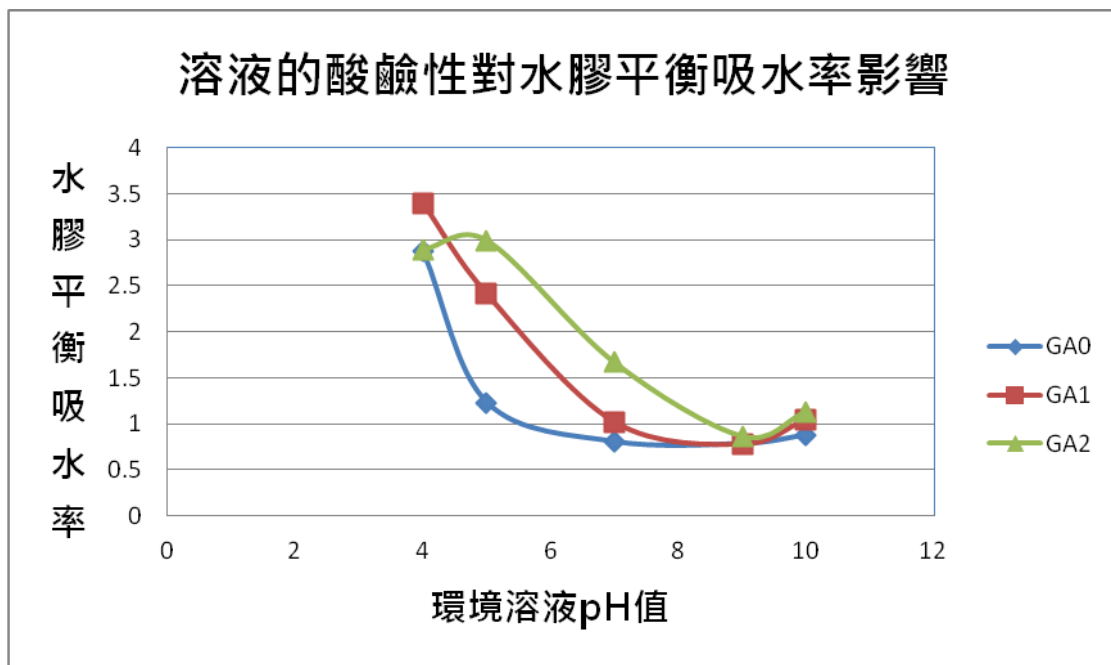
四、甲殼素的反應克數對吸附銅離子的影響：

在圖四十四中，發現甲殼素對銅離子的吸附效果最好，對鎳離子吸附次之，而對亞鈷離子吸附則為最弱，這是因為銅離子會與甲殼素鏈上的 $-NH_2$ 及 $-OH$ 產生螯合機制[2]，形成強烈的吸附效果，而鎳離子及亞鈷離子則否。（如圖四十五到四十七）

五、甲殼素在不同 pH 值的水溶液中對銅離子吸附量的影響：

(一) 在圖五十中，我們發現，甲殼素對銅離子的吸附量隨著溶液 pH 值越小，其吸附效果越好，這是因為，甲殼素高分子鏈在越酸的溶液中，胺基-NH₂ 離子化成為銨離子-NH₃⁺的數量越多，造成分子鏈間的排斥力越高，膠體內部孔隙越多，使得膠體膨脹情形越明顯(如圖五十七)，這會造成溶液中的銅離子受到高分子鏈上的-OH 與-NH₂ 靜電吸引，讓銅離子越易進入膠體內，使得吸附量增加。

故甲殼素的膨脹情形確實會影響對銅離子的吸附，所以以下我們要探討甲殼素的膨脹情形，藉此印證我們對甲殼素因為膨脹而吸附銅離子的推論。所以我們補做了甲殼素在不同的 pH 環境中的膨脹情形。



圖五十七 甲殼素在不同的 pH 環境中的膨脹情形，藉此膨脹情形說明甲殼素在越酸的環境中，會因為膨脹吸附銅離子的量也越多。

(二) 甲殼素在不同的 pH 環境中的膨脹情形

在上述的實驗中，我們發現甲殼素的膨脹情形會影響到對銅離子的吸附能力，所以我們以甲殼素的平衡吸水率觀察其膨脹的情形，藉此來解釋 3D 網絡結構可增加吸附銅離子的能力。

圖五十七中，當溶液介於 pH5~pH10 時，平衡吸水率(膨脹情形)會隨戊二醛添加量的增加而增加，這是因為交聯越少，膠體內的分子間的網絡結構越脆弱，造成膨潤後的膠體重量減少，使得所秤得的水重也減少。

GA0 在 pH4~ pH5，其平衡吸水率會隨 pH 的增加而急遽下降，是因為 pH 越

大時，膠體內胺基的解離情形越少，分子鏈間的排斥力越弱，所以分子鏈收縮快速；當環境酸鹼度逐漸在中性溶液(在 pH5~ pH9)附近時，平衡膨潤情形隨著 pH 值增加而緩和的下降，是因為膠體內部已解離胺基量逐漸減少，在 pH9 時，膠體內部的胺基，與氫氧根離子幾乎呈現電中性，分子鏈呈現最大的收縮狀態，故吸水率最低。

GA1 在 pH4~ pH7，其平衡吸水率會隨 pH 的增加而快速的下降，是因為 pH 越大時，膠體內胺基的解離情形越少，分子鏈間的排斥力越弱，所以分子鏈收縮快速；當環境酸鹼度逐漸在 pH7~ pH9 時，平衡膨潤情形隨著 pH 增加而緩和下降，是因為膠體內部解離胺基量逐漸減少，分子鏈間的排斥力下降；在 pH9 時，有最低的平衡吸水率，乃因膠體內呈現電中性；當大於 pH9 時，平衡吸水率開始反轉上升，乃因外部環境鹼性越強，氫氧根離子進入膠體內的量越多，讓原本呈現電中性的膠體又再度因為膠體內部氫氧根離子的排斥力增加，而開始膨脹。

GA2 水膠在酸性溶液 pH4~ pH5 時，平衡吸水率變化很小，這是因為交聯的作用讓分子鏈伸展能力受到限制(圖五十五)；在 pH5~ pH9 時，平衡膨潤情形隨著 pH 增加而下降，是因為膠體內部解離胺基量逐漸減少，分子鏈間的排斥力下降；在 pH9 時，有最低的平衡吸水率，乃因膠體內呈現電中性；當大於 pH9 時，平衡吸水率開始反轉上升，乃因外部環境鹼性越強，氫氧根離子進入膠體內的量越多，讓原本呈現電中性的膠體又再度因為膠體內部氫氧根離子的排斥力增加，而開始膨脹。

六、pH4.20 甲殼素克數對銅離子吸附量的影響：

我們選用最佳的吸附條件：(時間 45 分鐘、銅離子濃度 0.04M、已經改質的甲殼素 GA2、pH4.20)進行實驗比較克數對銅離子吸附量的影響，發現在吸附 20 分鐘以後 0.2 克的甲殼素反而有較好的吸附量，反而克數較多的 GA2 無法吸附較多的銅離子，這個結果讓我們很意外，我們使用 pH 計測量被吸附溶液的酸鹼性發現克數越多反而讓 pH 值接近中性(甚至會偏向鹼性)，對應圖五十，我們可以知道甲殼素在中性的吸附能力比酸性溶液的吸附能力弱。

七、溫度對甲殼素吸附銅離子量的影響：

延續上述第六點將環境溶液 pH4.20 改用 pH7，我們進行溫度對甲殼素吸附銅離子量的影響，發現溫度越高反而吸附量會下降，我們推論這是因為溫度增加造成銅離子活動劇烈，難以被網狀結構內胺基結構內吸引，導致吸附量下降。

八、極限黏度法求甲殼素水膠的分子量

為了讓研究者知道本實驗的分子量，我們利用了簡易的黏度法求得分子量 M 為 **488652**。

我們推論高分子的分子量，會影響甲殼素中分子鏈的糾纏效果，使膠體膨潤改變，影響對銅離子的吸附行為。

分子量將會是本實驗下一個要探討的變因。

柒、結論

- 一、硫酸銅濃度越低甲殼素吸附效果越好，有經戊二醛交聯過後得 GA2 明顯吸附量多。
- 二、甲殼素吸附銅離子，其吸附量隨著時間增加而增加，直到 60 分鐘至 90 分鐘時 GA0 與 GA1 會平衡，而 GA2 則會在 60~90 分鐘時略微上升。
- 三、在中性溶液時，甲殼素對銅離子吸附的量明顯比鎳離子與亞鈷離子多。
- 四、甲殼素克數越多吸附的銅離子數量越多，且大約在 0.8 克時達平衡。
- 五、pH 值越小時，甲殼素對銅離子吸附量越多，因為酸性溶液下，甲殼素膨脹明顯，膠體內部孔隙變大，讓銅離子更易進入膠體內被吸附。
- 六、GA2 在 pH4.20 硫酸銅溶液中 0.2 克的吸附量較 0.8 克好

捌、參考資料

- [1] 作者, 陳澄河, 出版年, 民國 92 年, 文章篇名, 蝦蟹殼傳奇, 出處, 南台科大化工科
- [2] 作者, 顏棋鑫, 出版年, 民國 91 年, 論文篇名, 朝陽科技大學應用化學系碩士論文 - 幾丁聚醣顆粒吸附有害重金屬之探討, 頁數, 第 11 頁和 35 頁與 36 頁。
- [3] 作者, 廖德章, 書名, 高分子實驗法, 出版社, 高立圖書公司, 出版年, 民國 86 年 第六版, 頁數 : P 7 ~ P13
- [4] 作者, 丁嘉興, 出版年, 民國 96 年, 論文篇名, 朝陽科大應用化學系碩士論文—不同分子量幾丁聚醣之製備與分離。

【評語】 030204

本研究有系統的測試甲殼素吸附銅離子的能力，找出最佳吸附條件，研究工作完整，並對吸附機制作推論，值得鼓勵，給予佳作獎。建議加強部分：使用的甲殼素為商業藥品，建議採用不同種類生物甲殼作探討。同時可對不同金屬離子（特別是重金屬）的吸附能力作研究，檢視是否有選擇性吸附的效果。