

# 中華民國第 52 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

高中組 化學科

第一名

最佳創意獎

040206

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

學校名稱：高雄市立高雄女子高級中學

作者： 高二 鄭曉云 高一 李欣蓓 高二 林姝真	指導老師： 游宗穎 蕭米珍
-----------------------------------	---------------------

關鍵詞：幾丁聚醣、聚麩胺酸、重金屬離子

## 得獎感言

### 撞出機會

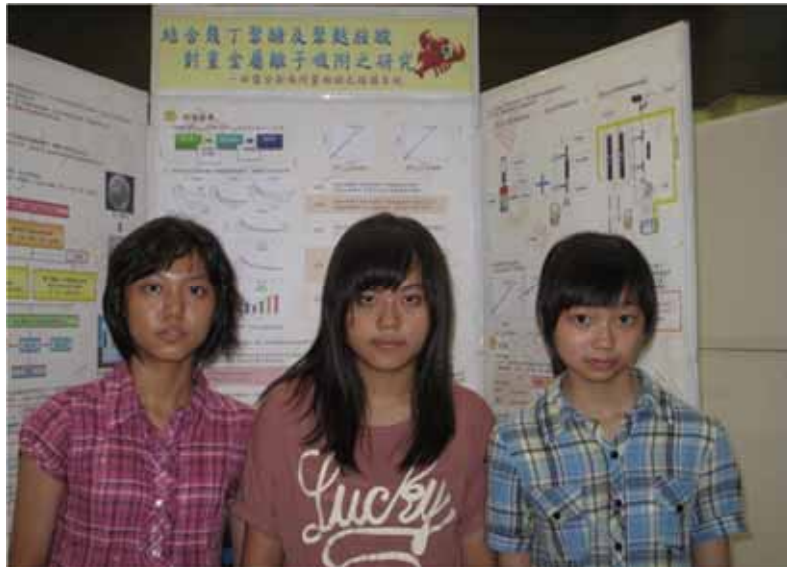
本著高中生對研究的熱情，沿路跌跌撞撞，一不小心撞到了幾個好夥伴，撞進了全國，撞入了浩瀚的科學領域……。

回首一年多來的科展研究，真的是困難重重，荊棘遍佈；而我們又不得不勇敢殺出重圍，因為堅持下去，懷抱希望，是三人做實驗的共同信念。一連串的問題與挑戰，不知耗盡我們多少的精神與心力，在幾個漫長的夜晚裡，經過不斷嘗試與討論後，才漸漸有所突破。也許幾行字寫來出的辛苦不足為奇，但獲獎當下的那種喜悅，因為過程中的努力而顯得更有滋味。

研究雖然辛苦但也充滿樂趣與收穫。實驗本身是迷人的，而在一片未知的世界中有新發現，更是科學研究美妙之處。當我們一個 group 共同討論，一起解決問題，為同樣的目標而奮鬥時，常常講到笑成一團，不吸引旁人的目光也很難呢。不但實驗前需要規劃討論，實驗後密密麻麻的數據更待我們整理分析；不只是實驗操作與技巧，我們也要懂得如何與人溝通、組織大綱、撰寫報告，並且要能清楚表達自己的意見與想法。同時，科展讓我們對周遭擁有更敏銳的觀察力。舉起杯子，不加思索地灌入白開水，以往可能是再平常不過的自然動作。但現在我們可能會思考：這水是怎麼處理的？報導上的汙染事件，比起之前更加吸引我們的眼光，因為，也許這就是我們能改善的問題。

曾經，我們為了讓實驗有所突破，絞盡腦汁煩惱了許久；也曾經為了趕報告與科展進度，拋開學校考試熬夜趕工；在付出、犧牲那麼多之後，也曾經惶恐：我們到底做不做得成功，如果失敗了怎麼辦？別人會怎麼想？「要把研究當作自己的小孩一樣，好好照顧、呵護他，不論發生什麼，都不能放棄。」有一天老師這樣跟我們講。的確，研究過程免不了大大小小的挫折，但堅持下去才有機會，有機會在自己的研究領域上有所心得。雖然碰到許多瓶頸，我們還是同心協力堅持到底，就是這股拚勁，才讓我們有今天這麼一點小小的成果。雖然獲得肯定，但比賽時教授仍對我們的作品提出批評，可見一個科學研究很難完美無缺，也就是因為如此，大家才要繼續在研究的路上努力，讓永無止境的科學不斷延伸下去……。

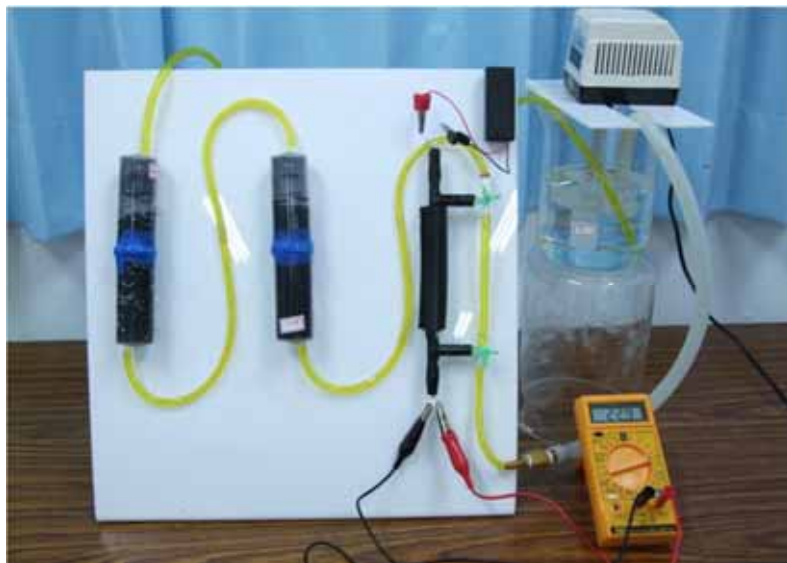
物質需要有效碰撞，才有機會使原子重排形成化合物，讓世界多采多姿；我們也需要以適當的科學方法放膽去做，儘管研究過程可能跌跌撞撞；但別忘了，科學也充滿無限機會。與大家共勉之。



完成海報緊張的表情



比賽前

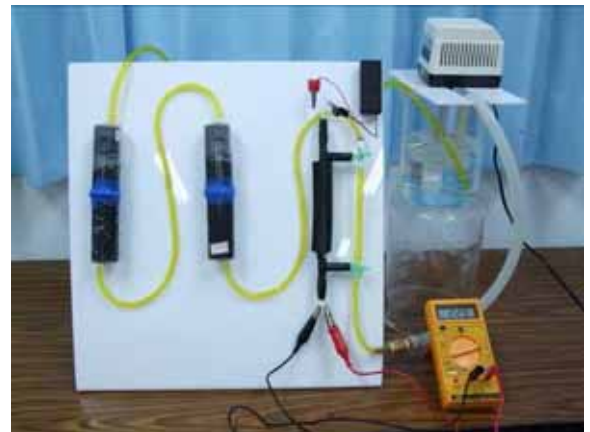
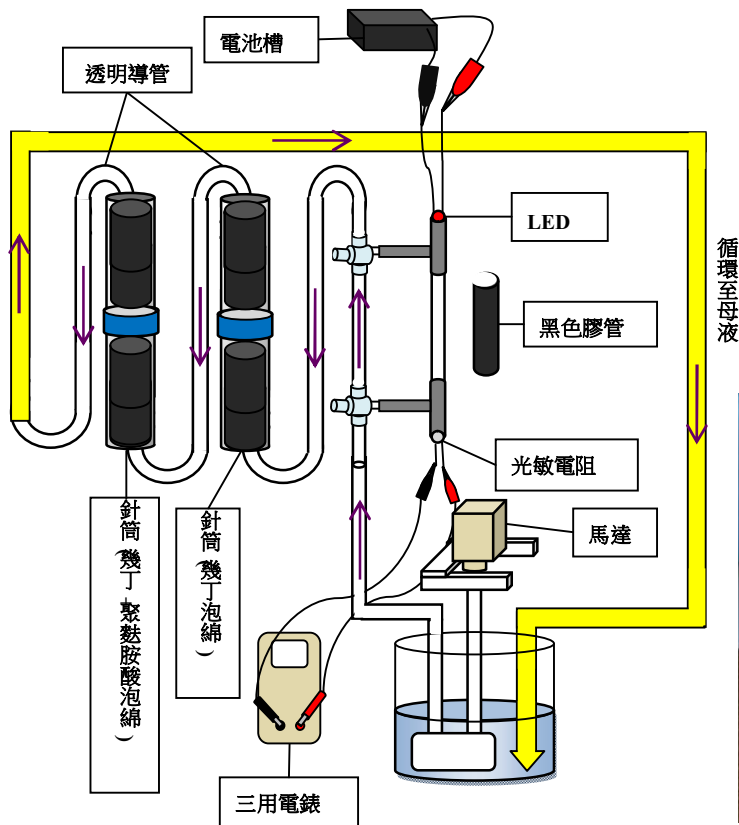


結合幾丁聚醣及聚麩胺酸所研發的重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統

## 摘要

本研究以降低汗水中重金屬離子濃度，進行吸附與檢測的研究與改進。利用天然環保易分解且吸附效率高的材料—幾丁聚醣和聚麩胺酸( $\gamma$ -PGA)，探討各種變因下對鉻、銅離子的吸附機制和效果。使用黏附幾丁聚醣的多孔性泡綿，並利用抽濾法，提高吸附的速度及效率，鉻、銅離子殘留率分別可達 2.08%、11.23%。更發現一種新型吸附材料**幾丁聚醣— $\gamma$ -PGA 複合材料**，結合  $\gamma$ -PGA 後，有效提升銅離子吸附效果。

進一步運用分光光度儀檢測原理，以一個便宜的光敏電阻檢測裝置，結合吸附劑，研發出具「高效率、成本低、即時檢測」的**重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統**。對於 2.0ppm 之  $\text{Cr}^{6+}_{(aq)}$ ，10.0ppm 之  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  分別循環 2、3 小時後，殘留率為 0.046%、0.074%。



結合幾丁聚醣及聚麩胺酸所研發的重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統  
( 註：偵測極限：0.01ppm，準確度：0.0343，精密度： $\pm 0.030$ ppm )

# 結合幾丁聚醣及聚麩胺酸對重金屬離子吸附之研究— 自製簡易吸附暨檢測之循環系統

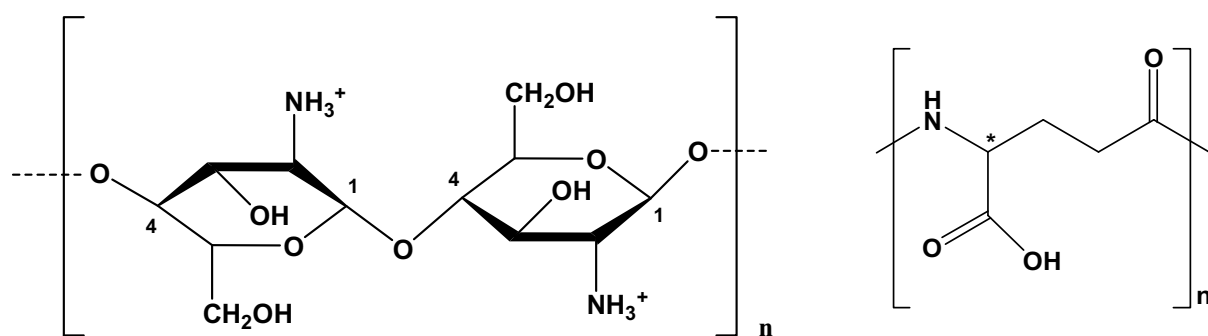
## 壹、研究動機

現今台灣工業蓬勃發展的同時，重金屬汙染和處理是一不容忽視的大問題。舉凡工廠各種化學原料等，皆存有重金屬，透過廢水排放等途徑進入生物圈。人們長期接觸亦會危害身體健康。

目前重金屬移除法有：傳統的化學沉澱法<sup>2,4</sup>，須耗費大量的化學用劑、留下重金屬汙泥，而且後續處理更加繁瑣。活性炭吸附法<sup>2,4</sup>，主要是用來吸收有機原素及致癌物，可以去除少部份重金屬離子但效果不佳。離子交換法<sup>2,4</sup>，離子交換樹脂僅適用於低濃度之重金屬廢水，而且不環保、環境不易分解。

因此希望尋找並改良吸附重金屬離子的方法，進而改善環境品質。本研究採用天然高分子生物吸附劑—幾丁聚醣及聚麩胺酸，利用兩者具有的特性官能基，針對重金屬離子進行吸附。以吸附和環保的優點結合光敏電阻，研發出一套簡易重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統。

高中課程：高二基礎化學(二)2-5 生物體中的重要有機物、4-2 化學與永續發展、  
4-3 化學與先進科技<sup>5</sup>



幾丁聚醣在酸中

聚麩胺酸



幾丁聚醣膜



幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料

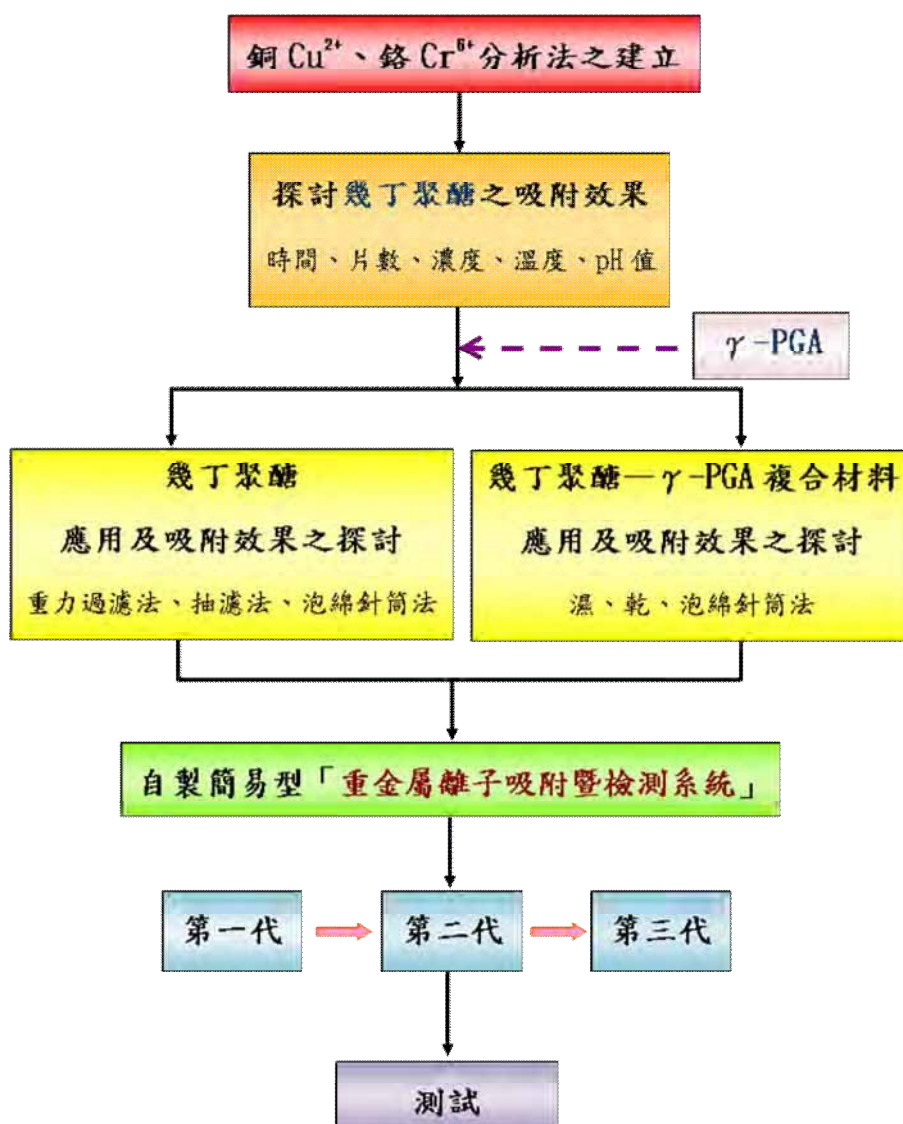
## 貳、研究目的

主要利用兩種天然的重金屬離子吸附材料：幾丁聚醣和  $\gamma$ -PGA，進行一系列的研究。探討各種不同的條件對**鉻的酸根離子**（以下簡寫為  $\text{Cr}^{6+}$ ）、**銅離子**（以下簡寫為  $\text{Cu}^{2+}$ ）吸附的效果，然後根據實驗結果，以**自製簡易抽濾吸附裝置**進行研究。最後，為了達到**循環回流及即時檢測**的目標，自行研發一套『**簡易重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統**』。

參考各國重金屬污染標準，評估做為研究  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  之標準濃度，分別為 2ppm 和 10ppm<sup>1</sup>。

- 一、鉻的酸根離子  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 、銅離子  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  分析法之建立
- 二、幾丁聚醣膜對  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  之吸附  
探討時間、片數、濃度、溫度及酸鹼值對吸附效果的影響
- 三、幾丁聚醣之吸附應用  
探討「重力過濾法」、「抽濾法」及「幾丁聚醣泡綿針筒法」對吸附的影響
- 四、新型幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料對  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  之吸附  
濕式和乾式粉末狀複合材料及「幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料泡綿對吸附的影響
- 五、自行設計一套簡易有效的「重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統」

## 實驗架構



## 參、器材及藥品

### 一、儀器

儀器名稱	規格	數量
燒杯	2L、1L、500mL、150mL、100mL	數個
容量瓶	1L、500mL、250mL、100mL、25mL	數個
培養皿	玻璃、塑膠	數個
微量吸量管	1000-5000 $\mu$ L、20-200 $\mu$ L	數支
分度吸量管	1mL、5mL、25mL	數支
濾泡袋	泡茶專用	數個
分光光度儀	日立 U-2100 型	一台
電子秤	Tscale THB-600	一台
磁石攪拌加熱器	Corning PC-420D	一台
恆溫槽	WISDOM-20 $^{\circ}$ C ~ 100 $^{\circ}$ C	一台
超音波震盪儀	Delta 400H	一台
pH 測量儀	Model PHB-991	一台
超純水去離子機	水質 (比電阻 $\geq$ 18 M $\Omega$ -cm)	一台
咖啡豆研磨機	百齡牌 KSM2	一台
重金屬離子吸附暨檢測系統	自製	一組

### 二、藥品

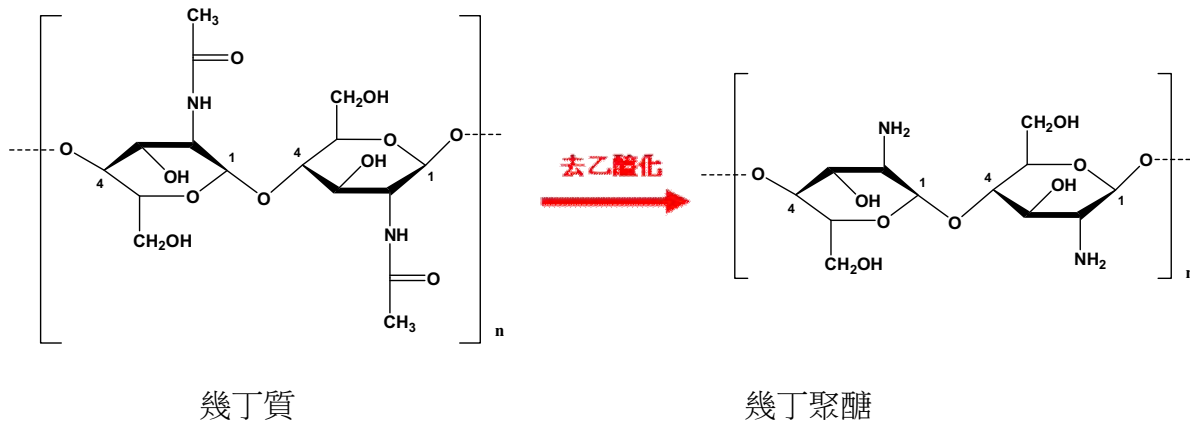
藥品名稱	廠牌
幾丁聚醣	誠麗實業股份有限公司
聚麩胺酸	味丹企業股份有限公司
冰醋酸	和光純藥工業株式會社
重鉻酸鉀	和光純藥工業株式會社
硫酸銅	島久藥品株式會社
硫酸	聯工化學股份有限公司
二苯基二胺脲	Choneye Pure Chemicals
丙酮	Choneye Pure Chemicals
鹽酸氫胺	片山試藥株式會社
檸檬酸鈉	Choneye Pure Chemicals
醋酸鈉	和光純藥工業株式會社
2,9-二甲基-1,10-二氮菲	ACORS
甲醇	Choneye Pure Chemicals
氨水	Choneye Pure Chemicals
氫氧化鈉	島久藥品株式會社

## 肆、研究過程與方法

### 吸附原理

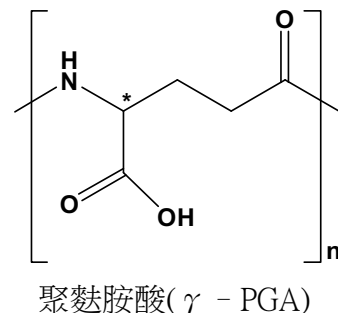
#### 一、幾丁聚醣

幾丁質是一種廣泛存在於自然界的含氮多醣類生物性高分子，一般由蝦蟹殼提煉出來。幾丁聚醣則是由幾丁質去乙酰化（deacetylation）後所得，含有大量胺基、乙醯胺基、羥基等配位官能基，對重金屬離子具有極佳的吸附效果<sup>11</sup>。



#### 二、 $\gamma$ -PGA

聚麩胺酸( $\gamma$ -PGA:如下圖)，是以麩胺酸(GA)單體為主要原料。經微生物醱酵作用之後合成的聚合物，將麩胺酸單體內的 $\gamma$ 位羧基，與另一麩胺酸單體的胺基連結，重複聚合稱為 $\gamma$ -PGA。聚麩胺酸是多價陰離子聚合物，為一種良好的生物絮凝劑，可有效吸附重金屬離子<sup>3</sup>。

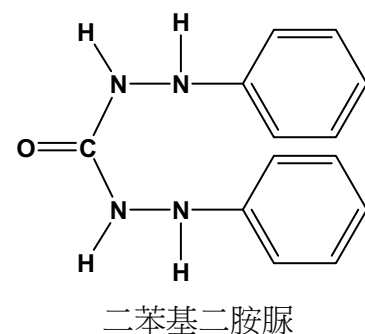


### 檢測原理

#### 一、顯色機制

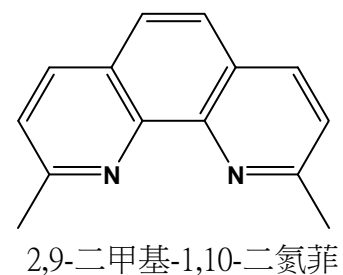
##### (一) $\text{Cr}^{6+}$

二苯基二胺脲(Diphenylcarbazine)具有未共用電子對的氮原子，是一種螯合劑。在酸性溶液中，六價鉻與二苯基二胺脲反應生成紫紅色物質<sup>10</sup>。



##### (二) $\text{Cu}^{2+}$

銅離子在酸性溶液中與鹽酸羥胺還原成亞銅離子，當 pH 在 5.0~6.0 時，亞銅離子易與雙螯配位基 2,9-二甲基-1,10-二氮菲形成穩定的金黃色錯合物<sup>9</sup>。





## 二、分光光度儀—比爾定律 (Beer's law) <sup>7</sup>

當一束平行的單色光通過均勻且無散射現象的溶液時，溶液吸光度與溶液的濃度及光徑長度的乘積成正比。

比爾定律的方程式為  $A = \epsilon b c$

A：溶液吸光度 =  $\log(I_0/I_1)$

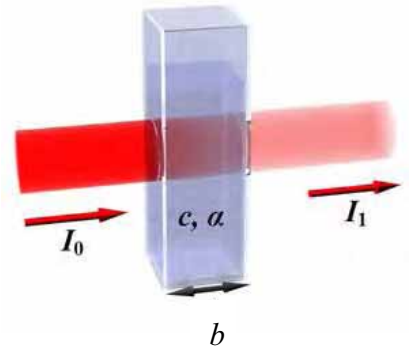
(其中  $I_0$  為入射光的輻射強度， $I_1$  為透射光的輻射強度)

$\epsilon$ ：莫耳吸光係數，為物質的特性常數；

$b$ ：光徑長度； $c$ ：待測樣品溶液的濃度

以  $c$  為 x 軸， $A$  為 y 軸，

建立檢量線 → 將測得的吸光度代入檢量線 → 求得濃度 → 求得殘留率



比爾定律的吸收光束圖

## 三、光敏電阻檢測

強光時 → 光敏電阻電阻變小；弱光時 → 光敏電阻電阻變大。在一定頻率或波長下，電阻值與待測試樣的濃度趨勢相同。

以濃度為 x 軸，電阻值為 y 軸，

建立檢量線 → 將測得的電阻值代入檢量線 → 求得濃度 → 求得殘留率

## 實驗方法

### 一、鉻的酸根離子 $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 、銅離子 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 分析法之建立 <sup>9,10</sup>

#### (一) 實驗試劑

##### 1. $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ <sup>8</sup>

(1) 50.0 ppm 鉻標準溶液；(2) 0.25M 硫酸溶液；

(3) 二苯基二胺脲溶液(顯色劑)：[以丙酮 (Acetone) 溶解 0.25 g 二苯基二胺脲 (1,5-Diphenylcarbazide) 稀釋定容至 50 mL，並儲存於棕色瓶。]

##### 2. $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ <sup>7</sup>

(1) 1000 ppm 銅標準溶液；(2) 0.1%(g/mL) 鹽酸羥胺水溶液；

(3) 37.5%(g/mL) 檸檬酸鈉溶液；(4) 0.2%(g/mL) 2,9-二甲基-1,10-二氮菲溶液(顯色劑)；

(5) 緩衝溶液：[以水溶解 100.00g 三水合乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )，並加入 6g 之乙酸，混和均勻，稀釋定容至 250mL。]

#### (二) 實驗步驟

##### 1. $\text{Cr}^{6+}$

(1) 配成 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 ppm 等濃度的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  試樣。

(2) 加入 0.50mL 二苯基二胺脲溶液，混合均勻，靜置 15 分鐘。

(3) 以分光光度計讀取樣品在 540 nm 之吸光度。

(4) 重覆(1)~(3)二次，由三次數據取其平均值。

(5) 以吸光值對  $\text{Cr}^{6+}$  濃度作圖，求出  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  之校正曲線。

(6)  $\text{Cr}^{6+}$  試樣之檢測：取 12.50mL 之待測溶液，重覆(2)~(4)，將測得的吸光度代入校正曲線再乘二倍求出離子濃度。

## 2. $\text{Cu}^{2+}$

- (1)取 13 個 25mL 之容量瓶分別加入適量之銅標準母液。
- (2)加入 1.50 mL 鹽酸羥胺溶液及 3.00 mL 檸檬酸鈉溶液，混合均勻。
- (3)加入緩衝溶液 3.00mL 使溶液 pH 值維持在  $5.7\pm 0.2$ ，再加入 1.50mL 顯色劑稀釋至刻度，配成 0.1，0.15，0.25，0.5，0.75，1.0，1.5，2.0，4.0，6.0，8.0，10.0 ppm 等濃度。
- (4)靜置 15 分鐘，以分光光度計讀取樣品在 460 nm 之吸光度。
- (5)重覆(1)~(4)二次，由三次數據取平均值。
- (6)以吸光值對  $\text{Cu}^{2+}$  濃度作圖，求出  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  之校正曲線。
- (7) $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  試樣之檢測：取 12.50mL 之待測溶液，重複(2)~(4)，將測得之吸光度對應校正取線再乘二倍求出離子濃度。

## 二、幾丁聚醣膜對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

### \* 幾丁聚醣膜之配製：

- (1)取 10.00g 幾丁聚醣粉末緩緩加入 0.1M 醋酸水溶液 500ml，使幾丁聚醣粉末完全溶解，呈現淡黃色透明膠狀。
- (2)取 10.00mL 幾丁聚醣溶液倒入均勻分散培養皿內，靜置至其完全乾燥。
- (3)幾丁聚醣薄膜平均質量約為 **0.20g/片**。

### (一)探討時間對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果（找出單片之最大吸附量）

#### 1. 控制變因：

幾丁聚醣薄膜一片、金屬離子濃度（2.0ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 、10.0ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ）、溫度  $30^\circ\text{C}$ （置於恆溫槽）、 $\text{pH}=6.5\pm 0.2$ （去離子水之 pH 值）、溶液體積 100.0mL。

#### 2. 操縱變因：時間（1、2、3、5、10、30、60、120、180、240 min）。

#### 3. 實驗步驟：

- (1)取 100mL 之 2.0ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  置於 150mL 之燒杯中。
- (2)將幾丁聚醣薄膜置入溶液中至所需時間後將幾丁聚醣薄膜取出，並觀察膜之顏色變化。
- (3)改以 10.0ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ，重複步驟(1)~(2)。
- (4)取出樣品並以標準  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  之濃度分析法分析之。

### (二)探討片數對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

改變不同片數（1、2、3），同(一)之實驗步驟(1)~(4)。

### (三)探討濃度對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

改變不同濃度(0.5、1.0、2.0ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  及 2.0、5.0、10.0ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ )，同(一)之實驗步驟(1)~(4)。

### (四)探討溫度對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

改變不同溫度(10、20、30、40、 $50^\circ\text{C}$ )，同(一)之實驗步驟(1)~(4)。

### (五)探討 pH 值對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

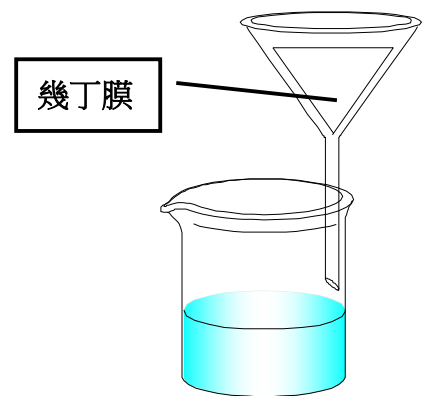
改變不同 pH 值（ $\text{pH}=3.0、5.0、7.0、9.0\pm 0.2$ ），同(一)之實驗步驟(1)~(4)。

### 三、幾丁聚醣之吸附應用

#### (一)探討「重力過濾法」對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

理由：有鑑於浸泡法效果雖好但費時的缺點，改以幾丁膜過濾並吸附重金屬溶液。

- (1)將一片幾丁膜摺成漏斗狀，置於漏斗，如右圖。
- (2)將 50mL 之 2.0ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  倒入漏斗，收集濾液並記錄過濾速率。
- (3)改以 10.0ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  重複(1)~(2)。
- (4)利用標準  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  之濃度分析法分析之。

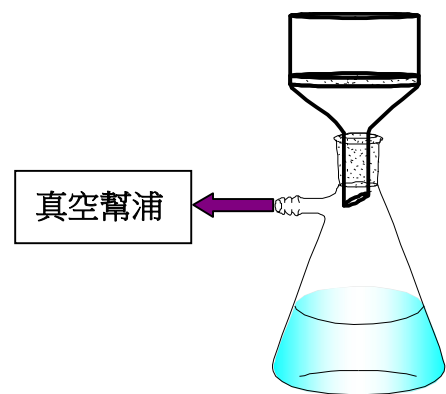


重力過濾裝置

#### (二)探討「抽濾法」對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

理由：由於「重力過濾法」費時且費力，我們改以「抽濾法」進行，較省時省力並且保留「重力過濾法」幾丁膜過濾的優點。

- (1)將幾丁膜平置於抽濾漏斗上。
- (2)打開抽濾裝置，將 50mL 之 2.0ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  倒入，從抽濾瓶中取出濾液。
- (3)改以 10.0ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  重複(1)~(2)。
- (4)利用標準  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  之濃度分析法分析之。



抽濾裝置

#### (三)探討「幾丁聚醣泡綿針筒法」對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

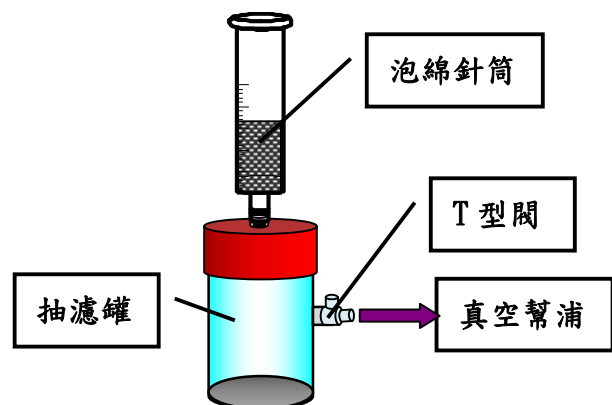
理由：因「抽濾法」薄膜吸水的問題有時無法完全平貼於抽濾漏斗上且易抽破。於是嘗試幾種基材用以黏附上幾丁聚醣，其中泡綿針筒法最佳。

##### \*幾丁聚醣泡綿針筒製作方法 (簡稱「泡綿針筒」)

- (1)將裁好長 10.0cm，寬 5.0cm，厚 0.5cm 的泡綿浸入配置幾丁聚醣溶液中，完全沒入後，取出並晾乾，泡綿全乾後，以刷子沾取幾丁聚醣溶液刷在泡綿上。
- (2)重複步驟(1)，翻面並再刷一次。
- (3)待泡綿全乾後，將其取下，以兩片泡綿為一單位捲成筒狀，在外部塗上黏著劑，再放入 50mL 針筒中使其和針筒壁完全密合，則完成泡綿針筒

##### \*簡易抽濾裝置

- (1)在藥罐蓋子上鑽洞裝上針筒接頭；側面鑽洞裝上 T 型閥分別以熱熔膠密封。
- (2)針筒接頭插上泡綿針筒，在 T 型閥接上真空幫浦，則完成一個『簡易抽濾裝置』。



簡易抽濾裝置

1.利用浸泡法探討時間對「幾丁聚醣泡綿針筒法」之吸附效果影響

- (1)將幾丁聚醣泡綿針筒置於自製簡單抽濾裝置。
- (2)取 50mL 之 2.0ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  倒入泡綿針筒中。
- (3)等待至所需時間(3、10、30、60、120、180min)後，將溶液抽濾取出。
- (4)改以 10.0ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ，重複(1)~(3)。
- (5)利用標準  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 之濃度分析法分析之。

## 2.探討次數對「幾丁聚醣泡綿針筒法」之吸附效果影響

改以不同抽濾次數 1、2、5、10、15、20 次將濾液倒回燒杯，同 1.之實驗步驟(1)~(5)。

## 3.探討濃度對「幾丁聚醣泡綿針筒法」之吸附效果影響

改變不同濃度(0.5、1.0、2.0ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 及 2.0、5.0、10.0ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ )，抽濾次數 20 次，同 1.之實驗步驟(1)~(5)。

## 四、新型幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附

### \* $\gamma$ -PGA 溶液之配製：

取 10 克  $\gamma$ -PGA 粉末，加入 500mL 之去離子水，攪拌使  $\gamma$ -PGA 粉末完全溶解。

### \* $\gamma$ -PGA 材料之製作：

- (1)將布裁剪成和培養皿相同形狀、面積，並將布放置在培養皿上。
  - (2)以吸量管取 10mL $\gamma$ -PGA 溶液倒入放置布的培養皿內，均勻分布，靜置待其完全乾燥。
- 結果：因為  $\gamma$ -PGA 會黏於培養皿上不易操作而且溶於水，所以不能採取如同幾丁聚醣薄膜之製備方法。但在實驗中，我們意外發現將幾丁聚醣和  $\gamma$ -PGA 混合會產生不溶於水的白色幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料（後面簡稱「複合材料」），且吸附效果極佳。本研究此後的應用皆以材料來進行。

### (一)探討濕式複合材料對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

#### 實驗步驟：

- (1)各取 5.0mL 的幾丁聚醣及  $\gamma$ -PGA 溶液，混合並攪拌均勻，持續攪拌後會變為白色的複合吸附材料。
- (2)將(1)複合材料取出後分散成小球狀
- (3)加入 100 mL 之 2ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ ，分別進行 3、10、30、60、120、180min 的浸泡。
- (4)改以 100mL 之 10ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 重複步驟 (3)。
- (5)利用標準  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 之濃度分析法分析之。

## (二)探討乾式粉末狀複合材料對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

### 實驗步驟：

- (1)各取 5.00g 之幾丁聚醣與  $\gamma$ -PGA，混合並溶於 500mL 0.1M 之醋酸水溶液夜中攪拌均勻，持續攪拌後會轉為白色的複合吸附材料。
- (2)將白色聚合物取出，置入烘箱以溫度  $100^{\circ}\text{C}$  烘乾。
- (3)乾燥後磨成粉末狀，取 0.2 克複合材料粉末裝入濾泡袋。
- (4)同四(一)之實驗步驟(3)~(5)。

## (三)探討「幾丁聚醣— $\gamma$ -PGA 複合材料泡綿針筒法」對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

理由：由於前兩個實驗需要長時間或是接觸面積不夠大造成吸附效果不彰，所以採取和幾丁聚醣泡綿針筒相同的模式，同樣讓複合物附著在泡綿上，再以抽濾來進行重金屬離子吸附。

### \*幾丁聚醣— $\gamma$ -PGA 複合材料泡綿針筒製作方法：(簡稱「複合材料泡綿針筒」)

- (1)將裁好長 10.0cm，寬 3.5cm，厚 0.5cm 的泡綿先浸入  $\gamma$ -PGA 溶液中，再浸入幾丁聚醣溶液中，取出並晾乾。
- (2)取下以兩片泡綿為一單位捲成筒狀，在外部塗上黏著劑，再放入針筒中使其和針筒壁完全密合，則完成複合材料泡綿針筒。

### 1.探討時間對「幾丁聚醣— $\gamma$ -PGA 複合材料泡綿針筒法」之吸附效果影響

- (1)將幾丁聚醣— $\gamma$ -PGA 複合材料泡綿針筒置於自製簡單抽濾裝置。
- (2)取 50mL 之 2.0ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  倒入泡綿針筒中。
- (3)等待至所需時間(3、10、30、60、120、180min)後再打開真空幫浦，將溶液抽濾取出。
- (4)改以 10.0ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ，重複(1)~(3)。
- (5)利用標準  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  之濃度分析法分析之。

### 2.探討次數對「幾丁聚醣— $\gamma$ -PGA 混合物泡綿針筒法」之吸附效果影響

改以不同抽濾次數 1、2、5、10、15、20 次將濾液倒回燒杯，同 1.之實驗步驟(1)~(5)。

### 3.探討濃度對「幾丁聚醣— $\gamma$ -PGA 混合物泡綿針筒法」之吸附效果影響

改變不同濃度(0.5、1.0、2.0ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  及 2.0、5.0、10.0ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ )，抽濾次數 20 次，同 1.之實驗步驟(1)~(5)。

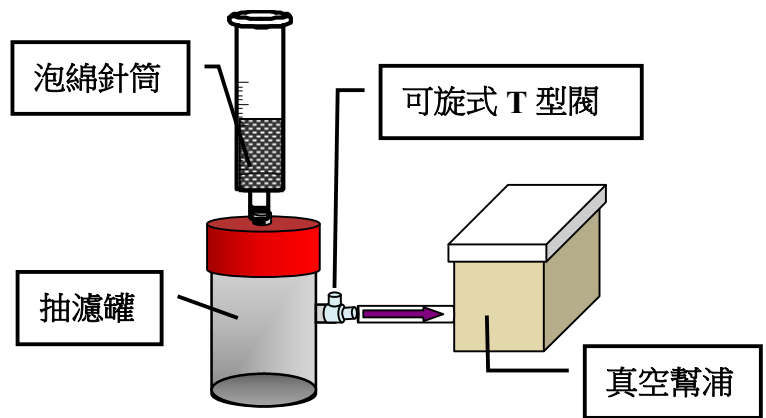
## 五、自行設計一套簡易有效的「重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統」

### (一)設計製作重金屬離子吸附暨檢測系統

#### <第一代>自製簡易抽濾裝置

理由：由於直接以幾丁聚醣膜浸泡法、過濾法等，吸附表面積小，嘗試研發出泡棉針筒法。

方法：在藥罐蓋子上鑽洞，裝上針筒接頭；側面鑽洞裝上 T 型閥分別以熱熔膠密封。針筒接頭插上泡綿針筒，在 T 型閥接上真空幫浦，完成一個『簡易抽濾裝置』。(如右圖所示)



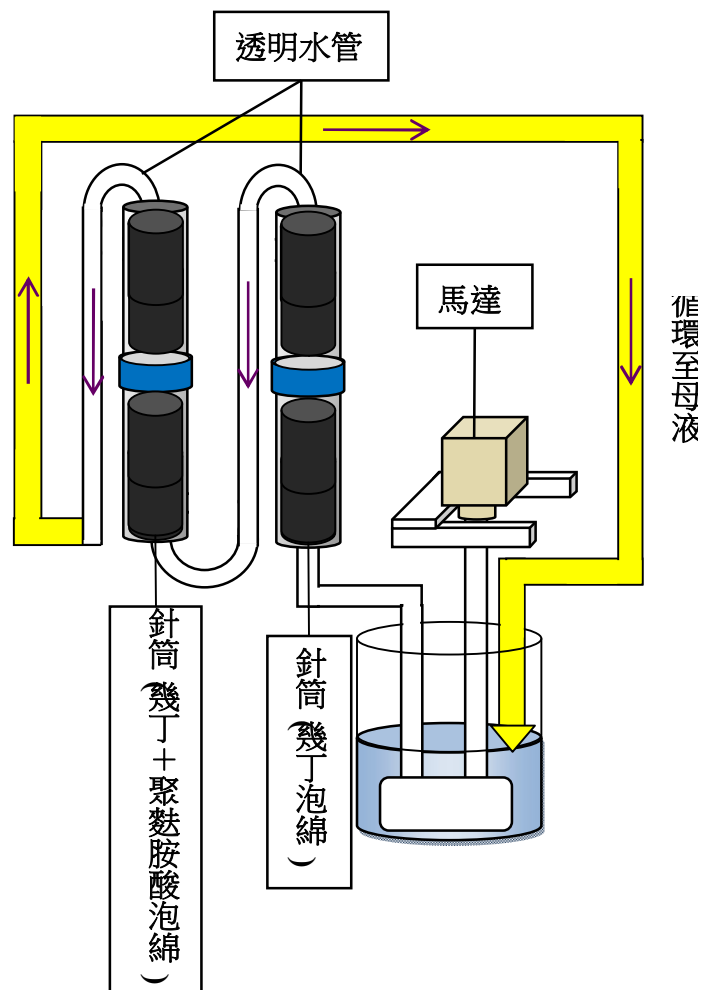
#### 簡易抽濾裝置

結果：適合作為實驗研究及教學實驗，但操作繁瑣、費時且會接觸到樣品。

#### <第二代>自製循環系統

理由：由於第一代但操作繁瑣、費時且會接觸到樣品。嘗試設計一個兼具第一代吸附的優點又可以讓重複循環的吸附系統。

方法：在切割過的針筒中置入泡綿後，兩兩相接，形成溶液通道。在針筒出口處接上水管，以水管連成由抽水馬達驅動的循環系統。待過濾的液體置於燒杯中，由馬達從下而上流動。針筒的水管末端則接回燒杯內，持續做過濾的流動循環。(如右圖所示)



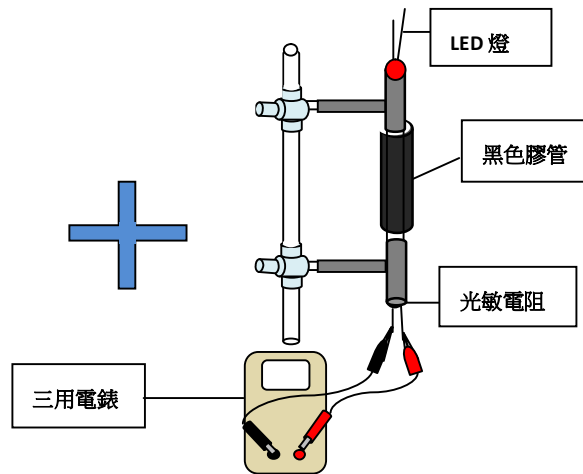
缺點：無法即時監測

自製循環系統

### <第三代> 自製循環暨檢測系統

理由：為了提升此吸附系統的實用性，希望在淨水的過程中可以即時監控水質。所以在第二代系統，加裝一個便宜的光敏電阻作為簡易的分光光度儀。(如下圖所示)

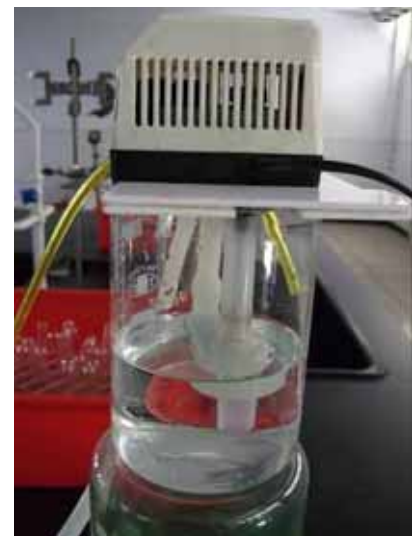
方法：利用低成本的光敏電阻，以 LED 燈(顏色由溶液顏色不同而進行互補色的調整)照射溶液，隨著測得電阻值的變化，可推知溶液不同的吸光度，進而得其濃度。因此在吸附系統的溶液回流後，接上一自製檢測裝置，如下頁圖所示，讓循環的濾液能達成即時檢測的目標。另外在待測管接上可拆式黑色膠管，避免外來光干擾電阻值，且『可拆式』方便觀察和清洗。(完整系統如下頁所示)



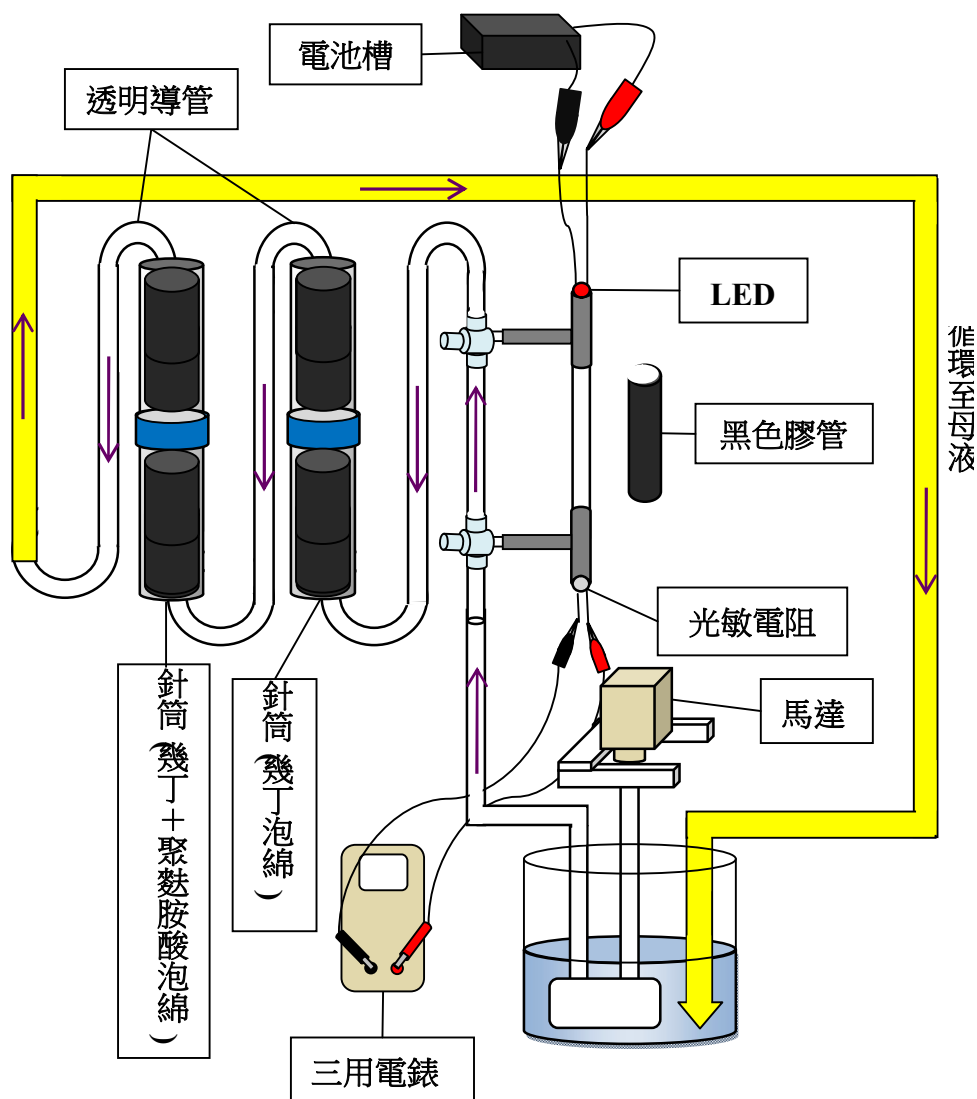
幾丁針筒



簡易光敏電阻分光光度儀



抽水馬達



重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統

(二)自製簡易分光光度儀，鉻離子  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 、銅離子  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  電阻值分析法之建立

(1)配置所需標準濃度之溶液 50mL，

$\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ ：0.1，0.15，0.25，0.5，0.75，1.0，1.5，2.0 ppm

$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ：0.1，0.15，0.25，0.5，0.75，1.0，1.5，2.0，4.0，6.0，8.0，10.0 ppm

(2)將欲求之溶液以注射針筒注入，測量光敏電阻之電阻值，記錄其結果。

(3)更換 LED 燈(分別有：紅、黃、綠、藍)，再次測其電阻值並記錄。

(4)重複(2)~(3)。

(5)找出  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 在何種波長光源下，電阻值與濃度呈現較佳線性關係且單位濃度電阻值變化量最大，即以該燈種之電阻值對濃度作圖而得到之方程式為檢量線。

(三)探討自製『重金屬離子吸附暨檢測系統』對鉻離子溶液、銅離子溶液之吸附效果

(1)取 800mL 之 2.0ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ ，倒入 1000mL 燒杯作為母液。

(2)開啟裝置，分別於 1、5、10、20、30、60、90、120、180min 分鐘取 25mL 之樣品

(3)在同時間，以 T 型控制閥截斷回流使溶液進入自製的檢測裝置，測量其電阻值。

(4)改以 800mL 之 10.0ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ，重複(1)~(3)。

(5)利用標準  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 之濃度分析法分析之。



## 伍、結果與討論

### 一、鉻的酸根離子 $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 、銅離子 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 分析法之建立

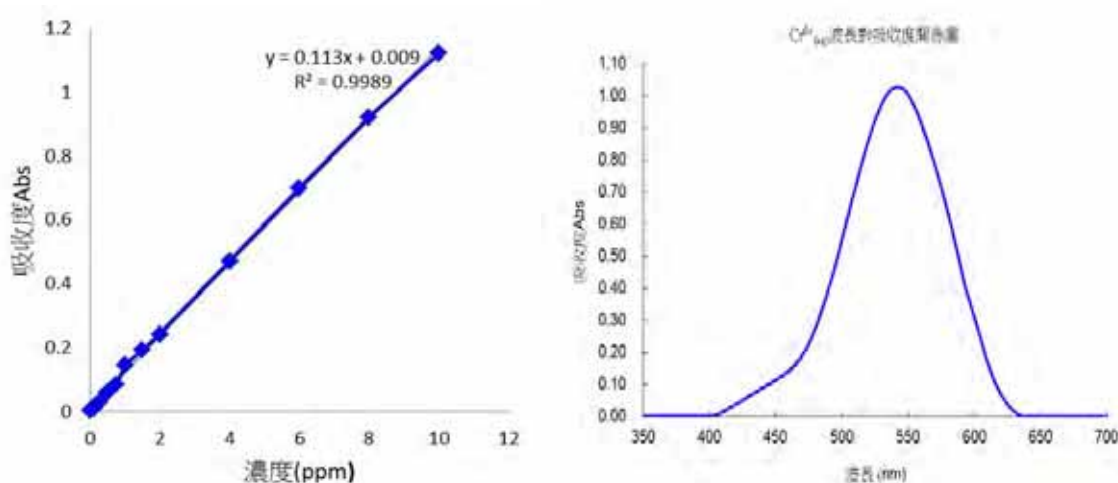


#### 1. $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$

##### [實驗結果]

表一(1)：依照標準分析法配製出的不同濃度  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  之吸光度

濃度 (ppm)	0.005	0.10	0.15	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00
吸收度 (Abs)	0.011	0.118	0.184	0.307	0.600	0.831	1.148	1.746	2.179



圖一(1)： $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  之檢量線(圖左)、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$  全譜(圖右)及檢量試樣(圖下)

##### [討論]

水中六價鉻( $\text{Cr}^{6+}$ )，在  $\text{pH}=1.0\pm 0.2$  時主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$  離子存在，並可以二苯基二胺脲 (1,5 - Diphenylcarbazide) 顯色後呈紫紅色；再以 UV-VIS 分光光度儀檢測波長 **540nm** 的吸收度，代入檢量線求得到  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  的殘留量。

(1) 利用檢量線，建立鉻離子濃度測量的標準。

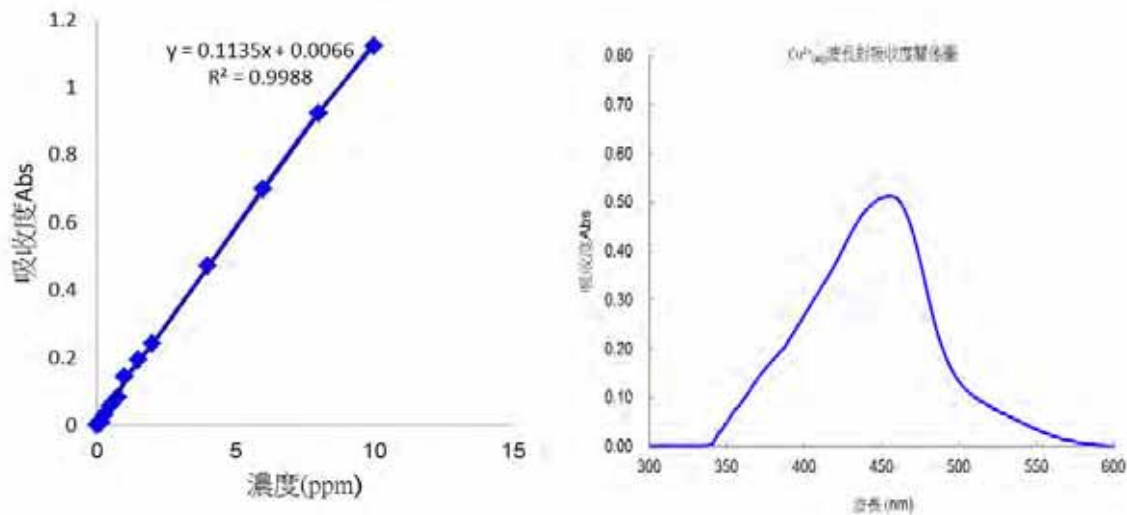
(2) 計算方法：實驗結果以鉻離子濃度**殘留率**，單位(%)來表示之。

## 2. $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$

### [實驗結果]

表一(2)：依照標準分析法配製出的不同濃度  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  之吸光度

濃度 (ppm)	0.005	0.10	0.15	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
吸收度 (Abs)	0.003	0.008	0.019	0.029	0.057	0.084	0.145	0.192	0.242	0.470	0.699	0.922	1.121



圖一(2)： $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  之檢量線(圖左)  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  全譜(圖右)及檢量試樣(圖下)

### [討論]

先以還原劑鹽酸羥胺將  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  還原形成  $\text{Cu}^{+}_{(\text{aq})}$ ，加入檸檬酸鈉控制以維持較穩定的顯色條件，加入緩衝溶液使溶液  $\text{pH}=5.7$ (為最佳顯色環境)<sup>9</sup>，最後以 2,9-二甲基-1,10-二氮菲使之顯色後呈橙色；再以 UV-VIS 分光光度儀檢測波長 460nm 的吸收度，帶入檢量線求得到  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  的殘留量。

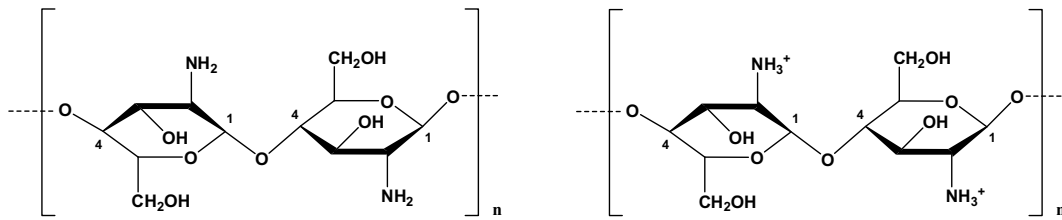
- (1) 利用檢量線，建立往後測量的標準。
- (2) 計算方法：實驗結果以殘留率，單位(%)來表示之。

## 二、幾丁聚醣膜對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

### 【幾丁聚醣膜之吸附原理】

#### 1. $\text{Cr}^{6+}$

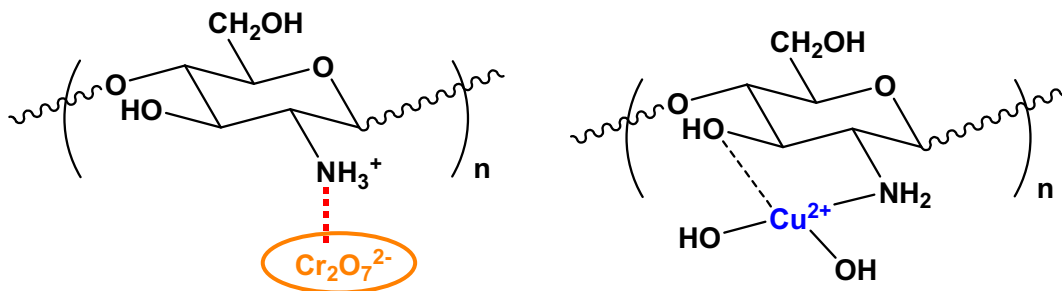
幾丁聚醣為幾丁質去乙酰化後所得之產物，含有大量胺基，胺基在酸中會質子化，故幾丁聚醣在酸中帶正電。本實驗使用之幾丁聚醣膜是由幾丁聚醣醋酸溶液製備，帶正電(如下圖二(1))， $\text{Cr}^{6+}$  在水中以二鉻酸根( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )及鉻酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )的形式存在，帶負電。因此幾丁聚醣以靜電引力吸附水中之鉻的含氧酸根陰離子<sup>11</sup>，如下圖二(2)左所示。



圖二(1)幾丁聚醣示意圖：左圖表在鹼中、右圖表在酸中

## 2. $\text{Cu}^{2+}$

幾丁聚醣吸附以螯合(chelating)的錯合機制，形成五員環吸附水中之金屬離子<sup>8</sup>，其胺基及兩個羥基抓住金屬離子，而第四個位置可能是被幾丁聚醣環上第三碳原子上的羥基或水分子所佔據，如下圖二(2)右所示。

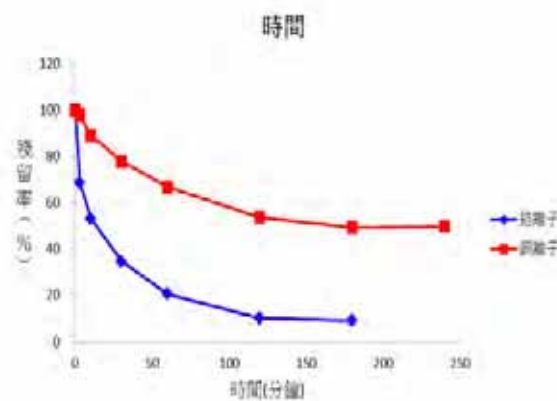


圖二(2)幾丁聚醣與鉻的酸根陰離子和銅(II)離子螯合示意圖

以下分別針對幾個變因來探討幾丁聚醣膜對  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  吸附之影響：

(一) 探討時間對  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  之吸附效果 (找出單片之最大吸附量)

[實驗結果]



圖二(一)：不同時間對  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  之吸附效果影響

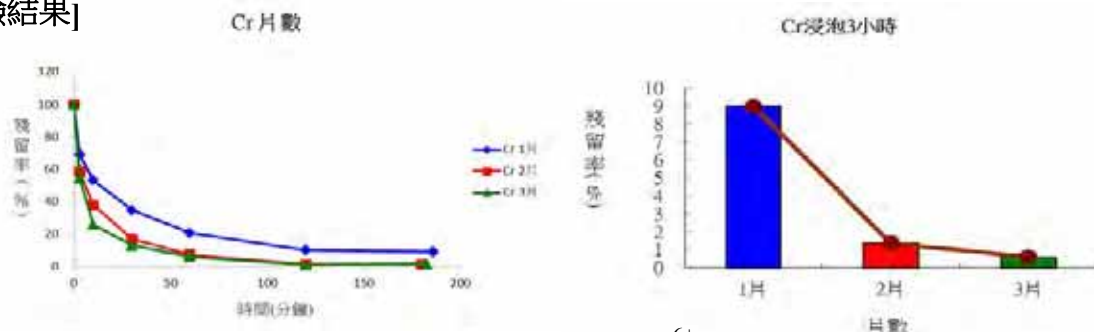
[討論]

- (1) 由上圖可知，時間越長幾丁聚醣膜對  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  或  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  的吸附率越大，相對地殘留率也隨時間而遞減。
- (2) 剛開始吸附的速率較快，後來吸附速率漸緩。主要是因為最後吸附速率等於脫附速率而達成平衡狀態。
- (3) 從圖可知在常溫下，幾丁聚醣對  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  的殘留量於 3 小時後達到最小趨近於 10%，表示在水溶液中 3 小時就達到吸附-脫附平衡；10ppm 之  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  則在 4 小時達吸附-脫附平衡，殘留率趨近 48%，由此可知，幾丁聚醣對  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果較  $\text{Cr}^{6+}$  差。(由此結果，以下實驗  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  皆至 3 小時； $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  皆至 4 小時)。

## (二) 探討片數對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

### 1. $\text{Cr}^{6+}$

#### [實驗結果]



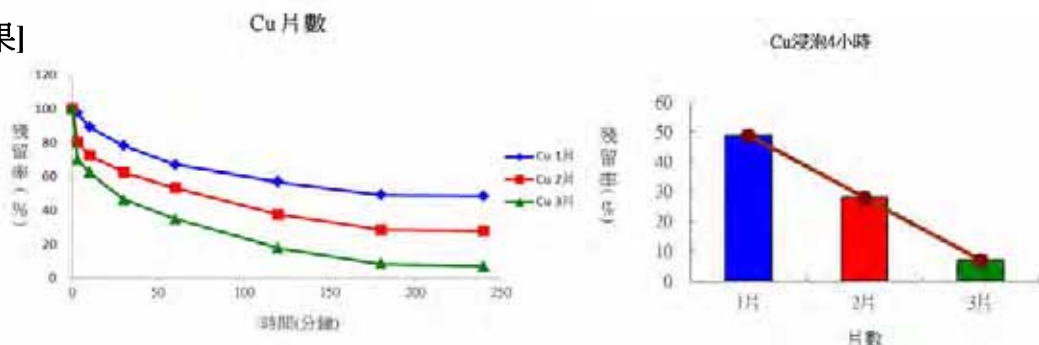
圖二(二)–(1)：不同幾丁膜的片數對  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  之吸附效果影響

#### [討論]

- (1) 幾丁聚醣膜片數越多，對  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  吸附效果越佳，殘留率也越低。
- (2) 自 1 小時後，2 片和 3 片的曲線幾乎重疊，且 2 小時之後兩者的殘留率皆趨近 0%，可知 2 片(約 0.4g)已達到相當程度的吸附效果。
- (3) 2ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ ，一片膜前 10 分鐘內平均速率約 0.1ppm/min，二片 0.125 ppm/min，三片 0.15 ppm/min

### 2. $\text{Cu}^{2+}$

#### [實驗結果]



圖二(二)–(2)：不同幾丁膜的片數對  $\text{Cu}^{2+}$  之吸附效果影響

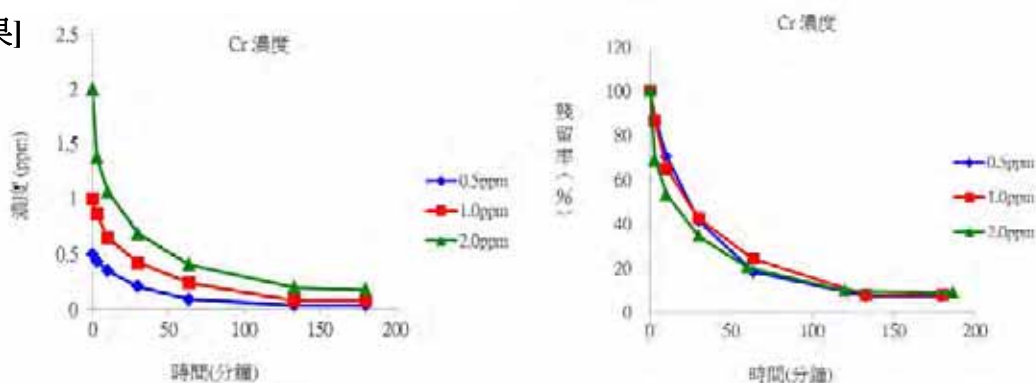
#### [討論]

- (1) 由圖可知，幾丁聚醣膜數越多，吸附量和片數成正比。
- (2) 片數越多吸附量越大。吸附至三片膜時，殘留率約為 7.13% 較  $\text{Cr}^{6+}$  差。

## (三) 探討濃度對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

### 1. $\text{Cr}^{6+}$

#### [實驗結果]



圖二(三)–(1)：不同濃度  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  對吸附效果影響，左圖殘留量；右圖殘留率

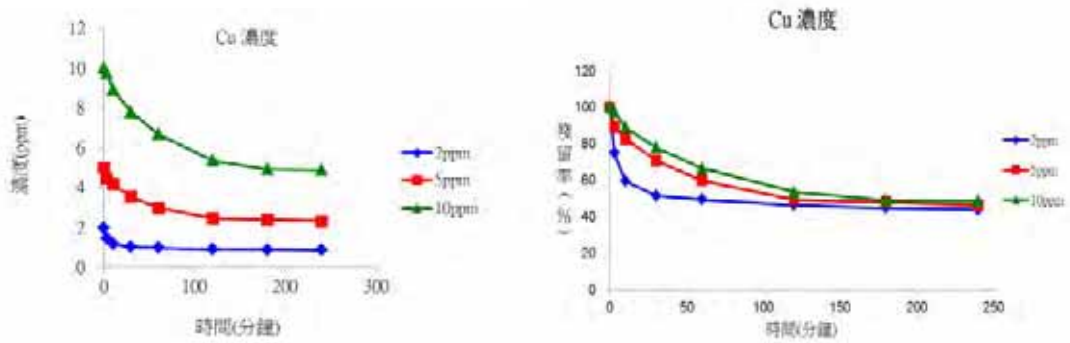
### [討論]

(1)濃度越高的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  中，一片幾丁聚醣膜所吸附的  $\text{Cr}^{6+}$  量越大；且濃度越大，剛開始的平均吸附速率就越快(2ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ ，前 10 分鐘內平均速率約 0.1ppm/min，1ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  0.035 ppm/min，0.5ppm 的  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  0.015 ppm/min)。

(2)濃度越低，吸附效果越好，殘留量越低，但其實三者最後的殘留率皆差不多為 10%。

## 2. $\text{Cu}^{2+}$

### [實驗結果]



圖二(三)–(2)：不同濃度  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  對吸附效果影響，左圖殘留量；右圖殘留率

### [討論]

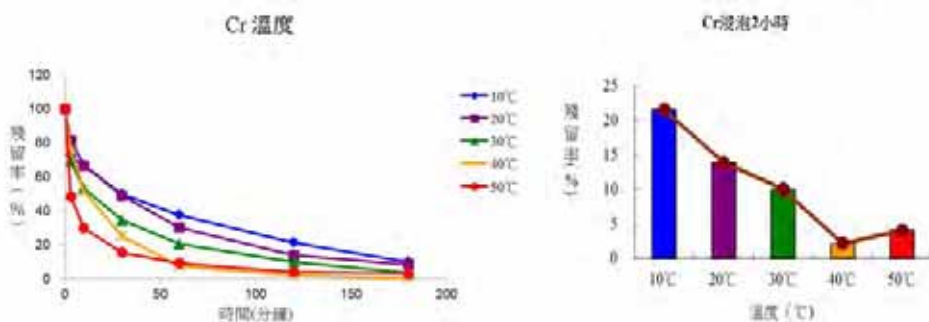
(1)濃度越高的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  中，一片幾丁膜所吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  量越大；且濃度越大，剛開始的平均吸附速率就越快(10ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ，前 10 分鐘內平均速率約 0.1ppm/min，5ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  0.086 ppm/min，2ppm 的  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  0.080 ppm/min)。

(2)幾丁膜對不同濃度銅  $\text{Cu}^{2+}$  也和鉻離子溶液相似。濃度越低，吸附效果越好，殘留量越低，但其實三者最後的殘留率皆差不多為 48%。

## (四)探討溫度對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

### 1. $\text{Cr}^{6+}$

### [實驗結果]



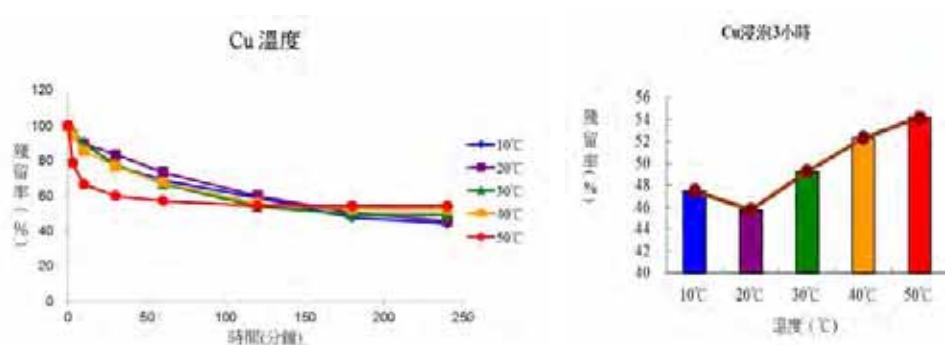
圖二(四)–(1)：不同溫度對鉻  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  之吸附效果影響

### [討論]

由圖可發現，40°C 和 50°C 的殘留率曲線在 1 小時的點時交叉，由於吸附為放熱反應，雖然溫度升高能提高其吸附速率，但平衡常數  $K$  值變小，所以達平衡時低溫的吸附量反倒較多。因此當 10、20 和 30°C 經過更長時間吸附之後達到平衡時，其吸附量將是 10°C > 20°C > 30°C > 40°C > 50°C，但若考慮到總吸附量和吸附速率兩個因素要同時兼顧，則會以 30°C 為最佳的實驗條件。

## 2. Cu<sup>2+</sup>

### [實驗結果]



圖二(四)–(2)：不同溫度對 Cu<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>之吸附效果影響

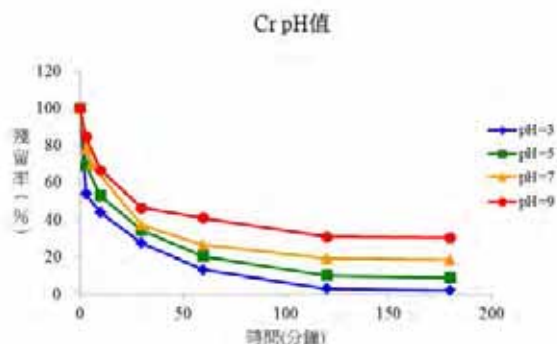
### [討論]

由圖可發現，50°C 雖然剛開始的吸附速率較快，但到平衡時吸附量卻最低。因吸附為放熱反應，雖然溫度升高能提高其吸附速率，但達平衡時低溫狀況下之吸附量反而較高。若考慮總吸附量和吸附速率要同時兼顧，則會以 30°C 為最佳的實驗條件。

## (五) 探討 pH 值對 Cr<sup>6+</sup>、Cu<sup>2+</sup>之吸附效果

### 1. Cr<sup>6+</sup>

#### [實驗結果]



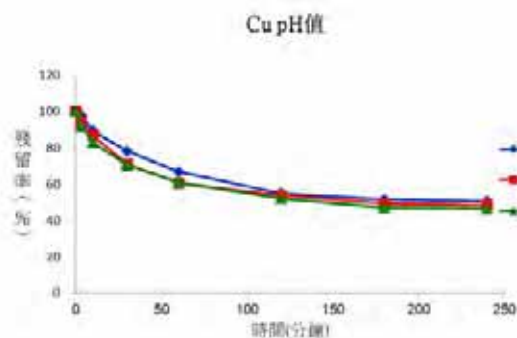
圖二(五)–(1)：不同 pH 值對 Cr<sup>6+</sup><sub>(aq)</sub>之吸附效果影響

### [討論]

由圖可知，pH 值越低吸附效果愈佳，因為在越酸環性下，幾丁聚醣的胺基質子化的程度會越高，能吸附較多鉻的含氧酸根，但是過酸會使幾丁聚醣膜溶解，故 pH=1 無數據。

## 2. Cu<sup>2+</sup>

### [實驗結果]



圖二(五)–(2)：不同 pH 值對銅 Cu<sup>2+</sup>之吸附效果影響

### [討論]

不論 pH=3、pH=5、pH=7 的殘留率皆約 48%，因為胺基是以螯合的錯合機制吸附銅  $\text{Cu}^{2+}$ ，所以 pH 值影響不大，但又以 pH=7 的效果稍好，因為胺基質子化程度越低才能有較多的官能基來螯合(註：鹼性環境下會有  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉澱所以不探討)。

表二：幾丁聚醣膜實驗整理

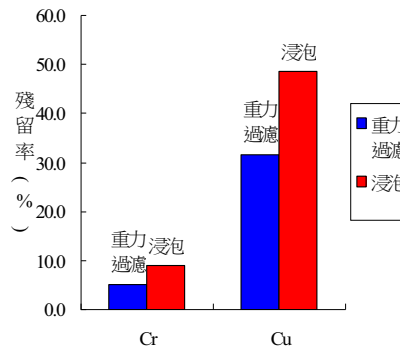
重金屬種類 \ 條件	時間 (hrs)	片數 (片)	濃度 (殘留率%)	溫度 (°C)	pH 值
$\text{Cr}^{6+}$ 最佳條件	3	2	約 10%	30	3
$\text{Cu}^{2+}$ 最佳條件	4	3	約 48%	30	7

### 三、幾丁聚醣之吸附應用

#### (一)探討「重力過濾法」對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

[理由]有鑑於浸泡法雖效果好但費時的缺點，嘗試以幾丁聚醣膜過濾溶液，以增加吸附重金屬離子的效率。

#### [實驗結果]



圖三(一)：重力過濾法和浸泡法對  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

### [討論]

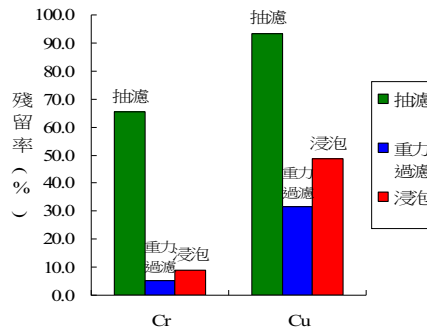
(1)優點：經過一次重力過濾比起浸泡法達平衡時的吸附效果要好。主要是因為溶液少量分次與膜接觸增加吸附效果。

(2)缺點：若要達到很好的吸附效果仍需長時間。

#### (二)探討「抽濾法」對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

[理由]以重力自然過濾的方式，吸附效率仍不佳，因此我們改以外力抽濾的方式進行。

#### [實驗結果]



圖三(二)：抽濾法、重力過濾法和浸泡法對  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

### [討論]

(1)優點：溶液通過速率大為提升。

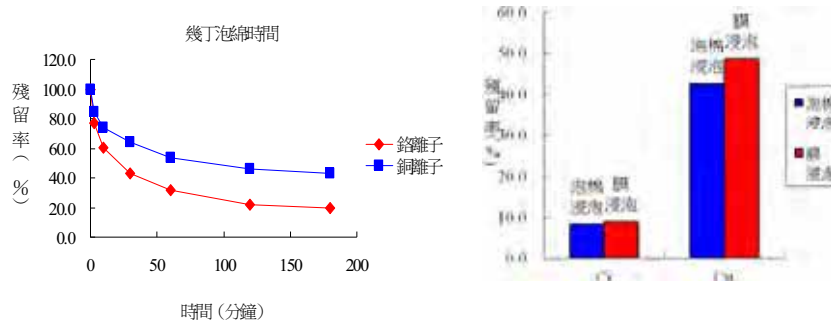
(2)缺點：由於抽濾力道很強，抽一片即破，又由於流速快，離子來不及大量吸附於膜上細小的孔洞，造成銅、鉻離子吸附效果不好。而抽 3 片時，因膜過厚完全抽不過去。

### (三)探討「幾丁聚醣泡綿針筒法」對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

[理由]重力過濾法、抽濾法在吸附效果上都表現不佳，可行性不高。為了有效發揮吸附能力，試著另尋其他材料結合吸附劑。發現將幾丁聚醣黏附在多孔性泡綿（黏附的幾丁聚醣約 0.4g，相當於 2 片膜）上，效果極佳，因此下面改良實驗皆以此方式進行。

#### 1.利用浸泡法探討時間對「幾丁聚醣泡綿針筒法」之吸附效果影響

##### [實驗結果]

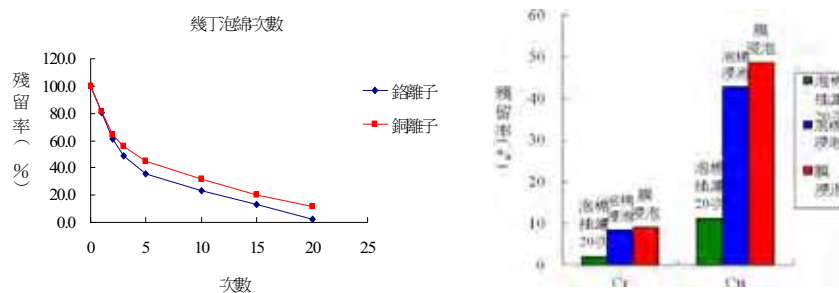


圖三(三)－(1)：時間對「幾丁聚醣泡綿針筒法」對  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  之吸附效果

[討論]時間越長，殘留率越低。達平衡時， $\text{Cr}^{6+}$  殘留率 8.35%； $\text{Cu}^{2+}$  殘留率 42.70%。

#### 2.探討抽濾次數對「幾丁聚醣泡綿針筒法」之吸附效果影響

##### [實驗結果]



圖三(三)－(2)：抽濾次數對「幾丁聚醣多孔性泡綿針筒法」吸附  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  之效果

[討論]抽濾次數越多，殘留率越低。抽濾 20 次， $\text{Cr}^{6+}$  殘留率 2.08%； $\text{Cu}^{2+}$  殘留率 11.23%。

#### 3.探討濃度對「幾丁聚醣泡綿針筒法」之吸附效果影響

##### [實驗結果]

表三(三)－(3)：濃度對「幾丁聚醣泡綿針筒法」之吸附效果(註：抽濾 20 次)

金屬離子種類	鉻離子溶液			銅離子溶液		
	原濃度(ppm)	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
殘留率(%)	0.43	1.11	2.08	9.49	10.92	11.23

\* 濃度愈低，殘留率越低。且三者最終殘留率都極低。

##### [討論]

- (1)優點：與膜浸泡法比較，泡綿與溶液的接觸面積較大，所以吸附量大幅提升。泡綿浸泡法仍然耗時；改以抽濾的方式，不但效率高，且溶液重覆接觸大面積幾丁聚醣，吸附效果極佳。
- (2)缺點：濃度越高，所需抽濾次數越多，費力不便。



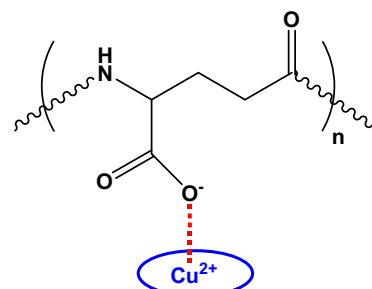
表三：幾丁聚醣應用研究整理

重金屬種類 \ 條件	重力過濾法	幾丁膜抽濾法	幾丁泡綿浸泡法	幾丁泡綿抽濾法
Cr <sup>6+</sup> 殘留率 (%)	6.73	96.21	8.35	2.08
Cu <sup>2+</sup> 殘留率 (%)	32.08	65.30	42.70	11.23

#### 四、新型幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料對 Cr<sup>6+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 之吸附

##### 【 $\gamma$ -PGA 之吸附機制】

$\gamma$ -PGA 對二及三價的金屬陽離子有不錯的螯合效果，可吸附金屬陽離子。由於  $\gamma$ -PGA 本身帶負電，因此可與正電之重金屬離子間產生靜電力之吸附；而  $\gamma$ -PGA 本身又具有配位基可和重金屬形成螯合。在此二種效應加成下， $\gamma$ -PGA 可提高 Cu<sup>2+</sup> 之吸附效果。(如右圖)



##### \* 探討 $\gamma$ -PGA 膜對鉻離子、銅離子之吸附效果

##### 【實驗結果】

$\gamma$ -PGA 的親水性使重金屬溶液產生混濁物，故實驗結果發現浸泡之後的重金屬溶液之吸光度甚至大於尚未浸泡  $\gamma$ -PGA 膜之重金屬溶液。

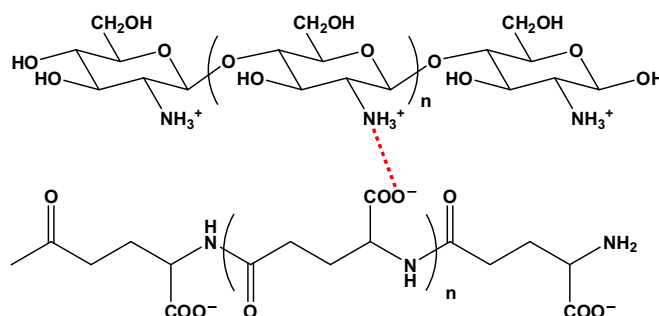
##### 【討論】

我們放棄單純使用  $\gamma$ -PGA 來進行重金屬離子吸附的想法。嘗試將幾丁聚醣醋酸溶液和  $\gamma$ -PGA 溶液混合會產生一種新的複合材料，且此種複合材料不但不溶於水，還能大部分保留幾丁聚醣和  $\gamma$ -PGA 吸附重金屬的特性，故有關  $\gamma$ -PGA 之相關研究均以此複合材料來研究。

#### 【新型幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料】

##### 【形成機制】

幾丁聚醣在酸中帶正電， $\gamma$ -PGA 在水中帶負電。我們參考文獻<sup>6</sup>推測，將幾丁聚醣醋酸溶液和  $\gamma$ -PGA 溶液混合時所產生的複合材料為幾丁聚醣和  $\gamma$ -PGA 以靜電吸引力正負電荷離子鍵相吸而成。



#### 新型幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料結構

## [吸附原理]

### 1. $\text{Cr}^{6+}$

複合材料保留幾丁聚醣吸附陰離子的特性，但由於部分質子化的胺基和  $\gamma$ -PGA 以靜電吸引力相吸，故整體而言，複合材料吸附  $\text{Cr}^{6+}$  (含氧酸根) 的能力較幾丁聚醣差。

### 2. $\text{Cu}^{2+}$

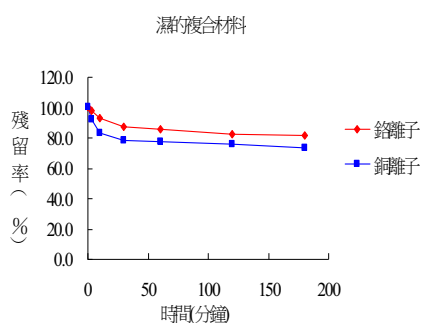
複合材料保留  $\gamma$ -PGA 以螯合及靜電吸引力吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的特性，相較幾丁聚醣只能以螯合機制吸附銅離子，複合材料吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的能力明顯優於幾丁聚醣。

以下我們分成三種不同形式的複合材料來進行其對重金屬離子的吸附研究：

## (一) 探討濕式複合材料對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

[理由] 將直接混合而成的球狀白色複合材料，進行吸附探討。

### [實驗結果]



圖四(一)：濕式幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料對  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  之吸附效果

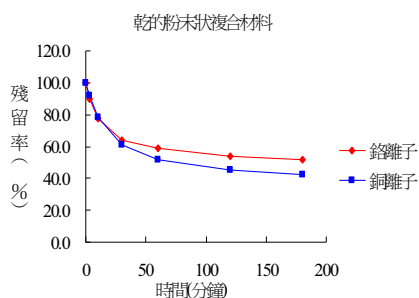
### [討論]

時間越長，殘留量越低。 $\text{Cr}^{6+}$  在小時殘留率接近 80%；銅  $\text{Cu}^{2+}$  在 3 小時殘留率接近 60%。目前吸附效果明顯不甚理想，因為濕的複合材料表面積小，與重金屬離子接觸面積較小，吸附量較少。

## (二) 探討乾式粉末狀複合材料對 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

[理由] 為了提高複合材料的表面積，我們將其烘乾磨成粉，希望增加吸附效果。

### [實驗結果]



圖四(二)：乾式粉末狀幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料對  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  之吸附效果

### [討論]

- (1)優點：由於粉末狀的複合材料和重金屬離子的接觸面積較大，故吸附效果較佳。
- (2)缺點：粉末狀複合材料只能少量製作，成本較高。

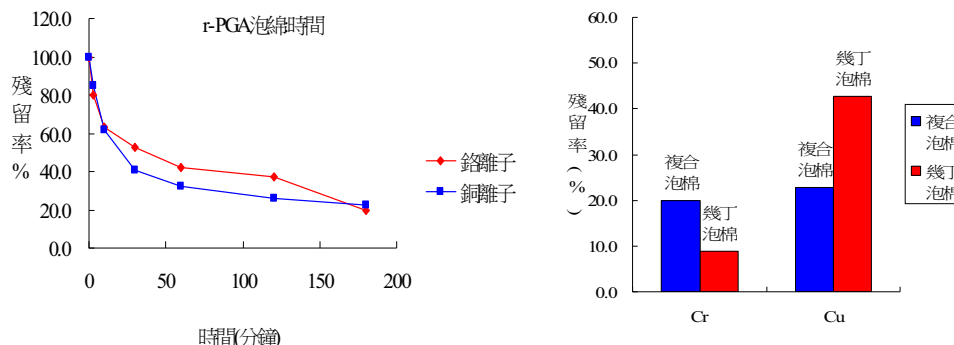
(三)探討「幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料泡綿針筒法」對  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

[理由]尋找最節省成本且能提高接觸面積的方法。

我們採取與幾丁聚醣相同的研究，使複合材料黏附在多孔性泡綿上，進行吸附探討。

1.探討時間對「幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料綿針筒法」之吸附效果影響

[實驗結果]



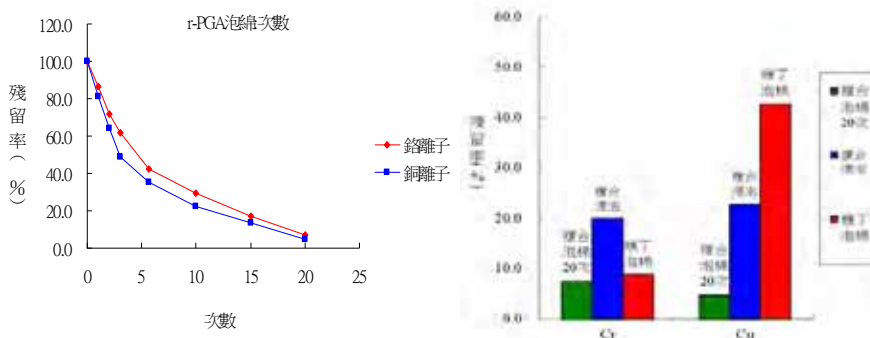
圖四(三)–(1)：時間對幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料對  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

[討論]時間越長，殘留率越低。達平衡時， $\text{Cr}^{6+}$ 殘留率 20.0%比幾丁聚醣泡綿(8.35%)差，

$\text{Cu}^{2+}$ 殘留率 22.8%比幾丁聚醣泡綿(42.70%)佳。

2.探討次數對「幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 混合物泡綿針筒法」之吸附效果影響

[實驗結果]



圖四(三)–(2)：抽濾次數對幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 複合材料泡綿針筒法對  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 之吸附效果

[討論]抽濾至 20 次時，鉻離子吸附至殘留率 7.05%，銅離子 4.80%。

3.探討濃度對「幾丁聚醣- $\gamma$ -PGA 混合物泡綿針筒法」之吸附效果影響

[實驗結果]

表四(三)–(3)：濃度對「幾丁聚醣泡綿針筒法」之吸附效果(註：抽濾 20 次)

金屬離子種類	鉻離子溶液			銅離子溶液		
	原濃度(ppm)	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
殘留率(%)	0.31	3.10	7.05	0.05	1.25	4.80

\* 濃度愈低，殘留率越低。且三者最終殘留率都極低。

[討論]

(1)優點：泡綿與溶液的接觸面積較大，所以其吸附效果比濕的或乾的複合材料好。以泡綿加抽濾的方式，不但效率高，且溶液重覆接觸大面積幾丁聚醣，吸附效果極佳。

此外，複合材料吸附銅  $\text{Cu}^{2+}$ 效果較幾丁聚醣佳

(2)缺點：濃度越高，所需抽濾次數越多，費力不便。

表四：複合材料應用研究整理

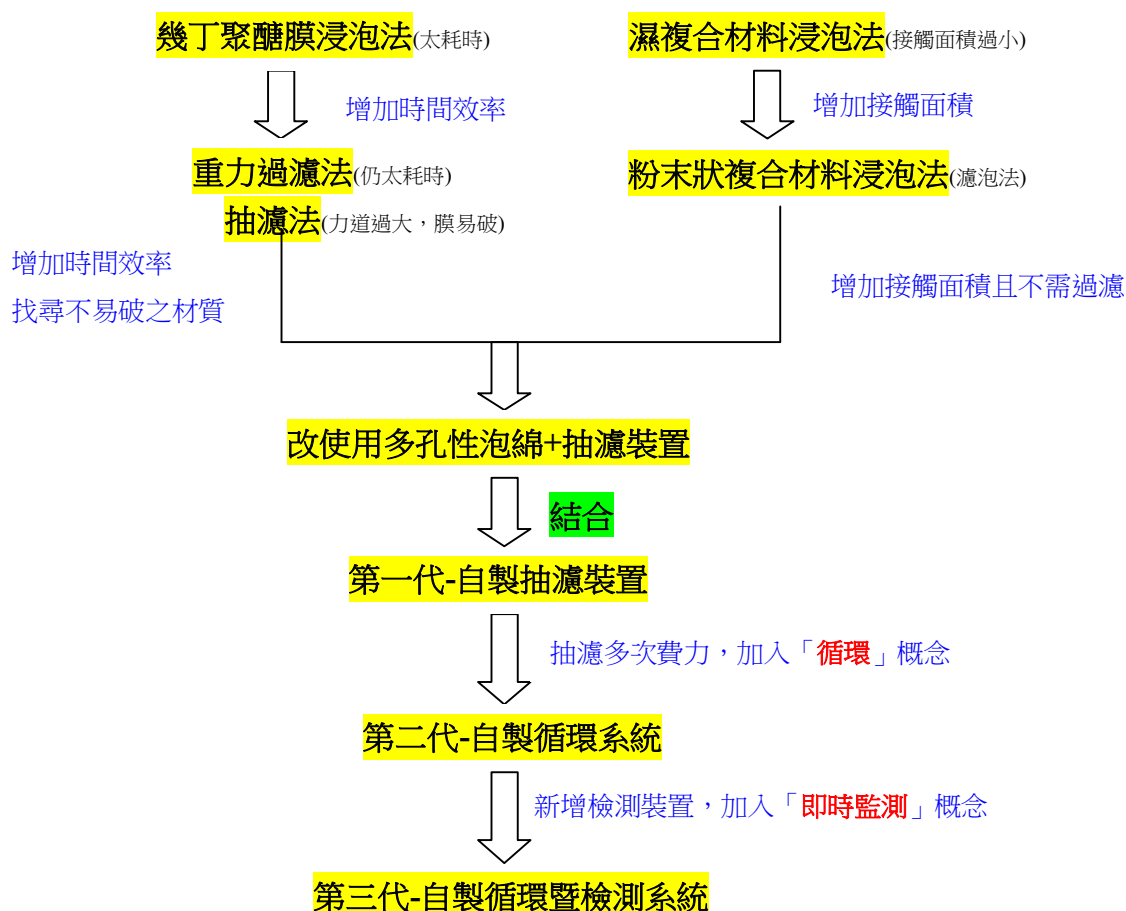
重金屬種類 \ 條件	濕式	乾式粉末狀	複合材料 泡綿浸泡法	複合材料 泡綿抽濾法
Cr <sup>6+</sup> 殘留率 (%)	83.24	58.49	20.00	<b>7.05</b>
Cu <sup>2+</sup> 殘留率 (%)	78.60	47.51	22.80	<b>4.80</b>

註：幾丁聚醣吸附 Cr<sup>6+</sup> 效果較佳；γ-PGA 為多價陰離子聚合物，吸附 Cu<sup>2+</sup> 效果較好。  
研製的幾丁聚醣-γ-PGA 複合材料，兼具這兩種吸附劑之吸附特性。

## 五、自行設計一套簡易有效的「重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統」

### (一)設計製作重金屬離子吸附暨檢測系統

#### [系統演進過程]



#### [討論]

##### 1.<第一代>自製簡易抽濾裝置

###### 【系統優點】

- (1)改善應用實驗中抽濾法常使膜易破掉之缺點，並保有抽濾法中使溶液快速通過之優點。
- (2)使用多孔性泡綿能讓吸附劑的接觸面積變大，提升其吸附效果。

## 2.<第二代>自製循環系統

### 【理由】

第一代的抽濾裝置重複多次後吸附效果極佳，但重複的步驟，相當繁瑣。因此加入循環的概念。系統結合幾丁聚醣及複合材料的多孔性泡綿針筒，抽水馬達，待測溶液流經幾丁聚醣針筒及複合材料針筒，反覆循環針對離子進行吸附。

### 【系統優點】

- (1)製成循環系統，省時又省力，並且兼顧第一代的吸附效果。
- (2)自製可拆解式多孔性泡綿，方便替換，不造成多餘的資源浪費，切合環保、節約資源。

## 3.<第三代>自製循環暨檢測系統

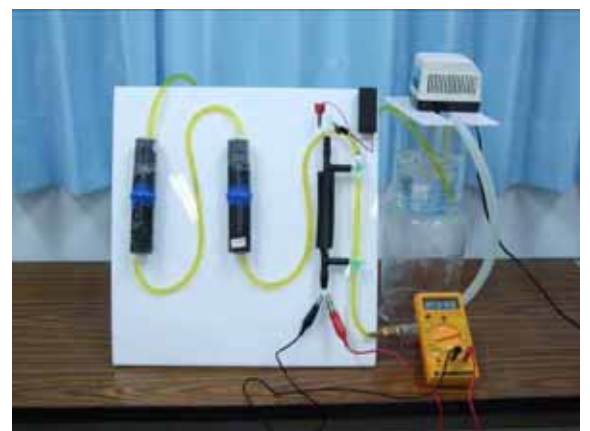
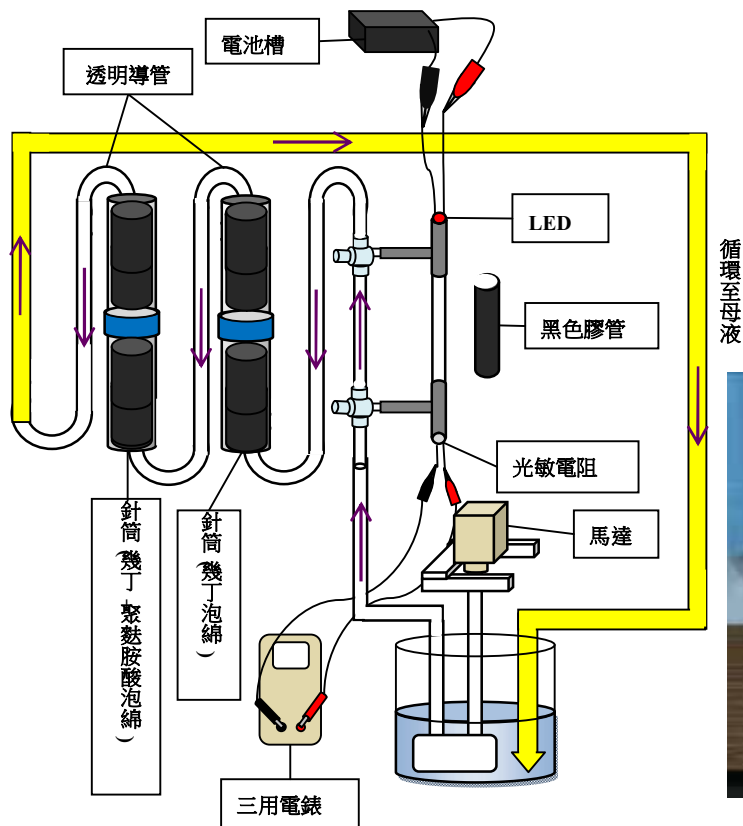
【理由】為提升此吸附系統的實用性，希望在淨水過程中可以即時監控水質。所以在第二代系統，加裝一個便宜的光敏電阻作為簡易的分光光度儀。

### 【簡易分光光度儀之介紹】

當水中離子濃度越高時，重金屬離子吸收的光就越多，透過的光線強度就越低，經由光敏電阻所呈現的電阻值就越大，且此電阻值和離子濃度成正比趨勢。

### 【系統優點】

- (1)即時監測，能使立即瞭解當時水中離子濃度，進一步可減少系統運轉時間，節省能源。
- (2)本系統使用的材料都是便宜且容易取得的元件，整套系統成本低廉，可廣為推廣。



自製結合幾丁聚醣及聚麩胺酸之重金屬離子吸附暨檢測系統

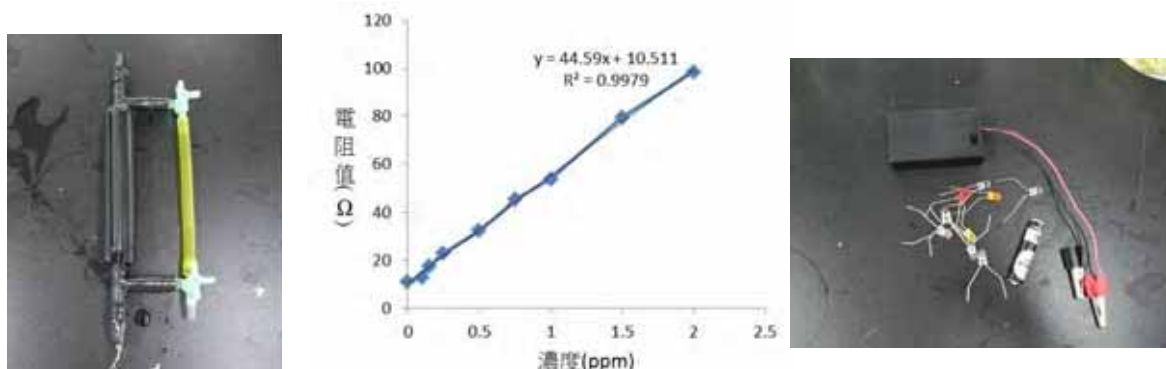
## (二)自製簡易分光光度儀， $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 電阻值分析法之建立

### 1. $\text{Cr}^{6+}$

#### [實驗結果]

表五(二)-(1)：利用簡易分光光度儀(藍)，在不同濃度時所測得之電阻值

濃度 (mg/L)	0.00	0.10	0.15	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00
電阻值 ( $\Omega$ )	10.92	12.83	17.56	23.01	32.37	44.98	53.64	79.5	98.48



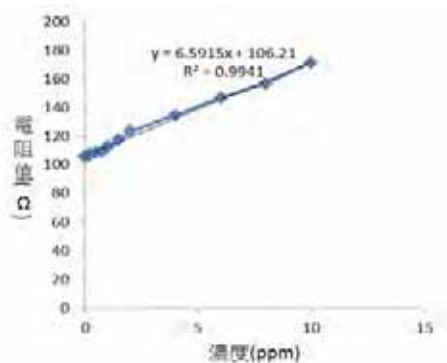
圖五(二)-(1)： $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 之檢量線

### 2. $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$

#### [實驗結果]

表五(二)-(2)：利用簡易分光光度儀(黃)，在不同濃度時所測得之電阻值

濃度 (mg/L)	0.00	0.10	0.15	0.25	0.50	0.75	1.0	1.50	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
電阻值 ( $\Omega$ )	105.6	106.2	106.7	107.2	108.5	109.1	112.6	117.3	123.4	134.5	147	156.8	171.6



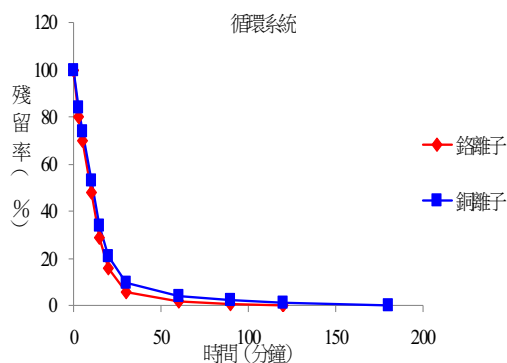
圖五(二)-(2)： $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 之檢量線

#### [討論]

比較不同顏色之 LED 燈，採用的光源為電阻值與濃度呈現較佳線性關係且單位濃度電阻值變化量最大者，其  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  為藍光； $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  為黃光。決定檢量線光源後，將測得電阻值代入檢量線，可知溶液濃度。

## (三)探討自製『重金屬離子吸附暨檢測系統』對 $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 之吸附效果

## [實驗結果]



圖五(三)：探討重金屬離子吸附暨檢測系統對  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 之吸附效果

## [討論]

幾丁聚醣主要吸附  $\text{Cr}^{6+}$ 而複合材料主要吸附  $\text{Cu}^{2+}$ ，故整體系統不論吸附  $\text{Cr}^{6+}$ 或  $\text{Cu}^{2+}$ 效果俱佳。而且循環系統兼具浸泡法和抽濾法之優點， $\text{Cr}^{6+}$ 吸附 2 小時殘留率約為 0.046%， $\text{Cu}^{2+}$ 吸附 3 小時殘留率 0.074%。

此系統偵測極限：0.01ppm，準確度：0.0343，精密度： $\pm 0.030\text{ppm}$

## 陸、結論

### 一、幾丁聚醣膜基礎實驗：

幾丁聚醣以靜電引力吸附水中之  $\text{Cr}^{6+}$ ，在  $30^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=3$  時， $(-\text{NH}_3^+)$ 帶正電，為最佳吸附條件；幾丁聚醣的胺基  $\text{NH}_2$  及羥基與  $\text{Cu}^{2+}$ 螯合，在  $30^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=7$  時吸附最佳。

### 二、幾丁聚醣應用研究：

改良幾丁聚醣吸附重金屬離子的膜式，發現運用多孔材料增加吸附表面積，比傳統膜浸泡法好。加上自製抽濾裝置，使吸附效果與效率達到最好。

### 三、複合材料應用研究：

幾丁聚醣吸附  $\text{Cr}^{6+}$ 效果較佳； $\gamma\text{-PGA}$  為多價陰離子聚合物，吸附  $\text{Cu}^{2+}$ 效果較好。研製的幾丁聚醣- $\gamma\text{-PGA}$  複合材料，兼具這兩種吸附劑之吸附特性。經過乾濕複合材料研究，發現以複合材料泡綿抽濾法為最佳吸附方法。

### 四、自行研發重金屬離子吸附暨的自動循環系統：

- 1.綜合幾丁聚醣與複合材料的吸附研究與改良，加上 LED 燈與光敏電阻的檢測裝置，利用電阻值與濃度的變化，研發一簡易的『重金屬離子吸附暨檢測的自動循環系統』。
- 2.系統對 2.0ppm 之  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$ 循環 2 小時殘留率為 0.046%，10.0ppm 之  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 循環 3 小時殘留率為 0.074%。
- 3.本研究利用新型的幾丁聚醣- $\gamma\text{-PGA}$  複合材料，並製作出「高效率、成本低、即時監測」的『重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統』，確實達成本研究吸附重金屬離子的目標。(此系統偵測極限：0.01ppm，準確度：0.0343，精密度： $\pm 0.030\text{ppm}$ 。

### 五、總結：

本研究充分瞭解以天然易分解的幾丁聚醣和  $\gamma\text{-PGA}$  作為吸附劑對鉻、銅離子等重金屬吸附之效果，自行設計一組「重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統」。相信若將此研究規模擴大運用至污水處理場，將能更有效率且廣泛應用於水質中重金屬離子的淨化。

## 柒、參考資料

1. 行政院環境保護署(民 88 年)。放流水處理技術檢討-放流水標準平均值管制(計畫編號：EPA-88-U1G1-03-012)。
2. 李宜娟, (民 92 年), 以職場勞工與動物實驗課程探討鉻(VI/III)暴露下尿中鉻之排除情形與動力學。國立成功大學環境醫學研究所碩士論文,
3. 林資隆, (民 97 年),  $\gamma$ -PGA 高分子水膠的化工製程與開發應用, 國立雲林科技大學化學工程與材料工程所碩士論文。
4. 張貴錢, (民 92 年), 利用奈米零價鐵粉處理受鉻污染水體之研究, 元智大學化學工程學系碩士論文。
5. 陳秋炳主編,高二基礎化學(二). 台南市：翰林出版事業股份有限公司出版, (民 100 年).
6. Hsieh, C., Tsai, S., Wang, D., Chang, Y., Hsieh, H., (2005), "Preparation of  $\gamma$ -PGA/chitosan composite tissue engineering matrices.", *Biomaterials.*, 26, P.5617
7. Karayannis, M.I.; Samios, D.N. and Gousetis, C.H.P., (1977), *Analytica Chimica Acta*, 93, P.275.
8. Muzzarelli, R. A. A., Rocchetti, R., (1985), "Determination of the degree of acetylation of chitosans by first derivative ultraviolet spectrophotometry.", *Carbohydrate Polymer.*, 5, P.461.
9. Ogawa, Y., Yamaguchi, F., Yuasa, K., Tahara., Y., (1997) , "Efficient production of  $\gamma$ -polyglutamic acid by *Bacillus subtilis* (natto) in jar fermenters", *Biosci. Biotech. Biochem.*, 61, P.1684.
10. Poulıcek, M., Voss-Foucart, M. F., Jenuianx, C., (1986), Chitinoprotein Complexes and Mineralization in Mollusk Skeletal Structures, In Chitin and Chitosan, Proceedings of the Third International Conference on Chitin and Chitosan, New York, USA., 7.
11. Udaybaskar, P., Lyengar, L., Rao, A. V. S., (1990), "Hexavalent chromium interaction with chitosan.", *J. Appl. Ploym. Sci.*, 39, P.739.



## 【評語】 040206

本作品利用幾丁質及聚麩胺酸複合材料進行重金屬離子吸附，幾丁質吸附研究已有許多報導，而本作品較特別的部分是引入聚麩胺酸形成複合材料，可以加強銅離子吸附，另一特點是設計循環吸附裝置及利用光敏電阻即時測量離子濃度。